



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département des Sciences de la Matière

# MÉMOIRE DE MASTER

Sciences de la Matière  
Chimie  
Chimie des matériaux

---

Présenté et soutenu par :  
**SOUICI MERIEM**  
**MOULATI DOUNIA**

Le : 27/06/2022

## Etude morphologique et structurale des céramiques de type KNN

---

Jury :

*M<sup>r</sup>. Omari Mahmoud*

*Pr* Université de Biskra

*Présidente*

*M<sup>r</sup>. Abdelhek Meklid*

*M.C.A* Université de Biskra

*Rapporteur*

*M<sup>me</sup>. Ouakkaf Amira*

*M.C.A* Université de Biskra

*Examinatrice*

Année universitaire : 2021-2022



## Remerciements

*On remercie Allah le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.*

*Nous exprimons nos profondes gratitudee a nos parent pour leurs encouragements, leur soutien et pour les sacrifices qu'ils ont endure.*

*Tout d'abord , ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de Mr. **ABDELHEK MEKLID** on le remercie pour la quality de son encadrement exceptionnel , pour sa patience , sa rigueur et sa disponibilité durant notre preparation de ce mémoire . Nous remercie vivement Monsieur **M. OMARI**, Professeur à l'Université de Biskra, pour l'honneur qu'il fait de présider le jury de ma soutenance.*

*Mes remerciements s'adressent également à **Mme A.Ouakkaf**, Maître de Conférences à l'Université de Biskra. Nous somme très honorée qu'il ait accepté d'examiner Ce travail et de participer au jury.*

*Nos remerciement s'adresse à **AHLEM KSOURI** pour son aide pratique et son soutien moral et ses encouragements. Je remercie aussi touts les membres de ma famille et belle famille qui mon soutenu tout au long de mes études et ont supporte mes caprices de colère.*



*Moulati Dounia*

*Souici Meriem*

# Dédicaces

*Je dédie cet travail*

*A ma maman **Khelif.F** qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'études.*

*Qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.*

*A toi mon grand-père **Khelif El Machri**, ceci est ma profonde gratitude pour ton éternel amour, que ce rapport soit*

*Le meilleur cadeau que je puisse t'offrir.*

*A ma famille **MOULATI et KHLIEF**, mes proches et à ceux qui me donnent de l'amour et de la vivacité.*

*Ils m'ont chaleureusement supporté et encouragé tout au long de mon parcours.  
A tous mes amis qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de succès.*

*A tous ceux que j'aime.*

**Dounia**

# Dédicaces

*A ma très chère mère **Fatiha trad***

*Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier*

*comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me*

*guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.*

*A mon très cher père **Lakhdar Souici***

*Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager.*

*Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.*

*A mes très chers frères et mes belles sœurs*

*Puisse Dieu vous donne santé, bonheur, courage et surtout réussite*

*A mes grands-mères **Fatima Zahra Souici**, Que Dieu leur  
donne une longue et joyeuse vie.*

*A toute ma famille,*

*A tous mes autres ami(e)s,*

*A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.*

***Meriem***

## ملخص

يعتمد الهدف الرئيسي لهذا العمل على التوليف والتوصيف الهيكلي والمر فولوجي لمادة خزفية جديدة من نوع KNN وهيكل البروفسكاتي ABO<sub>3</sub>. سلسلة من التركيبات بالصيغة العامة (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>(Nb<sub>0.85</sub>Zn<sub>0.1</sub>Sb<sub>0.05</sub>) حيث  $x = 0\% \text{ و } 2\%$ . تم تحضير العينات المختارة لهذه الدراسة بطريقة تركيب الحالة الصلبة. تم تطبيق معالجة حرارية على هذه التركيبات بدرجات حرارة مختلف 1050 م°، 1080 م°، 1120 م°، 1150 م° على التوالي من أجل تحسين درجة حرارة التلبيد حيث تكون كثافة العينات قصوى. وبذلك يكون المنتج ذو صفات فيزيائية عالية مكنتنا هذه الدراسة من تحديد عدد معين من النتائج: درجة حرارة التلبيد المثلى و هي 1120 م° (أقصى كثافة 7.01 جم / سم<sup>3</sup>). تم استخدام تقنيات توصيف مختلفة مثل: الفحص المجهرى الإلكتروني الماسح (SEM) لدراسة الشكل، حيود الأشعة السينية (XRD) للتوصيف الهيكلي و التحليل الطيفي (IRTF).

## Résumé

L'objectif principal de ce travail repose sur la synthèse, la caractérisation structurale et morphologique d'un nouveau matériau en céramique de type KNN et de structure pérovskite ABO<sub>3</sub>.

Une série de compositions de formule générale (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>(Nb<sub>0.85</sub>Zn<sub>0.1</sub>Sb<sub>0.05</sub>) dopée par La où  $x = 0 \text{ et } 2\%$ .

Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par la méthode de synthèse par voie solide. Un traitement thermique a été appliqué sur ces compositions à différentes température : 1050°C ,1080°C ,1120°C, 1150°C successivement dans le but d'optimiser la température de frittage où la densité des échantillons est maximale et donc le produit est de meilleures qualités physiques.

Cette étude nous a permis de dégager un certain nombre de résultats : La température de frittage optimale est de 1120°C (densité maximale) de 7,01 g/cm<sup>3</sup>.

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées telles que : la microscopie électronique à balayage (MEB) pour la morphologie (forme), la diffraction des rayons X (DRX) pour la caractérisation structurale et l'analyse spectroscopique (IRTF).

## Abstract

The main objective of this work is based on the synthesis, structural and physical characterization of a new ceramic material of type KNN and ABO<sub>3</sub> perovskite structure.

A series of compositions of general formula (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>(Nb<sub>0.85</sub>Zn<sub>0.1</sub>Sb<sub>0.05</sub>) where  $x = 0 \text{ and } 2\%$  doped by La.

The samples selected for this study were prepared by the solid state synthesis method. A thermal treatment was applied on these compositions at different temperatures: 1050°C ,1080°C ,1120°C, 1150°C successively in order to optimize the sintering temperature where the density of the samples is maximum and thus the product is of better physical qualities.

This study allowed us to identify a number of results: The optimal sintering temperature is 1120°C (maximum density) of 7.01 g/cm<sup>3</sup>.

Different characterization techniques were used such as: scanning electron microscopy (SEM) for morphology (grain shape), X-ray diffraction (XRD) for structural characterization and spectroscopic analysis (FTIR).

# *Liste des Figures*

Figure I.1 :	Microstructure typique d'une surface céramique polie	6
Figure I.2 :	La polarisation d'un matériau diélectrique	7
Figure I.3.1 :	Effet piézoélectrique directe	8
Figure I.3.2 :	Effet piézoélectrique inverse	9
Figure I.4 :	Représentation de l'effet piézoélectrique	10
Figure I.5 :	Classes cristallines associées à différentes propriétés	11
Figure I.6 :	Représentation simplifiée d'une maille non polaire et d'une maille polaire	12
Figure I.7 :	Structure en domaines de BaTiO <sub>3</sub> en phase quadratique	14
Figure I.8 :	Variation de $\epsilon_r$ en fonction de la température à différentes fréquences dans le cas d'un ferroélectrique classique (a) et relaxeur (b).	15
Figure I.9 :	(a)- arrangement des octaèdres dans la maille idéale pérovskite (ABO <sub>3</sub> ) (b)- Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO <sub>3</sub>	18
Figure I.10 :	Diagramme de phase du Pb (Zr <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> )O <sub>3</sub> , la région grise est la phase morphotropique.	22
Figure I.11 :	Les déformations possibles de la structure PZT	23
Figure I.12 :	Nombre de publications sur les céramiques piézoélectriques pour la période située entre 1950 et Novembre 2008	24
Figure I.13 :	La structure cristalline de KNN	26
Figure I.14 :	Transitions de phase du Niobate de Potassium	26

<b>Figure I.15 :</b>	<b>Diagramme de phase du BZT-BCT</b>	<b>27</b>
<b>Figure II. 1:</b>	<b>Relation entre l'élaboration, la microstructure et les propriétés</b>	<b>34</b>
<b>Figure II. 2:</b>	<b>La poudre de carbonate de potassium</b>	<b>36</b>
<b>Figure II. 3:</b>	<b>La poudre de carbonate de sodium</b>	<b>37</b>
<b>Figure II. 4:</b>	<b>La poudre d'oxyde de niobium</b>	<b>37</b>
<b>Figure II. 5:</b>	<b>La poudre d'oxyde de zinc</b>	<b>38</b>
<b>Figure II. 6:</b>	<b>La poudre de trioxyde d'antimoine</b>	<b>38</b>
<b>Figure II. 7:</b>	<b>La poudre d'oxyde de lanthane</b>	<b>38</b>
<b>Figure . II. 8:</b>	<b>Les principales d'étapes de préparation des céramiques de KNN</b>	<b>40</b>
<b>Figure . II. 9:</b>	<b>balance électronique pour la Pesée des poudre et l' agitateur magnétique</b>	<b>41</b>
<b>Figure . II. 10:</b>	<b>Etuve</b>	<b>42</b>
<b>Figure . II. 11:</b>	<b>Broyage</b>	<b>42</b>
<b>Figure . II. 12:</b>	<b>Cycle thermique de calcination</b>	<b>43</b>
<b>Figure . II. 13:</b>	<b>La presse et le moule utilisée pour la préparation des pastilles.</b>	<b>44</b>
<b>Figure . II. 14:</b>	<b>A : Schéma des cycles de frittage B : Les étapes de Frittage.</b>	<b>45</b>
<b>Figure II. 15:</b>	<b>Pied à coulisse électronique.</b>	<b>46</b>
<b>Figure II. 16:</b>	<b>Microscopie Electronique à Balayage (MEB)</b>	<b>47</b>
<b>Figure II. 17:</b>	<b>Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl).</b>	<b>49</b>
<b>Figure II. 18:</b>	<b>Principe du diffractomètre à poudre.</b>	<b>50</b>
<b>Figure II. 19:</b>	<b>Schéma de principe du spectrophotomètre FTIR et Spectromètre infrarouge FTIR utilisé.</b>	<b>51</b>

<b>Figure III.1:</b>	<b>Evolution de la densité en fonction de la température de frittage.</b>	<b>60</b>
<b>Figure III.2:</b>	<b>Evolution de la densité en fonction de la concentration de lanthane La (%).</b>	<b>61</b>
<b>Figure III.3:</b>	<b>Variation de la porosité en fonction de la température de frittage.</b>	<b>62</b>
<b>Figure III.4:</b>	<b>Evolution de la porosité en fonction de la concentration de La %</b>	<b>63</b>
<b>Figure III.5:</b>	<b>Spectres typiques de DRX des phases:</b> a) orthorhombique (O) b) Tétraгонаle (T)	<b>64</b>
<b>Figure III.6.a:</b>	<b>Diffractogramme de KNN-LZS avec (La = 0%) frittés à 1120 °C.</b>	<b>68</b>
<b>Figure III.6.b:</b>	<b>Diffractogramme de KNN-LZS avec (La = 2 %) frittés à 1120°C.</b>	<b>69</b>
<b>Figure III.7:</b>	<b>Diffractogrammes des céramiques KNN-LZS frittées à 1120°C.</b>	<b>69</b>
<b>Figure III.8:</b>	<b>Spectre infrarouge du 1<sup>ère</sup> échantillon x= 0 avant et après calcination et frittés .</b>	<b>70</b>
<b>Figure III.9:</b>	<b>Spectre infrarouge du 2<sup>ème</sup> échantillon x= 0,002 avant et après calcination et après frittage .</b>	<b>71</b>
<b>Figure III.10:</b>	<b>micrographes du MEB pour la composition</b>	<b>72</b>



# *Liste des tableaux*

<b>Tableau II .1:</b>	<b>Caractéristiques des produits de départ</b>	<b>39</b>
<b>Tableau III.1:</b>	<b>Différentes compositions préparées pour notre étude</b>	<b>56</b>
<b>Tableau III.2:</b>	<b>Rayons ioniques et pourcentage des éléments composant les Matrices préparé</b>	<b>57</b>
<b>Tableau III.3:</b>	<b>Les conditions électro-naturalité</b>	<b>57</b>
<b>Tableau III.4:</b>	<b>La condition stœchiométrique</b>	<b>58</b>
<b>Tableau III.5:</b>	<b>La condition géométrique</b>	<b>58</b>
<b>Tableau III.6:</b>	<b>Les masses nécessaires des oxydes pour les différentes compositions</b>	<b>59</b>
<b>Tableau III.7:</b>	<b>les différentes régions et les raies de la phase tétragonale et orthorhombique.</b>	<b>65</b>
<b>Tableau III.8:</b>	<b>Nature des phases cristallographiques de tous les échantillons frittés à 1120°C.</b>	<b>66</b>
<b>Tableau III.9:</b>	<b>le pourcentage de la phase pyrochlore dans les Diffractogramme des céramiques KNN-LZS</b>	<b>67</b>

# *Sommaire*

Liste des figures.....	I
Liste des tableaux.....	III
Introduction général.....	01
Référence.....	03

## **Chapitre I : Généralités sur les matériaux céramique**

I.1. Introduction .....	04
I.2. Différents types de matériaux .....	04
I.3. Les céramiques.....	05
I.3.1. Définitions .....	05
I.3.2. Propriétés générales des céramique .....	05
I.3.2.1. Liaisons chimiques .....	05
I.3.2.2. La microstructure.....	06
I.3.3. Propriétés physiques des céramiques.....	07
I.3.3.1. La d'électricité .....	07
I.3.3.2. L'effet piézoélectrique.....	07
I.3.3.3. Relations entre symétrie cristalline et piézoélectricité.....	09
I.3.3.4. La Pyroélectricité .....	11
I.3.3.5. La ferroélectricité.....	12
I.3.3.6. La paraélectricité.....	12
I.3.4. Coefficients piézoélectriques .....	13
I.4. Applications des matériaux piézoélectriques.....	13
I.5. Les matériaux ferroélectriques.....	14
I.5.1. Définition .....	14
I.5.2. Les ferroélectriques classiques et relaxeurs .....	15
I.5.2.1. Les Ferroélectriques classiques.....	15
I.5.2.2. Les ferroélectriques relaxeurs.....	15

I.5.3. Caractérisation des matériaux ferroélectriques.....	15
I.6. Les céramiques ferroélectriques de type pérovskite.....	16
I.7. Description de la structure pérovskite $ABO_3$ .....	16
I.7.1. Les pérovskites simples.....	17
I.7.2. Les pérovskites complexes.....	17
I.7.2. Conditions de stabilité de la structure pérovskite .....	19
I.7.2.1. Condition géométrique.....	19
I.7.2.2. Condition d'électro-neutralité.....	19
I.7.2.3. Condition stœchiométrique .....	20
I.8. Propriétés des matériaux pérovskites .....	20
I.8.1. Le vieillissement.....	20
I.9. Classification des céramiques piézoélectriques.....	21
I.9.1. Les matériaux piézoélectriques avec plomb .....	21
I.9.1.1. Solution solide de PZT.....	21
I.9.1.2. Diagramme des phases de la solution solide PZT.....	21
I.9.1.3. Les avantages et les inconvénients des céramiques PZT.....	23
I.9.2. Les matériaux piézoélectriques sans plomb .....	24
I.9.2.1. Le titanate de bismuth et de sodium (BNT) .....	25
I.9.2.1.1. Avantages et inconvénients de BNT.....	25
I.9.2.2. Les matériaux à base de Potassium ; le KNN et ses dérivés.....	25
Référence bibliographique.....	29

## **Chapitre II : Techniques expérimentales**

II.1. Introduction.....	34
II.2. La méthode céramique.....	35
II.3. Procédure expérimental .....	36
II.3.1. Les Produits de départ.....	36
II.3.1.1. Les oxydes et les carbonates de bases.....	36
II.3.1.2. Les dopants.....	37

II.3.2.Elaboration.....	39
II.3.2.1. Préparation de la céramique.....	39
II.3.2.2. Pesée et agitation .....	41
II.3.2.3. Etuvage.....	41
II.3.2.4. Broyage.....	42
II.3.2.5. Calcination.....	43
II.3.2.6. Rebroyage.....	43
II.3.2.7. La mise en forme.....	44
II.3.2.8. Le frittage.....	44
II.4. Caractérisation morphologique des céramiques .....	46
II.4.1. Densité (d).....	46
II.4.2. Porosité (P).....	46
II.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	47
II.5.1. Principe de fonctionnement.....	47
II.6. Analyse de la structure cristalline par diffraction des Rayons X.....	48
II.7. Analyse par Spectroscopie infrarouge (IR) .....	50
II.7.1. Principe de l'analyse.....	50
II.7.2. Dispositif expérimental.....	50
Référence bibliographique .....	52

### **Chapitre III : Etude structural de la solution solide KNN**

III.1. Introduction.....	55
III.2. Synthèse et caractérisation de la solution solide .....	56
III.2. 1. Synthèse de la poudre solution solide KNN.....	56
III.3. Etude des critères de stabilité de la structure pérovskite.....	56
III.3.1. Condition d'électroneutralité .....	57
III.3.2. Condition Stœchiométrique.....	58
III.3.3. Condition géométrique.....	58
III.4.Résultats et discussions.....	59
III.4.1.Etude morphologique des céramiques KNN.....	59

III.4.1.1. La densité.....	59
III.4.1.2. La porosité.....	62
III.4.2. Caractérisation structurale des céramiques PZT-FZS.....	64
III.4.2.1. Analyse par diffraction des rayons X.....	64
III.4.2.2. Analyse des phases par spectrométrie infrarouge (IR).....	70
III.4.2.3. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	71
Références bibliographiques.....	73
Conclusion générale.....	76

*Introduction  
générale*

# *Introduction générale*

Les céramiques piézoélectriques sont utilisées depuis longtemps, notamment dans le domaine de l'électronique pour des dispositifs tels que les capteurs, les actionneurs et les transducteurs [1].

Les matériaux piézoélectriques de structure pérovskite  $ABO_3$  présentent un grand intérêt en raison de leur structure relativement simple et leurs propriétés physiques intéressantes qui peuvent être modifiées par substitution ou par formation de solutions solides avec d'autres compositions. [2]

Les matériaux à base de plomb tels que le titanate de zirconate de plomb ( $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  ou PZT) sont depuis longtemps les piézocéramiques dominantes, en raison de leurs propriétés piézoélectriques et diélectriques supérieures, de leur facilité de préparation et de leur faible coût [1,3]. Cependant, en raison de la toxicité du plomb, il existe une forte tendance à les remplacer par des matériaux alternatifs respectueux de l'environnement.

L'émergence d'un système sans plomb à base de  $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$  (KNN) serait une alternative remarquable à ces inconvénients en raison de ses propriétés piézoélectriques et ferroélectriques de haute performance et de sa température de curie élevée [4]. En outre, la piézoélectricité et la stabilité à la température déterminent considérablement les performances macroscopiques des matériaux ferroélectriques [5]. Selon la relation structure-activité, la modification chimique est une méthode efficace pour améliorer la stabilité en température et les propriétés piézoélectriques des céramiques à base de KNN, y compris la formation de solutions solides avec d'autres composés.

Pour faciliter la lecture et la compréhension, le présent mémoire est étalé sur trois chapitres.

Dans le premier chapitre, nous évoquons les données de la littérature concernant la diélectricité, la ferroélectricité et la piézoélectricité suivies d'une revue bibliographique sur les matériaux sans plomb de structure pérovskite notamment les KNN.

## Introduction générale

Le deuxième chapitre est un exposé des étapes de préparation des échantillons en céramiques KNN par voie solide, ainsi une présentation des méthodes de caractérisations morphologiques : microscope à balayage (**MEB**), analyse structurale par diffraction des rayons X (**DRX**), la spectrométrie infra rouge (**IR**) et les différentes techniques expérimentales pour les caractérisations physiques.

Le troisième chapitre est consacré en premier lieu à la synthèse de matériaux piézoélectriques de formule générale  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{La}_x(\text{Nb}_{0.85}\text{Zn}_{0.1}\text{Sb}_{0.05})$  avec  $x=0\%$  et  $2\%$ . En deuxième lieu, nous donnons les différentes interprétations des résultats obtenus.



## Références

- [1] **B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe**, *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press: New York, 221–224 (1971).
- [2] **N.ZIDI**, recherche de nouvelles compositions céramiques piézoélectriques performantes exemptes de plomb. Université mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie, (2016).
- [3] **Y. Hou, M. Zhu, F. Gao, H.Wang, H.Yan, and C. S.Tiam**, Effect of MnO<sub>2</sub> addition on the structure and electrical properties of Pb (Zn<sub>1/3</sub>) Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.2</sub> (Zr<sub>0.50</sub> Ti<sub>0.5</sub>)<sub>0.80</sub> O<sub>3</sub> ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **87**,847–854 (2004).
- [4] **Du.H, Zhou. W, Luo .F, Zhu. D, Qu. S and Pei. Z**, An approach to further improve piezoelectric properties of (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>) NbO<sub>3</sub>-based lead-free ceramics. *Appl. Phys. Lett.*91 (2007b).
- [5] **Sun, X., Deng, J., Liu, L., Liu, S., Shi, D., Fang, L., et al.** Dielectric properties of BiAlO<sub>3</sub>-modified (Na, K, Li) NbO<sub>3</sub> lead-free ceramics. *Mater. Res. Bull.* 73, p 437–445. (2016).

# *Chapitre I:*

*Généralités sur les matériaux*

*Céramique*

## I.1.Introduction

Les céramiques techniques de type PZT, BNT et KNN sont des matériaux inorganiques, non métalliques obtenues suite à la mise en forme d'une poudre et d'un traitement thermique à haute température. Elles sont très dures et très rigides (supportent bien des tensions très élevées), elles résistent à la chaleur, à l'usure, aux agents chimiques et à la corrosion. Leur principal inconvénient est la fragilité (se cassent facilement sous une sollicitation).

A cause de leurs propriétés piézoélectriques remarquables et leurs coûts très faibles les céramiques techniques, constituent les matériaux les plus employés dans l'industrie de l'électronique (condensateurs électriques, écouteurs, microphones, appareils de hautes fréquences et dans le domaine de télégraphie sans fil).

## I.2.Différents types de matériaux

L'évolution et la diversité des matériaux sont dues à une compréhension et à une maîtrise des méthodes et des conditions de synthèse. Ils sont classés selon leurs textures et leurs propriétés physiques et suivant leur utilisation dans les différents domaines de la technologie sollicitée, exemple : la technologie de la microélectronique, la catalyse, la séparation ou la filtration...etc.

Selon la texturale, on distingue les matériaux denses, poreux (minérales ou organiques), les films, les gèles, les poudres de matériaux nanostructures... etc. Selon les propriétés physiques qui sont nombreuses (la contrainte mécanique, l'induction magnétique ou encore le champ électrique...)

La capacité d'un matériau à résister ou à conduire l'électricité dépend de plusieurs facteurs relatifs au matériau lui-même et au milieu extérieur (la température, le pH, la pression...). Parmi les facteurs relatifs au matériau, la structure du réseau cristallin (structure amorphe, cristallisée ou autre...) et la structure électronique (les électrons libres et l'énergie de bande interdite). Dans ce mémoire nous nous intéressant de près aux matériaux céramiques. [1]

On peut considérer deux grandes catégories des céramiques : les céramiques dites **traditionnelles** qui est obtenues par une mise en forme à l'état plastique auquel on additionne de l'eau, puis il est soumis à une cuisson, et les céramiques dites **techniques**.

### **I.3. Les céramiques**

#### **I.3.1. Définitions**

Une céramique est un matériau inorganique poly cristallin, présentant une structure complexe de grains et de joints de grains. Le terme générique de « céramique » recouvre des domaines aussi divers et variés tel que des céramiques traditionnelles (tuiles, briques, carreaux,...), des céramiques à applications thermomécaniques ou encore à applications électroniques (céramiques dites **techniques**). [2]

Il faut noter aussi que, La symétrie des cristaux est responsable de leurs propriétés structurales et physiques, en particulier leurs propriétés diélectriques, élastiques, piézoélectriques, ferroélectriques et optiques [2].

#### **I.3.2. Propriétés générales des céramiques**

Les céramiques sont des matériaux inorganiques, non métalliques obtenues suite à la mise en forme d'une poudre et un traitement thermique à haute température. Elles sont très dures et très rigides (supportent bien des tensions très élevées), elles résistent à la chaleur, à l'usure, aux agents chimiques et à la corrosion. Leur principal inconvénient est la fragilité (se casse facilement sous une sollicitation).

Ces propriétés générales découlent de la nature de leurs liaisons chimiques, de leur état cristallin et de leur microstructure.

##### **I.3.2.1. Liaisons chimiques**

La cohésion entre les éléments constituant ces céramiques est assurée par des liaisons fortes, covalentes et/ou ioniques [3,4], forment ainsi des composés hétéro polaires (réseaux d'anions et de cations). Le caractère ion-covalent de ces liaisons explique clairement les propriétés physiques et chimiques des matériaux céramiques. Les propriétés générales qui découlent de ces liaisons sont :

- ✓ Les liaisons ioniques et covalentes impliquent une bande de valence remplie et une bande de conduction entièrement vide. Ceci permet d'expliquer la mauvaise conductivité de

## Chapitre I : Généralités sur les matériaux céramique

l'électricité et de la chaleur par les céramiques. Donc on les utilise comme diélectriques et comme isolants thermiques.

- ✓ Les liaisons ioniques et covalentes sont des liaisons particulièrement stables et, ce qui rend les températures de fusion des céramiques très élevées. Donc on les utilise largement comme matériaux réfractaires. Ce mode de liaisons entre particules, qui conservent leur état solide au cours du traitement à haute température, correspond au phénomène de frittage. Au cours de ce traitement deux opérations se réalisent :
  - L'interaction des constituants, donnant naissance à de nouvelles phases.
  - La réduction des vides entre particules (pores) s'accompagnant d'un retrait en volume.

### I.3.2.2. La microstructure

On définit la microstructure d'un matériau par la distribution et l'arrangement des phases comportant un grand nombre de microstructure bien ordonnées (grains) qui sont reliés entre eux par des zones moins ordonnées (joint de grains). Ainsi, il existe toujours une proportion plus ou moins importante de porosité, ce dernier qui est une discontinuité dans les matériaux, est responsable en partie de leur fragilité[5].

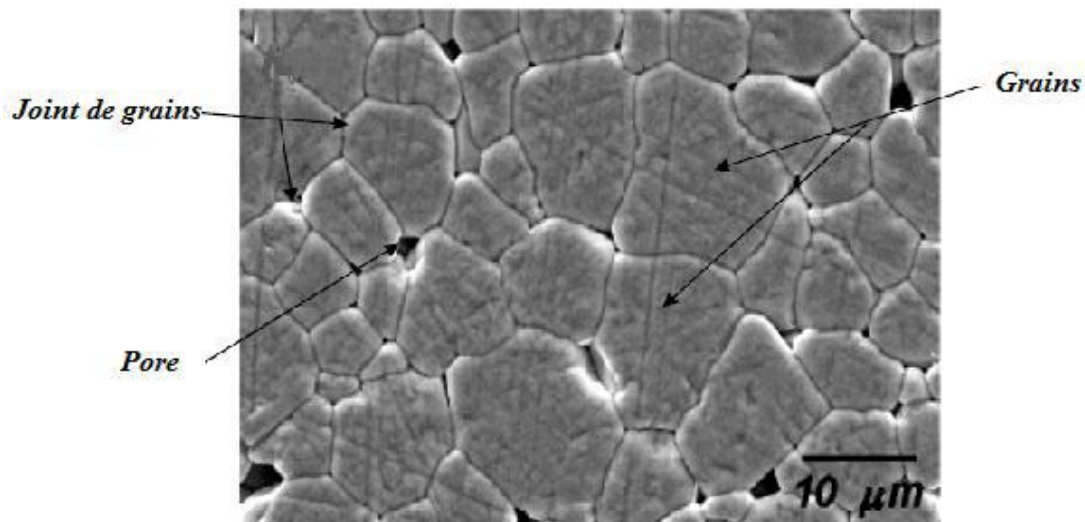


Figure I.1: Microstructure typique d'une surface céramique polie [2].

### I.3.3. Propriétés physiques des céramiques

#### I.3.3.1. La diélectricité

Un matériau est dit diélectrique lorsque celui-ci se polarise quand il est placé dans un champ électrique, c'est-à-dire, qu'il se comporte comme une collection de dipôles élémentaires qui s'orientent suivant le sens du champ électrique [6].

Donc on peut dire que la propriété intéressante d'un diélectrique est qu'il se polarise sous l'action d'un champ électrique. Le diélectrique se comporte alors comme un ensemble de dipôles élémentaires qui s'orientent suivant le sens du champ électrique (**Figure I.2**). Notons que quelque soit le diélectrique utilisé, il reste des charges libres qui sont à l'origine des pertes diélectriques. [6]

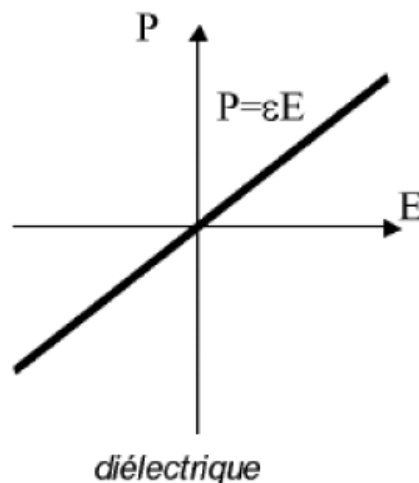


Figure I.2 : La polarisation d'un matériau diélectrique [6].

#### I.3.3.2. L'effet piézoélectrique

L'effet piézoélectrique direct fut découvert en 1880 par les frères Pierre et Jacques Curie. Sur la base de leurs savoirs sur la pyroélectricité et la symétrie cristalline, ils prédirent et démontrèrent expérimentalement l'effet piézoélectrique direct. Ils observèrent que certains cristaux polaires, à savoir le quartz et la tourmaline, s'électrifieraient sous l'effet d'une action mécanique. L'année suivante, Lippmann prédit l'existence de l'effet piézoélectrique inverse en se basant sur le principe de calculs thermodynamiques démontrés cette même année par les frères

## Chapitre I : Généralités sur les matériaux céramique

Curie. C'est Hankel qui proposa le nom 'piézoélectricité' associé à ces types de matériaux durant la même année (1881).

Le terme piézoélectricité vient du verbe grec 'piézein' qui signifie presser ou appuyer. Il traduit l'interaction entre les systèmes mécanique et électrique. L'effet direct est obtenu quand le matériau est comprimé et qu'il réagit par une production de charges à ses surfaces, récupérable par un appareil électrique (piézoélectricité directe).

L'effet inverse se produit lorsque le matériau se déforme suite à l'application d'un champ électrique (piézoélectricité inverse). Ces deux effets sont intimement liés et donc indissociables car ils sont les manifestations des mêmes propriétés fondamentales du cristal. [7]

- **Effet direct de la piézo-électricité** : La charge électrique est proportionnelle à la contrainte mécanique imposée.
- **Effet inverse de la piézo-électricité** : L'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique du matériau. [10]

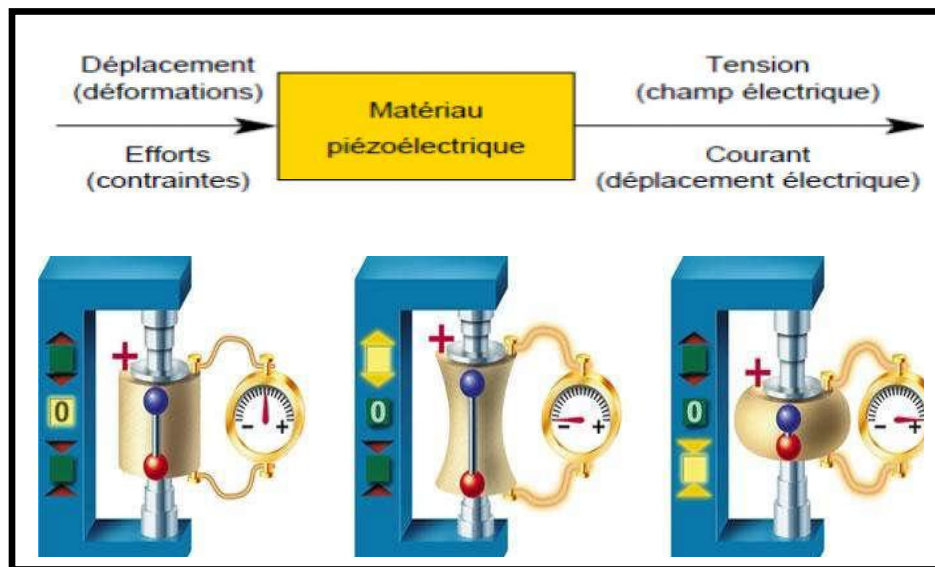


Figure I.3.1: Effet piézoélectrique directe [11].

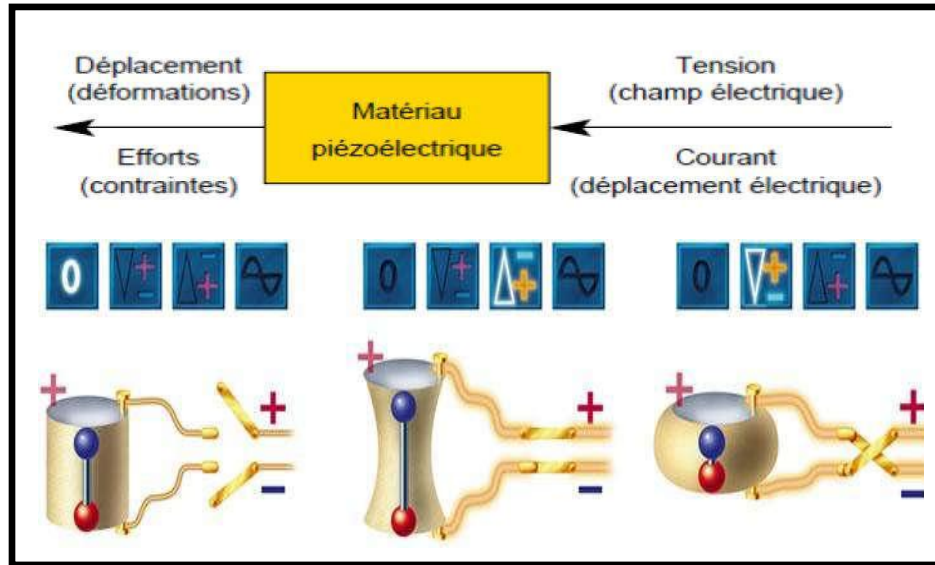


Figure I.3.2 : Effet piézoélerique inverse [11].

### I.3.3.3. Relations entre symétrie cristalline et piézoélectricité

A l'échelle atomique, la piézoélectricité se manifeste par une polarisation de la maille cristallographique. A l'échelle de la maille, elle résulte de la création de dipôles internes par séparation du centre de gravité des charges négatives et positives suite aux déformations sous l'action de contraintes. Les propriétés de symétrie des matériaux ont donc une importance fondamentale pour l'existence ou non de la piézoélectricité. [8]



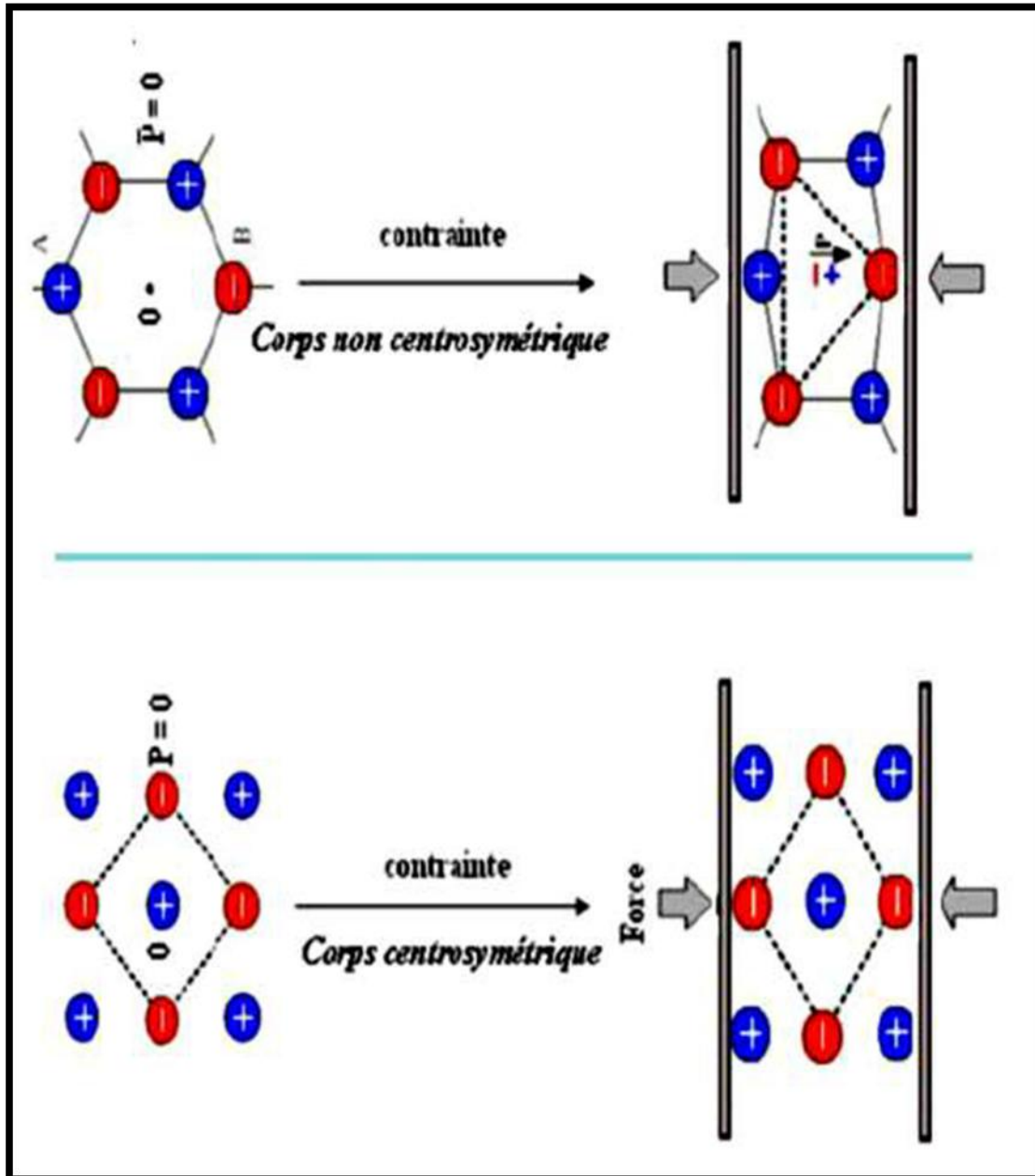


Figure I.4: Représentation de l'effet piézoélectrique [12].

Parmi les 32 classes cristallines utilisées pour répartir les matériaux, 21 ne présentent pas de centre de symétrie et sont dites non-centrosymétriques. Cette caractéristique est indispensable pour qu'un matériau puisse présenter des propriétés piézoélectriques, entraînant un moment dipolaire et donc une polarisation. Pour les matériaux présentant un moment dipolaire permanent désordonné, cette contrainte entrainera une mise en ordre des moments et donc aussi une polarisation. Parmi les 21 classes non-centrosymétriques, 20 regroupent les matériaux

piézoélectriques [9]. Pour les cristaux centrosymétriques (qui possèdent un centre de symétrie), les barycentres des charges positives et négatives restent confondus quelle que soit la direction de la contrainte (**Figure I.5**). Il n'est donc pas possible de créer un moment dipolaire au niveau de la maille et donc pas de tension électrique à l'échelle macroscopique. La structure pérovskite peut être cubique (centrosymétriques) au-dessus de la température de Curie du matériau ou de plus basse symétrie (quadratique par exemple) non centrosymétriques, en dessous de sa température de Curie. [8]

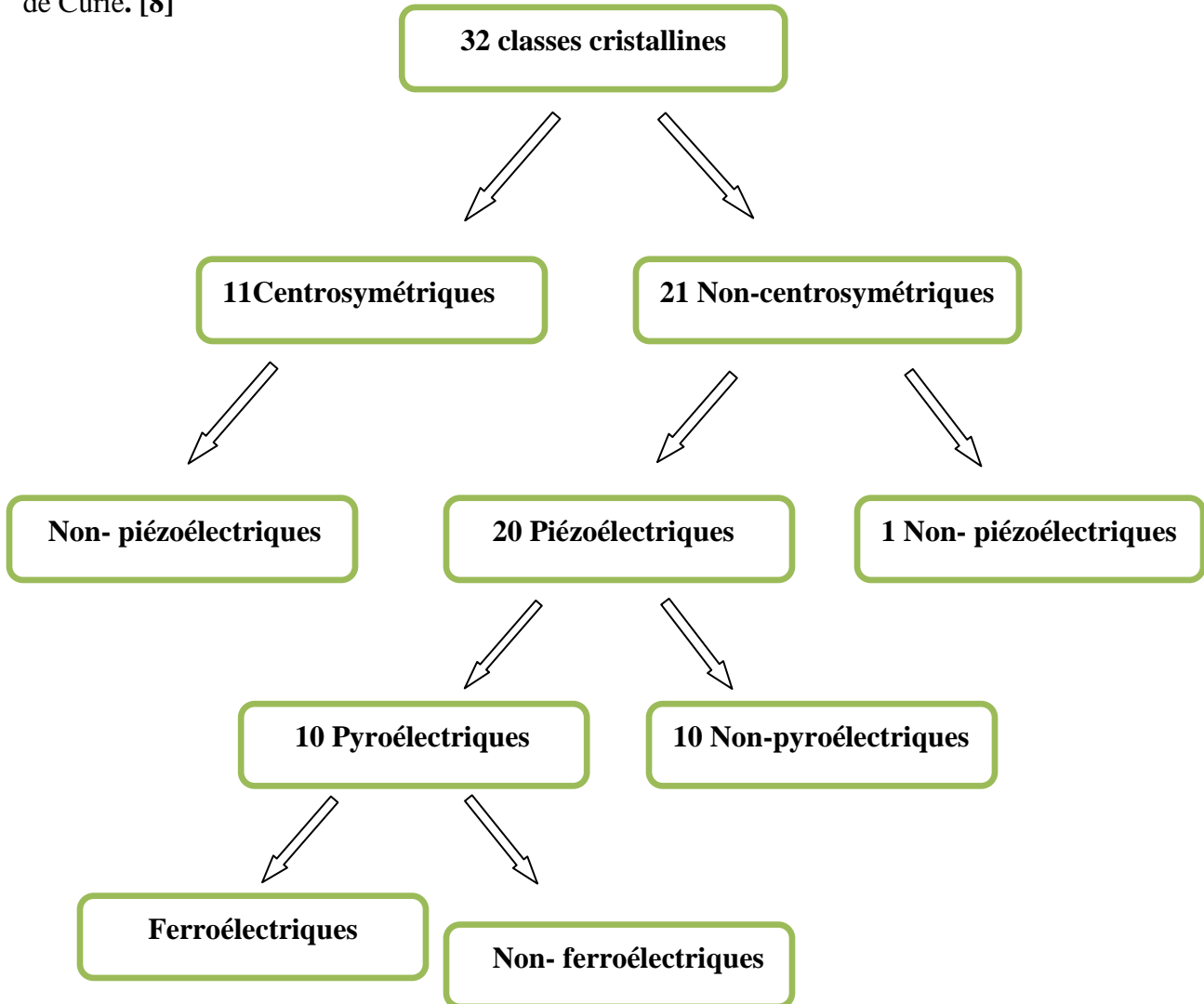


Figure I.5 : Classes cristallines associées à différentes propriétés

### I.3.3.4. La Pyroélectricité

Un matériau piézoélectrique ne présente de polarisation que sous l'action d'une contrainte mécanique (effet piézoélectrique direct). Pour un matériau pyroélectriques, il existe une

polarisation en l'absence de contrainte, on parle donc de polarisation spontanée, notée  $P_s$ . Un matériau pyroélectrique est donc défini comme un matériau piézoélectrique présentant une polarisation spontanée. Le préfixe «pyro» provient du grec «pyro», qui veut dire «feu». Pour un pyroélectrique, la polarisation spontanée varie avec la température. Ces matériaux sont sensibles à la température et peuvent donc servir à la détection de ses variations. Dans ce travail, on négligera les possibles effets de la pyroélectricité puisque les mesures de propriétés seront effectuées à température constante. [13]

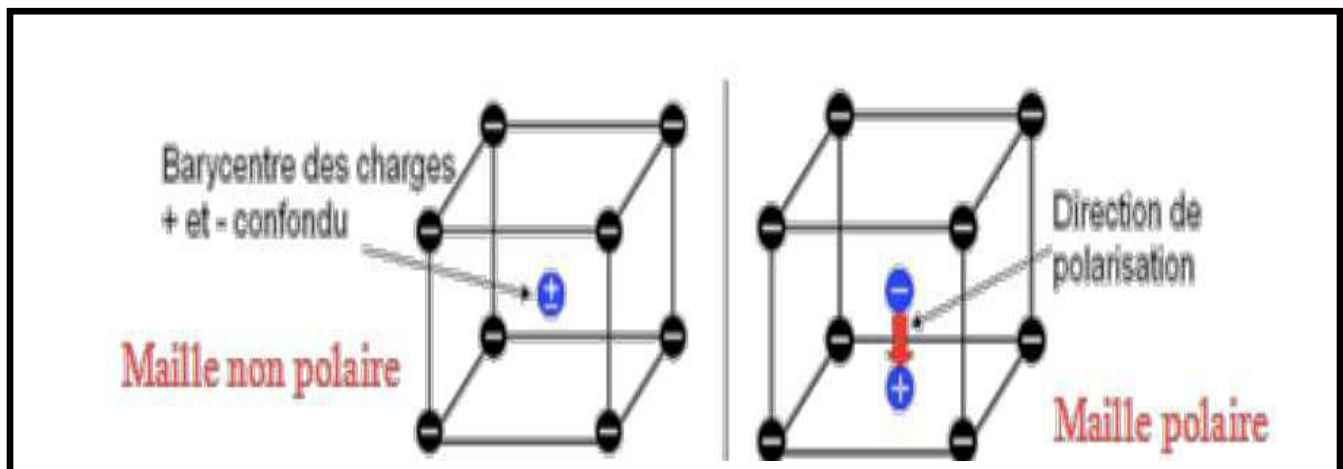


Figure I.6: Représentation simplifiée d'une maille non polaire et d'une maille polaire [14].

### I.3.3.5. La ferroélectricité

Les cristaux ferroélectriques forment un sous-groupe des cristaux pyroélectriques pour lesquels la direction de la polarisation spontanée peut être réorientée ou même renversée sous l'action d'un champ électrique externe. [15]

Les céramiques poly-cristallines ferroélectriques sont composées de grains et de joints de grains. Un grain est composé de domaines séparés les uns des autres par des parois.

Chaque domaine peut avoir son axe de polarisation différemment orienté par rapport au domaine adjacent, donc, comme la répartition des domaines est aléatoire, le matériau est globalement non polaire. La structure cristalline ne fait que l'angle entre la polarisation microscopique de chaque domaine ne peut prendre que quatre valeurs :  $71^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $109^\circ$  et  $180^\circ$ . [16]

### I.3.3.6. La paraélectricité

Parmi les diélectriques, certains matériaux sont dits polarisables : sous l'action d'un champ électrique, leurs charges positives se déplacent selon la direction du champ et leurs charges

négatives selon la direction opposée, créant des dipôles électriques +/- orientés parallèlement au champ. Une fois le champ électrique annulé, les charges reprennent leur position d'équilibre et la polarisation globale s'annule. Ce sont les matériaux para-électriques. [19]

### **I.3.4. Coefficients piézoélectriques**

Le phénomène piézoélectrique se manifeste par la conversion de l'énergie électrique en énergie mécanique et réciproquement.

Trois types de coefficients interviennent :

- Des coefficients purement électriques.
- Des coefficients purement mécaniques.
- Des coefficients mixtes qui traduisent le couplage entre les grandeurs électriques et les grandeurs mécaniques. [17]

### **I.4. Applications des matériaux piézoélectriques**

Les applications des céramiques piézoélectriques sont nombreuses, on les classifie en six catégories :

- Emetteurs et récepteurs piézocéramiques pour les applications hydro- Et aéro-acoustiques tels que sonars ou détecteurs de niveau.
- Transducteurs pour appareils à ultrasons à usage médical (détartreurs dentaires, bistouris et inhalateurs) ou industriel (nettoyage, perçage, soudage).
- Actionneurs piézoélectriques pour les systèmes d'injection de carburant, l'amortissement des vibrations et autres applications.
- Générateurs d'impulsion haute tension, ils sont très répons pour les allume gaz, les briquets et les mise à feu des explosifs.
- Les capteurs comme les microphones, les hydrophones, télécommande et les accéléromètres.
- Dispositifs de positionnement comme les actuateurs pour le positionnement des miroirs et le contrôle des petits mouvements en mécanique. [18]

## I.5. Les matériaux ferroélectriques

### I.5.1. Définition

Un matériau ferroélectrique possède une polarisation spontanée, autrement dit, même en l'absence du champ électrique extérieur. Le centre de gravité des charges négatives ne coïncide pas avec celui des charges positives. Il faut en particulier, que le cristal ne comporte pas de centre de symétrie (non centrosymétriques). Les composés ferroélectriques constituent une classe des matériaux piézoélectriques. De plus, leur polarisation rémanente s'inverse sous l'action d'un champ électrique extérieur. Le phénomène ferroélectricité disparaît à une température dite température de transition ou température de Curie  $T_C$  ; le matériau est alors dans un état paraélectrique et sa polarisation spontanée est nulle  $P_s=0$ .

Les ferroélectriques présentent la structure en domaines de taille au moins micrométrique séparés les uns des autres par des parois de domaines appelés murs. Dans le cas du titanate de baryum ( $BaTiO_3$ ) dans sa phase quadratique, on a des murs à  $90^\circ$  et à  $180^\circ$  (**Figure I.7**). [19]

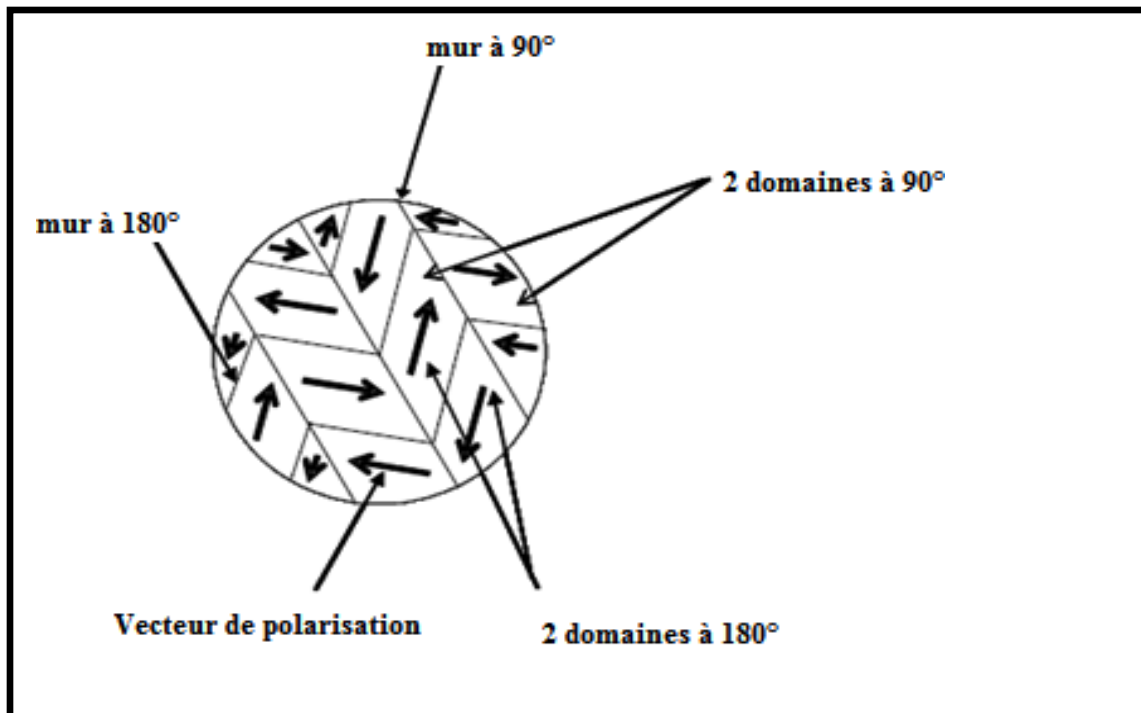


Figure I.7: Structure en domaines de  $BaTiO_3$  en phase quadratique [19].

## I.5.2. Les ferroélectriques classiques et relaxeurs

Parmi les matériaux ferroélectriques, il est possible de distinguer, suivant les caractéristiques de leur transition, mais aussi par leur comportement en fréquence, les ferroélectriques classiques et les ferroélectriques relaxeurs. [20]

### I.5.2.1. Les Ferroélectriques classiques

Sont caractérisés, à la chauffe, par une transition de phase abrupte de la phase polaire vers la phase non polaire à  $T_c$  (Figure I.8 a), qui est indépendante de la fréquence. Au-delà de  $T_c$ , le constant diélectrique relatif, suit la loi de Curie-Weiss. [20]

### I.5.2.2. Les ferroélectriques relaxeurs

Présentent une transition de phase diffuse. Par ailleurs, la température de maximum de la partie réelle de la permittivité ( $\epsilon'$ ) se déplace vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente (Figure I.8b). Cette température ne correspond donc plus à la température de Curie, sa dénomination par  $T_m$  (température de maximum de permittivité) est dès lors plus appropriée. Le comportement en fréquence peut être décrit dans la phase ferroélectrique comme une relaxation: une chute brutale de la partie réelle ( $\epsilon'$ ) associée à un maximum de la partie imaginaire ( $\epsilon''$ ). [20]

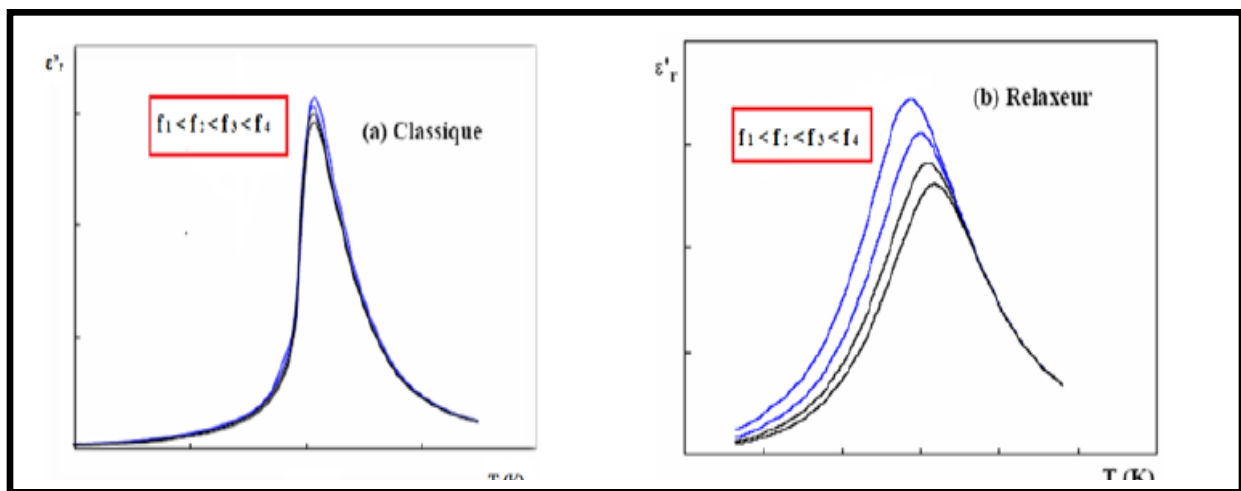


Figure I.8 : Variation de  $\epsilon'$  en fonction de la température à différentes fréquences dans le cas d'un ferroélectrique classique (a) et relaxeur (b). [20]

## I.5.3. Caractérisation des matériaux ferroélectriques

Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par l'existence d'une température au-delà de laquelle leur comportement est proche de celui d'un matériau diélectrique linéaire. Cette

température, appelée température de Curie  $T_C$ , sépare l'état ferroélectrique ( $T < T_C$ ) de l'état para-électrique ( $T > T_C$ ). La transition entre les deux états s'accompagne d'un changement de structure cristalline. Il est bien connu que le groupe de symétrie de la phase la moins symétrique (phase ordonnée à basse température) est un sous-groupe de celui de la phase la plus symétrique (phase désordonnée à plus haute température). Autrement dit, la structure cristalline de l'état ferroélectrique se déduit de celle de l'état para-électrique par de faibles distorsions. [19]

## I.6. Les céramiques ferroélectriques de type pérovskite

Nous représentons la structure pérovskite en raison de nombreux matériaux ferroélectriques (oxydes mixtes), qui adoptent cette structure cristalline  $ABO_3$ .

Le matériau ferroélectrique le plus connu est le titanate de baryum ( $BaTiO_3$ ). Sa très grande permittivité fut mise en évidence en 1941 par Thurnauer [22] et il fut reconnu comme étant ferroélectrique en 1945. Les zircono-titanates de plomb (PZT) apparus en 1954 [23] constituent maintenant la première source de ferroélectriques à structure pérovskite.

## I.7. Description de la structure pérovskite $ABO_3$

Les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d'un minéral naturel : le titanate de calcium ( $CaTiO_3$ ) identifié par le minéralogiste russe L.A.Perovski. On désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique  $ABO_3$  [24]. La maille prototype contient une seule molécule  $ABO_3$  avec :

- A, un cation de grand rayon ionique (ex: Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égal à 12).
- B, un cation de rayon ionique plus faible (ex: Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta ...), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égale à 6).
- O est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B). [21]

La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple dans le groupe de symétrie  $Pm\bar{3}m$ , avec un paramètre  $a_p = 3.9 \text{ \AA}$ . C'est une structure tridimensionnelle dont laquelle le plus

petit cation B, se trouve dans un environnement octaédrique. Les octaèdres étant reliés entre eux par les sommets, le cation A, se trouve au centre de polyèdres de 12 oxygènes, reliés entre eux par des faces carrées (**Figure: I.15.a**).

En fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure. Dans la première, A se trouve à l'origine, dans la position 1a (0, 0,0), B se trouve au centre du cube, dans la position 1b (1/2,1/2,1/2), et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque face, dans la position 3c (0,1/2,1/2) (Figure : I.15.b gauche). Dans la deuxième façon, l'origine est déplacé d'un vecteur (1/2,1/2,1/2), ce qui amène A à occuper la position 1b (1/2,1/2,1/2), B la position 1a (0, 0,0), les oxygènes se trouve au milieu de chaque arête, dans la position 3c (0, 0,1/2) (**Figure : I.15.b droite**).

Le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation de compositions interstitielles. En Revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B ou sur les anions oxygènes. Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskite distordue, en fonction de la taille des ions occupant les sites A, B et O. Dans son ouvrage dédié à la structure et à la préparation des composés pérovskite, Galasso [25, 26], répertoriée deux familles :

## I.7.1. Les pérovskites simples

Les pérovskites simples sont, par définition, les pérovskites pour lesquelles le site A et le site B sont occupés par un seul élément chimique. Il est à noter qu'un grand nombre de composés, appartenant à cette famille, présente au refroidissement, une transition de phase ferroélectrique dite classique. [27]

## I.7.2. Les pérovskites complexes

Contrairement aux pérovskites simples, les pérovskites complexes doivent avoir le site A et / ou B occupés par au moins deux atomes différents. La distribution des cations peut être soit aléatoire, soit partiellement ou totalement ordonnée.

Selon leur caractère ordonné ou désordonné, ces composés se comportent comme des ferroélectriques classiques, des ferroélectriques à caractère relaxeur ou des relaxeurs. [27]



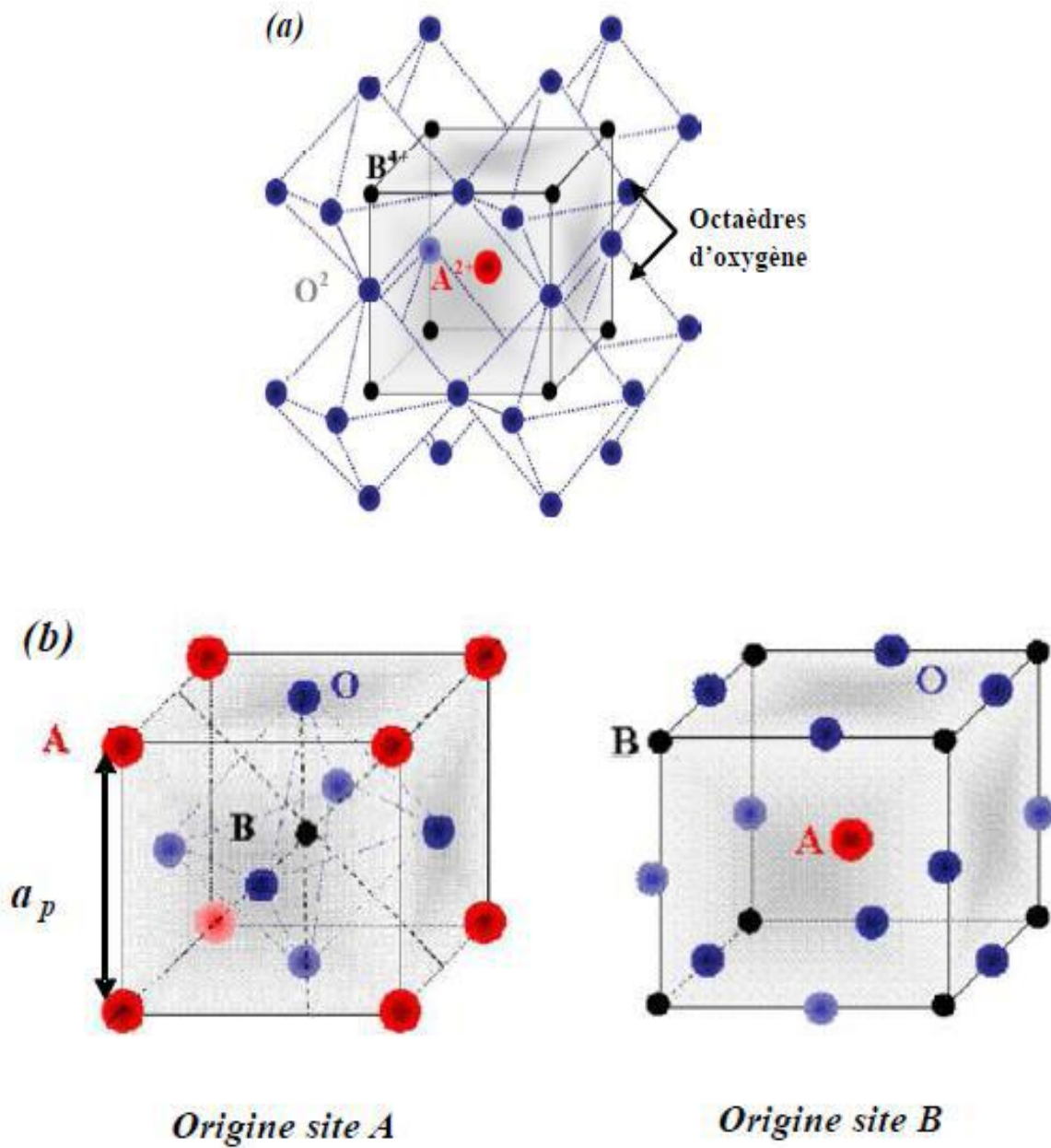


Figure I. 9: (a)- arrangement des octaèdres dans la maille idéale pérovskite ( $ABO_3$ )  
 (b)- Maille élémentaire de la structure pérovskite  $ABO_3$ . [25-26]

## I.7.2. Conditions de stabilité de la structure pérovskite :

### I.7.2.1. Condition géométrique

Des déformations ont pu être parfois observées dans la structure de type pérovskite en effet la nature de cette structure dépend de la taille respective des cations A et de l'anion. Par exemple, lorsque le rayon ionique du gros cation est inférieur à celui de l'anion, la structure se déforme afin de diminuer la coordination de ce cation et par la même, stabiliser une phase déformée [29].

La stabilité de cette structure est conditionnée par un facteur nommé facteur de Tolérance « t » proposé par Goldschmidt et défini par:

$$t = \frac{r_{A^{n+}} + r_{O^{2-}}}{\sqrt{2}} \frac{1}{(r_{B^{m+}} + r_{O^{2-}})}$$

Où  $r_{A^{n+}}$  et  $r_{B^{m+}}$  et  $r_{O^{2-}}$  sont respectivement les rayons ioniques d' $A^{n+}$ ,  $B^{m+}$  et  $O^{2-}$ .

Pour que la structure pérovskite soit stable il faut que ce facteur obéisse à la relation suivante :  $0,88 \leq t \leq 1,09$  La structure idéale est conservée pour  $0,95 < t < 1$ .

Pour des valeurs de t comprises entre 0,77 et 0,95; différents types de distorsions peuvent survenir (orthorhombique, rhomboédrique, etc.) provoquant un abaissement de la symétrie.

- Si  $t > 1$  : phase hexagonale ( $BaTiO_3$   $T < 200K$ )
- si  $0,95 < t \leq 1$  : phase cubique ( $SrTiO_3$ )
- si  $0,9 < t \leq 0,95$  : phase quadratique ( $PbTiO_3$ )
- si  $0,8 < t \leq 0,9$  : phase orthorhombique ( $CaTiO_3$ ,  $RMnO_3$  avec  $R = Gd, Tb, Dy$ ) [19]

### I.7.2.2. Condition d'électro-neutralité

Soit le composé de structure pérovskite suivant :  $(A_1^1 A_2^2 A_3^3 \dots A_n^K) (B_1^1 B_2^2 B_3^3 \dots B_j^l)$  Où k et l'indiquent les catégories des cations A et B correspondant [28].

$$\sum_{i=1}^K X_{A_i} n_{A_i} + \sum_{j=1}^l X_{B_j} n_{B_j} = 6$$

Avec :

$X_{Ai}$ : La fraction de moles au cation  $Ai$ .

$X_{Bj}$ : La fraction de moles au cation  $Bj$ .

$n_{Ai}$ : Nombre de valence de cation  $Ai$ .

$n_{Bj}$ : Nombre de valence de cation  $Bj$ .

### I.7.2.3. Condition stœchiométrique

$$\sum_{i=1}^K X_{Ai} = 1 \text{ Avec } 0 \leq X_{Ai} \leq 1$$

$$\sum_{j=1}^l X_{Bj} = 1 \text{ Avec } 0 \leq X_{Bj} \leq 1$$

### I.8. Propriétés des matériaux pérovskites :

Ces dernières années, des matériaux de type pérovskite sont de plus en plus intéressants et importants car ils ont un grand potentiel pour contribuer à pile à combustible solide, électrolyte solide, résistance fixe, actionneurs, appareils électromécaniques, transducteurs, etc.

En raison de la structure cristalline particulière, le magnétisme, la conductivité électrique, Piézoélectrique et propriétés électro-optique, l'activité catalytique et la sensibilité de gaz, ... etc. [30,31]. Comme un important matériau fonctionnel,  $LaFeO_3$  avec une structure de pérovskite type  $ABO_3$  typique a de nombreux champs d'application, tels que oxydation catalytique, états de surface électroniques et ces caractères sensibles au gaz [32-33] de structure pérovskite de type  $ABO_3$ .

#### I.8.1. Le vieillissement

Le vieillissement est défini comme étant le changement des propriétés du matériau avec le temps. Il peut être provoqué par des sollicitations mécaniques, électriques ou thermiques répétées.

La polarisation rémanente peut être modifiée et décroître sensiblement suivant les conditions d'utilisation du matériau.

Dans certains matériaux ferroélectriques, il apparaît un champ interne  $E_i$  de direction opposée à l'axe de polarisation, qui diminue sensiblement la polarisation rémanente. On exprime

généralement, dans les matériaux ferroélectriques, la variation d'une propriété physique  $X$  au cours du temps  $t$  de la manière suivante:

$$X(t) = X(t_0) + A \ln(t / t_0) \quad (\text{I-5})$$

Où  $t_0$  est le point de départ de la mesure de  $X$ .

La constante  $A$ , qui donne la vitesse de vieillissement, peut être positive ou négative.

Le vieillissement est généralement relié à la variation progressive de la configuration de domaines avec le temps. Ainsi, les matériaux vieillis présentent une configuration stabilisée, qui peut se traduire par la présence d'un champ interne  $E_i$ . Ce champ vient s'ajouter au champ coercitif et se manifeste par un déplacement du cycle d'hystérésis, le long de l'axe du champ externe dans le cas d'un matériau polarisé, ou par un cycle d'hystérésis non saturé [34].

## I.9. Classification des céramiques piézoélectriques

### I.9.1. Les matériaux piézoélectriques avec plomb

#### I.9.1.1. Solution solide de PZT

Parmi les matériaux ferroélectriques se trouve la famille des structures pérovskites. Il existe notamment les matériaux ferroélectriques à base de zirconate titanate de Plomb de formule Chimique de forme  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  appelée plus communément PZT, les premières matériaux ont été élaborés en 1954, des excellentes propriétés piézoélectriques de ces céramiques ont été mise en évidence par Jaffe, Roth et Mazello. Aujourd'hui les PZT entrent dans la fabrication de nombreux transducteurs ferroélectriques. En effet, parce que plus performant, ils ont remplacé dans de nombreux cas des céramiques de titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$ .

#### I.9.1.2. Diagramme des phases de la solution solide PZT

On peut considérer que la solution solide de PZT est un mélange binaire de  $\text{PbTiO}_3$  matériau ferroélectrique et  $\text{PbZrO}_3$  matériau non ferroélectrique. Le mélange de ces compositions miscibles en toutes proportions, forme une solution solide de PZT. La (**Figure I.10**) montre le

diagramme binaire de phase du  $\text{PbTiO}_3$  et  $\text{PbZrO}_3$  proposé par Jaffe en fonction de pourcentage et de la température. La maille pérovskite peut être varié suivant la température et le rapport Zr/Ti. Au-dessus de la température de Curie, c'est dans la phase cubique que le PZT cristallise quel que soit la composition, la ligne de température de Curie ( $T_c$ ) représente la frontière entre la phase para-électrique cubique de groupe ponctuelle  $m\bar{3}m$  et la phase ferroélectrique où le PZT possède un moment dipolaire permanent. Ces distorsions dans la structure sont schématisées sur la (Figure I.11). Nous pouvons classer cette phase en fonction du taux de zirconium noté  $x$  dans la formule générale :  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  [35].

- Pour  $x > 0,55$ , nous sommes dans le domaine riche en zirconium et la phase de cristallisation a une structure rhomboédrique de groupe ponctuel  $R\bar{3}m$ .
- Pour  $x < 0,45$ , nous sommes dans le domaine riche en titane et cette fois la phase de cristallisation présente une structure quadratique de groupe ponctuel  $P4mm$ .
- Pour une valeur de  $x$  entre 0,45 et 0,55 nous avons un mélange des deux structures (quadratique / rhomboédrique) qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques, cette phase se nommée la frontière morphotropique de phase (FMP), dans cet intervalle les propriétés piézoélectriques du PZT sont les meilleures, et cette frontière dépend du procédé d'élaboration. Dans la région où Zr/Ti est compris entre 100/0 et 94/6; la solution solide adopte une symétrie orthorhombique, cette phase ne présente pas l'effet piézoélectrique.

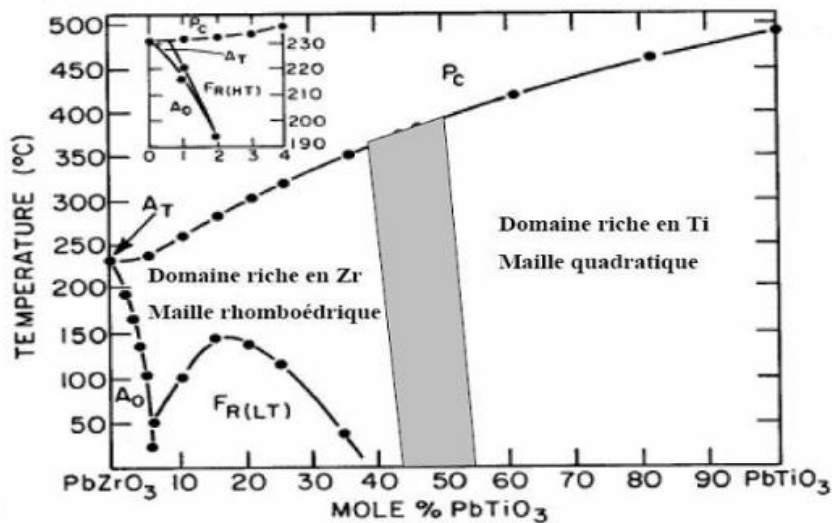


Figure (I-10) : Diagramme de phase du  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , la région grise est la phase morphotropique.

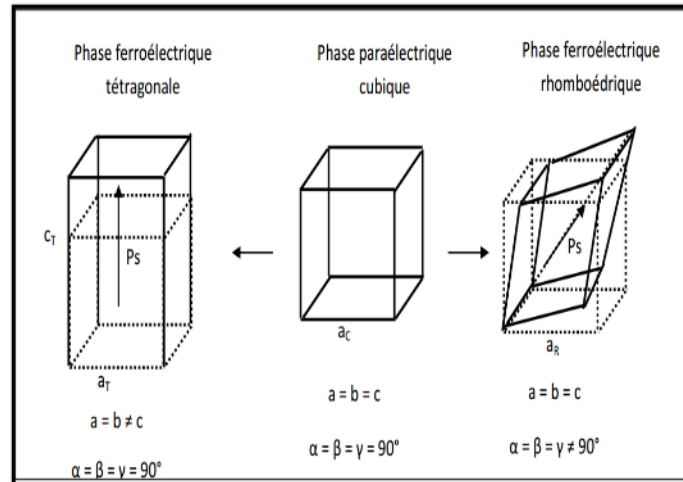


Figure (I.11) : Les déformations possibles de la structure

### I.9.1.3. Les avantages et les inconvénients des céramiques PZT

Les avantages des céramiques PZT peuvent être regroupés comme suit:

- Les céramiques PZT sont caractérisées par le coût abordable et peuvent être obtenues sous différentes formes.
- Leur température de Curie, d'environ 320 °C, permet de les utiliser à des températures très supérieures à celles du titanate de baryum.
- Les céramiques PZT possèdent un coefficient de couplage électromécanique  $k_p$  très élevé par rapport à d'autres matériaux piézo-électriques.

Cela nécessite une application d'une énergie électrique moyenne pour obtenir une énergie mécanique.

- Leurs pertes électriques sont faibles, elles ne s'échauffent donc presque pas et leur rendement acoustique est très bon.
- Les PZT peuvent supporter des déformations beaucoup plus grandes que la plupart des autres céramiques, c'est pourquoi on peut obtenir la même puissance, avec un cristal d'un plus faible volume.

À cause des tous ces avantages, le PZT (titanate de zirconate de plomb) est très utilisé dans les équipements ultrasonores du commerce. De plus, il peut être façonné à volonté, que ce soit sous forme de disques, de tubes ou de blocs.

Le principal désavantage d'une céramique PZT réside dans son impédance acoustique très élevée par rapport à d'autres matériaux piézo-électriques. Elles sont donc plus difficiles à coupler aux autres matériaux. [36]

## I.9.2. Les matériaux piézoélectriques sans plomb

De nos jours, les méfaits liés à la toxicité du plomb, présent dans les composants piézoélectriques, ont poussé certains états à adopter d'autres stratégies à savoir, la recherche de matériaux piézoélectriques sans plomb et sans impact pour la santé humaine et l'environnement. C'est pourquoi, les scientifiques de tous les horizons s'intéressent de nouveau aux matériaux piézoélectriques sans plomb dont fait partie les KNN pour ses propriétés intéressantes.[37]

Ces matériaux sont peu étudiés et leurs propriétés électriques restent pour l'instant peu élevées. D'autre catégorie est formée des matériaux piézoélectriques cristallisant dans une structure pérovskite simple. Le  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  (BNT) et le  $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  (KNN) sont les deux grands représentants de cette famille. A eux seul, il représente plus de 80% des publications de la dernière décennie sur les piézoélectriques sans plomb (figure I.12). [38]

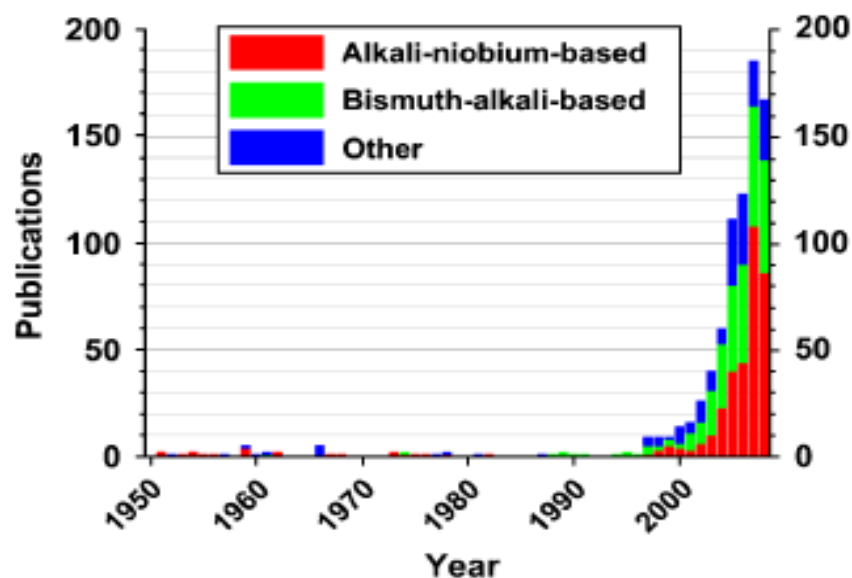


Figure I.12: Nombre de publications sur les céramiques piézoélectriques pour la période située entre 1950 et Novembre 2008. [38]

## I.9.2.1. Le titanate de bismuth et de sodium (BNT)

Le  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT) est connu pour ses propriétés ferroélectriques depuis 1961 de Smolenskii. Les céramiques basées sur BNT sont le candidat le plus prometteur pour remplacer les PZT pour les applications actionneur. [39]

Le titanate de bismuth et de sodium cristallise dans une structure type pérovskite  $\text{ABO}_3$  représentée remplacé par  $\text{Na}^+$  et  $\text{Bi}^{3+}$ . Sur le site A les ions du site sort of des céramiques BNT sont situés aux huit positions d'angle de l'octaèdre. Huit positions d'angle de l'octaèdre, et des ions du site B sont au centre du corps de la structure octaédrique [40].

Il possède plusieurs transitions structurales: une structure rhomboédrique ferroélectrique à température ambiante, une phase quadratique à température intermédiaire, une phase cubique au-delà de 320 °C.

Aux alentours de 250 °C, les phases rhomboédrique et quadratique coexistent. Cependant, le bismuth et le sodium sont volatiles à la température de frittage ce qui entraîne une variation de la stoechiométrie [41]. De plus, la polarisation de ces céramiques est difficile à cause de la présence d'un champ coercitif élevé et d'une conductivité électrique relativement importante.

Les propriétés piézoélectriques des céramiques à base de BNT sont assez faibles, ( $d_{33} = 77$  pC/N pour  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  [42]) et devraient être améliorées lorsque le composé présente une zone morphe-tropique.

### I.9.2.1.1. Avantages et inconvénients de BNT

En dépit de bonnes propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, le principal inconvénient de BNT réside dans l'existence de fuites diélectriques importantes, expliquant les problèmes généralement rencontrés lors du processus de polarisation du matériau. Forts courants de fuite observés peuvent en effet résulter de la vaporisation du bismuth et donc de la création de lacunes d'oxygènes, qui conduisent à l'ancrage des parois de domaines ferroélectriques [43,44].

Afin de pallier ce problème, deux solutions sont envisagées : jouer sur la composition du site A [45], doper et/ou former des solutions solides [46].

## I.9.2.2. Les matériaux à base de Potassium ; le KNN et ses dérivés

Comme on peut le voir sur la figure 1.13, la recherche sur les matériaux à base de Potassium et le nombre de publications qui lui sont associée sont importants. La quasi-totalité de cette



recherche se fait sur le Sodium Niobate de Potassium (KNN). On trouve également de nombreux papiers où ce matériau est dopé avec différents éléments ou en solution solide avec d'autres composés. Ce composé peut être considéré comme un bon remplaçant au PZT car il a une température de Curie élevée ainsi que de bonnes propriétés piézoélectriques [47]. Le KNN est en fait une solution solide  $K_{1-x}Na_xNbO_3$  formée à partir de deux composés : le Niobate de Potassium ( $KNbO_3$ , KN)(ferroélectrique) et le Niobate de Sodium ( $NaNbO_3$ , NN)(anti ferroélectrique).

Ce système binaire est apparu au début des années 1950 le Niobate de Potassium fait parti des oxydes de type  $ABO_3$  et de structure pérovskite.

Dans cette structure, les ions Potassium et Niobium sont respectivement monovalent et pentavalent et occupent les sites A et B de la structure pérovskite.

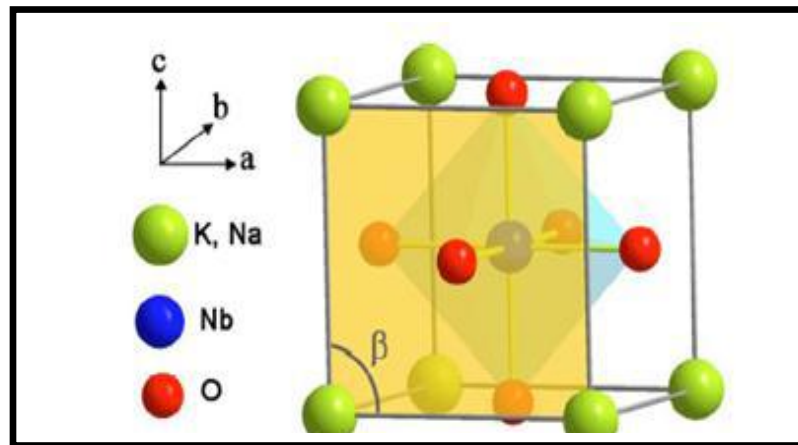


Figure I.13 : La structure cristalline de KNN.

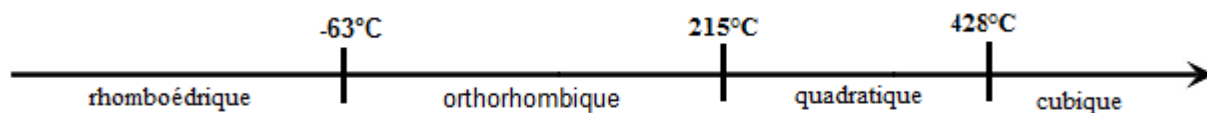


Figure I.14 : Transitions de phase du Niobate de Potassium [38].

Différentes études ont montré qu'en fonction de la température, on observait trois transitions de phase pour le KN (figure I.18). Les transitions de phase  $C \rightleftharpoons Q$  et  $Q \rightleftharpoons O$  ont pu être déterminées par mesure des paramètres cristallins en fonction des températures par mesures de biréfringence [38].

Les céramiques de KNN sont difficiles à densifier en raison de la volatilisation des alcalins K et Na [48].

Pour résoudre ce problème, plusieurs possibilités sont envisageables à savoir l'utilisation d'agents de frittage qui aident à baisser la température de frittage de KNN pur. Ces agents de frittage (1 à 2% molaire) ne rentrent pas dans la structure mais ils forment souvent une phase liquide, accélératrice de diffusion entre les grains de KNN solides, et se situent aux joints de grains. Cette phase liquide permet de consolider les grains de KNN et aide à mieux densifier les céramiques. Ces agents de frittage sont entre autres : ZnO, SnO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, K<sub>4</sub>CuNb<sub>8</sub>O<sub>32</sub>[48, 49]. L'autre possibilité consiste à jouer sur le rapport alcalins/niobium (A/B) pour améliorer la densification.

D'autres matériaux pérovskites sans plomb sont également étudiés. Parmi eux, le Ba (Zr, Ti) O ou BZT présente un comportement relaxeur. En 2006, Michau et al. ont réussi à élaborer du BZT en couche mince et à mettre en évidence le comportement relaxeur du matériau pour des températures inférieures à 200° K. Il s'agit du premier matériau relaxeur sans plomb élaboré en couche minces. Le BZT peut également être associé à du (Ba, Ca) TiO<sub>3</sub>, ou BCT, qui est un autre matériau pérovskite sans plomb. La solution solide obtenue, appelée BZT-BCT, a été étudiée par Liu et al. Qui mettent en évidence un point tricritique sur le diagramme de phase,

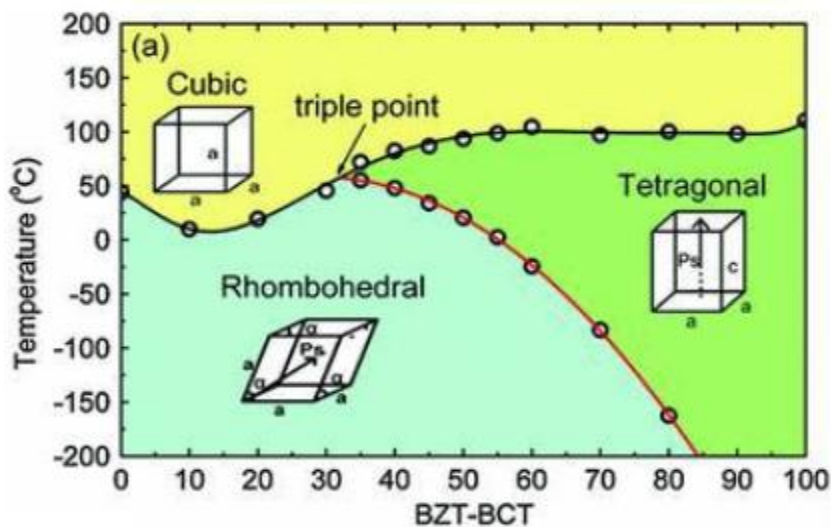


Figure 1.15 : Diagramme de phase du BZT-BCT

Pour une concentration particulière en BZT, il existe une température proche de la température ambiante à laquelle coexistent une phase cubique, rhomboédrique et tétragonale. La coexistence de ces trois phases facilite la rotation du vecteur polarisation et confère au matériau des propriétés piézoélectriques exacerbées. Liu et al. Rapportent un coefficient  $d$  de 620 pC/N. Cependant ce matériau présente une faible température de curie et nécessite une température de frittage élevée, ce qui limite son application dans plusieurs domaines.

## *Références Bibliographiques*

- [1] **Jean P. Mercier, Gérald Zambelli, Wilfried Kurz**, PPUR presses polytechniques. p 499, (1999).
- [2] **J.M.Hassonne, J. L. Barton, P. Bowen, C. P. Carry**, Céramiques et verres. Presses polytechniques et universitaires, EPFL (Lausanne- Suisse), Oct, (2005).
- [3] **D.D. Pollock**, physical properties of materials for engineers.CRC Press, Boca Raton, Florida, (1982).
- [4] **J.M.Dorlot, J.P.Bailon, J.Masounave**, Des matériaux, 2em édition, Montréal p 386, (1995).
- [5] **F.James Shackelford, H. Robert, S.Doremu**, Ceramic and Glass Materials Structure, Properties and Processing. Springer, p209, (2008).
- [6] **T. Richter, C.schuh, E.Suvaci and R. Moos**, Single crystal growth in PMNPT and PMPZT.J. Mater. Sci, p1757 – 1763, (2009).
- [7] **B.Micka**, Synthèse et propriétés fonctionnelles de céramiques et monocristaux piézoélectriques sans plomb (K, Na) NbO<sub>3</sub>. (Thèse doctorat), Université François – Rabelais de Tours, France, (2014).
- [8] **S.kennour**, Synthèse par technique sol-gel et caractérisation de compositions diélectriques de formulation (1-x) Na<sub>0.5</sub> Bi<sub>0.5</sub> TiO<sub>3</sub> – xBaTiO<sub>3</sub>. (Mémoire de magister), Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, Algérie, (2011).
- [9] **A.Barthélemy**, Développement de couches minces ferroélectriques sans plomb et intégration dans des antennes miniatures reconfigurables. (Thèse de doctorat), L'Université de Rennes 1 Comue Université Bretagne Loire, France, (2019).
- [10] **G.H.Haertling, Revla C. Buchanan**, Céramique Materials for Electronics Reval, piezoelectrooptic ceramics. p 139-225, (1986).

- [13] **A.Prato**, Elaboration de matériaux piézoélectriques sans plomb pour applications ultrasonores : application à la texturation de BaTiO<sub>3</sub>. (Thèse de Doctorat), l'Université de Limoges Matériaux Céramiques et Traitements de Surface, France, (2019).
- [14] **S.Hattna et Ch.Hachani**, Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau sans plomb, Mémoire de Master. Université Mohamed Khider de Biskra, Algérie, (2020).
- [15] **F.GADI**, Etude structurale et les propriétés électriques d'un matériau composite à base PZT-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Diplôme de Master) en : Génie des Procédés, Université Mohamed Khider – Biskra, Algeria, (2015).
- [16] **I.Redjimi et R.Boulanouar**, Synthèse de nouveaux matériaux de type PZT accordables pour applications industrielles. (Diplôme de Master) en : Génie des Procédés, Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie, (2013).
- [17] **Z.Chabira et S.Zeid**, Effet de dopage par le samarium (Sm) sur les propriétés structurales et morphologiques dans un matériau de type BNT dopé. (Mémoire de Master), Université Mohamed Khider de Biskra, Algérie, (2018 - 2019).
- [18] **J.M.Haussonne**, Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique. Presse Polytechniques et universitaires romandes, (2002).
- [19] **Kaddoussi.H.**, Etude de l'effet électro-calorique en corrélation avec les propriétés structurale, pyroélectriques et ferroélectrique de la solution Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub> (Zr<sub>0,1</sub> Ti<sub>0,9</sub>)<sub>1-y</sub>Sn<sub>y</sub>O<sub>3</sub>. (Thèse de Doctorat), l'Université de Picardie Jules Verne, France, (2016).
- [20] **N.Boulahia, L.Ayachi**, Etude de nouveaux matériaux ferroélectriques de type pérovskite simple ou complexe sans plomb. (Mémoire de master), université Mohammed Seddiki Ben Yahia –Jijel, Algérie, (2020).
- [22] **H.Thurnauer, J.Daederick**, J.U.S. Patent2, 429, 588, (1941).
- [23] **Jaffe, B., R. S. Roth, and S.Marzullo**, Properties of piezoelectric ceramics in the solid-solution series lead titanate-lead zirconate-lead oxide: tin oxide and lead titanate-lead hafnate. Journal of research of the National Bureau of Standards 55.5 p 239-254, (1955).

- [24] **A.Hizebry**, Propagation de fissures dans les céramiques piézoélectriques de type PZT : effet de dopage au potassium et au niobium. (Thèse doctorat) en génie des matériaux, Lyon, France, (2007).
- [25] **J. C. Mage**, Les résonateurs diélectriques. Revue technique Thomson-CSF. 14, 1, p.19-26, (1982).
- [26] **F.S. Galasso**, Structure properties and preparation of perovskite-type compounds.Pergamon press, p. 207, (1969).
- [28] **Z.Necira**, Etude structurale et physique des céramique sa base d'oxyde de type PZT. (Mémoire de magistère) en Sciences des matériaux, Université. Biskra, Algérie, (2005).
- [29] **N.Bettahar, F.Hamzaoui**, Cristallographie cours et exercice.Edition Elbayan, Alger, p 185, (2001).
- [30] **Viciu,Liliana, Vladimir O.Golub, and John B. Wiley**, Structural, thermal and magnetic characterization of the manganese oxyhalide layered perovskite, (MnCl) LaNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>." Journal of Solid State Chemistry 175.1, p 88-93, (2003).
- [31] **Mao,Yuanbing, Sarbajit Banerjee, and Stanislaus S. Wong**, Large-scale synthesis of single-crystalline perovskite nanostructures. Journal of the American Chemical Society 125.51, p 15718-15719, (2003).
- [32] **P.Ciambelli, S.Cimino, S. De Rossi, L.Lisi, G.Minelli, P. Porta, G. Russo**, Appl. Catal. B 29, p 239, (2001).
- [33] **Li,Kuiying**, et al, Surface electronic states and photovoltage gas-sensitive characters of nanocrystalline LaFeO<sub>3</sub>. Materials chemistry and physics 64.3, p 269-272, (2000).
- [34] **Zhang, Rui, Bei Jiang, and Wenwu Cao**, Elastic, piezoelectric, and dielectric properties of multi domain 0.67Pb (Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3-0.33</sub> PbTiO<sub>3</sub> single crystals. Journal of Applied Physics 90.7, p 3471-3475, (2001).
- [35] **M.Shuaib, and D. A. Hall**, Influence of atmospheric annealing on the conductivity of Mn-doped PZT ceramics. Key Engineering Materials. Vol. 442. Trans Tech Publications Ltd, (2010).

- [36] **L.Hamzioui**, Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire:  $\text{Pb}_{0.98} \text{Ca}_{0.02} [(\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.48})_{0.98} (\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}] \text{O}_3$  effet du dopage. (Thèse de doctorat), Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie, (2013).
- [37] **S.Malika**, Effets des conditions de synthèse sur les propriétés diélectrique, ferroélectriques et piézoélectriques de la composition  $[(\text{Na}_{0.535} \text{K}_{0.480})_{0.966} \text{li}_{0.058}] (\text{Nb}_{0.90} \text{Ta}_{0.10}) \text{O}_3$ . (Thèse de doctorat), Diss. Université Mouloud Mammeri, (2017).
- [38] **Quignon, S.** Synthèse et caractérisations de couches minces de matériaux piézoélectriques sans plomb. (Thèse de doctorat). Diss. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, (2013).
- [39] **Orlik.Kelly**, Nouvelles céramiques piézoélectriques sans plomb pour des applications sonar ou de contrôle non destructif. (Thèse de doctorat) .Diss, Université Polytechnique Hauts-de-France, (2019).
- [40] **Li,Yueming**, et al.Dielectric and piezoelectric properties of lead-free  $(\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5}) \text{TiO}_3$ – $\text{NaNbO}_3$  ceramics. *Materials Science and Engineering: B* 112.1, p 5-9, (2004).
- [41] **Vakhrushev, S. B., et al**, Phase transitions and soft modes in sodium bismuth titanate." *Ferroelectrics* 63.1, p 153-160, (1985).
- [42] **Hiruma, Yuji, Hajime Nagata, and Tadashi Takenaka**, Thermal depoling process and piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics. *Journal of applied physics* 105.8, 084112, (2009).
- [43] **H. Nagata, T. Shinya, Y. Hiruma, T. Takenaka**, Piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics. *Ceramic Transitions*.167, p 213–221, (2004).
- [44] **Zhou, Z. H.**, et al. Leakage current and charge carriers in  $(\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5}) \text{TiO}_3$  thin film. *Journal of Physics D: Applied Physics* 38.4 p 642, (2005).
- [45] **Hiruma, Yuji, Hajime Nagata, and Tadashi Takenaka**, Phase transition temperatures and piezoelectric properties of  $(\text{Bi}_{1/2} \text{Na}_{1/2}) \text{TiO}_3$ – $(\text{Bi}_{1/2} \text{K}_{1/2}) \text{TiO}_3$ – $\text{BaTiO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics. *Japanese journal of applied physics* 45.9S, p 7409,(2006).

- [46] **Yan, Hongjian**, et al. The dependence of the piezoelectric properties on the differences of the A-site and B-site ions for  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x)\text{TiO}_3$ -based ceramics. *Materials & design* 26.5, p 474-478, (2005).
- [47] **Egerton. L, Dolores M. Dillon**, Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium—sodium niobate. *Journal of the American Ceramic Society* 42.9, p 438-442, (1959).
- [48] **Lee, Yong-hyun**, et al, Piezoelectric properties and densification based on control of volatile mass of potassium and sodium in  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics* 47.6R 4620, (2008).
- [49] **Du, Hongliang**, et al. Preparation and piezoelectric properties of  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics with pressure-less sintering. *Materials Science and Engineering: B* 131.1-3, p 83-87, (2006).



# *Chapitre II :*

## *Techniques expérimentales*

## II.1. Introduction

La technique choisie pour former un solide ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé (la taille des grains, la porosité, l'état de surface, l'homogénéité, etc....)

La préparation des poudres est une étape importante des procédés de mise en forme. L'objectif est d'obtenir une poudre qui permet, d'une part, l'obtention de la microstructure recherchée, généralement dense et homogène, pendant la mise en forme et d'autre part, qui assure une densification satisfaisante au frittage [1,2].

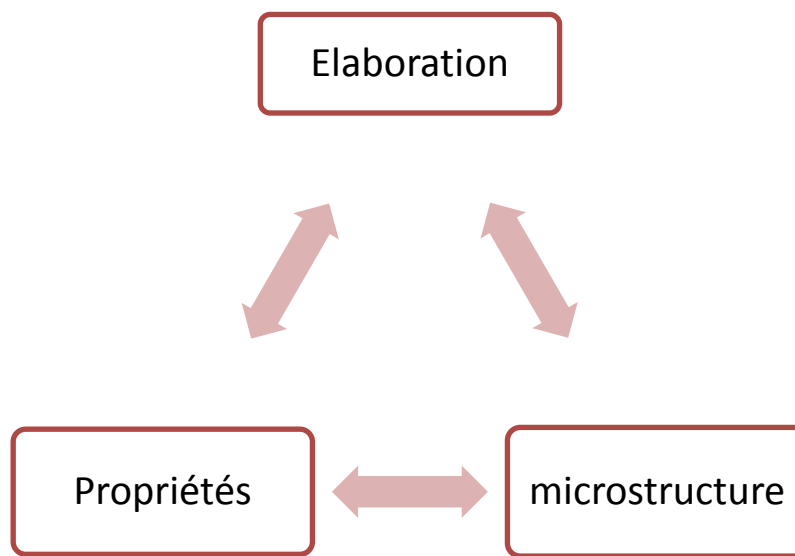
Il existe deux grandes voies de fabrication des céramiques [3].

- ❖ la voie solide (méthode céramique).
- ❖ la voie liquide ou chimique.

Nous nous intéressons, ici, à la méthode céramique la plus utilisée au laboratoire et à l'industrie à cause de sa simplicité et son faible coût de revient.

Dans ce chapitre, nous présentons la technique expérimentale utilisée pour l'élaboration et les principales méthodes d'analyse à l'état cristallin des matériaux piézoélectriques sans plomb de type KNN.

Ces propriétés piézoélectriques vont dépendre aussi de leur microstructure, c'est à dire de la morphologie, la nature des phases en présence et la structure cristallographique (**figure II.1**).



**Figure II. 1 : Relation entre l'élaboration, la microstructure et les propriétés**

## II.2 .La méthode céramique

La méthode céramique c'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie et dans la chimie du solide. A la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme solide qui sont intimement mélangées. Les réactifs, des oxydes et/ou des carbonates sous forme des poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leur température de fusion respective de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. L'obtention d'un mélange homogène composé des particules à faible taille facilitera ensuite la **cinétique** de la réaction. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du coeur vers l'interface réactionnelle jusqu'à l'obtention de la phase. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. [4]

La méthode céramique présente quelques inconvénients et des avantages :

- ❖ Elle assez facile et rapide à mettre en oeuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs.
- ❖ La granulométrie des particules joue un rôle très important sur la vitesse de la réaction et sur l'homogénéité du composé obtenu, car la diffusion à l'état solide est lente. On peut compenser ceci en faisant des broyages intermédiaires. [4]
- ❖ Elle met en jeu des hautes températures qui nécessitent des grandes quantités d'énergie.
- ❖ Techniquement difficile à produire des particules fines.
- ❖ Large distribution de taille.
- ❖ Mauvaise homogénéité et pureté.
- ❖ Difficultés à éviter les secondes phases.

### II.3. Procédure expérimentale

Notre solution solide KNN-LZS est préparée à partir du mélange des produits de départ (oxydes de base et dopants).

#### II.3 .1. Les produits de départ

Les produits de départ utilisés sont:  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$  et  $ZnO$  dont les taux de pureté sont donnés dans le tableau II.1. Pour le dopage avec le lanthane en site A de la structure pérovskite on utilise l'oxyde de lanthane  $La_2O_3$ . Les quantités des produits nécessaires à la synthèse d'un mélange d'environ 7g sont calculées, pesées et mélangés.

##### II.3.1.1 Les oxydes et les carbonates de bases :

###### ► Carbonate de potassium $K_2CO_3$

Le carbonate de potassium  $K_2CO_3$ , est un solide ionique, qui a l'aspect dans la nature d'un sel blanc ou légèrement coloré, basique et hygroscopique, fondant vers 900 °C mais se décomposant avant ébullition. Ces amas constituent une roche évaporite qui représente ses gisements naturels, par exemple près de la mer Morte.



Figure II. 2 : La poudre de carbonate de potassium

###### ► Carbonate de sodium $Na_2CO_3$

C'est une poudre granuleuse de couleur blanche, inodore et la masse molaire de  $Na_2CO_3$  est égal à 105,99g/mol et de Point de fusion à 851°C. Il est soluble dans l'eau (28.5%).

Insoluble dans l'alcool. Lorsqu'il est chauffé jusqu'à décomposition, le carbonate de sodium anhydre dégage des vapeurs toxiques de monoxyde et dioxyde de carbone [5].



**Figure II. 3 : La poudre de carbonate de sodium**

### ► L'oxyde de niobium ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )

L'oxyde de niobium, cristallisé ou non, a potentiellement un grand intérêt en catalyse hétérogène. Est de symétrie orthorhombique (Pbam) possédant les paramètres de maille  $a= 6,1750$  ;  $b= 29,1750$  ;  $c= 3,9300$ ,  $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$ .

En effet, il est connu que l'acide niobique (oxyde de niobium hydraté amorphe) est actif pour de nombreuses réactions catalysées par une acidité de Brønsted forte [6].



**Figure II. 4 : La poudre d'oxyde de niobium**

### II.3.1.2 Les dopants

#### ► L'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ )

Est un composé chimique de formule «  $\text{ZnO}$  ». Cet oxyde se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche communément appelée « zinc blanc » ou « blanc de zinc » non soluble dans l'eau. Ce solide est utilisé dans de nombreuses applications, telle que la fabrication de verres, de céramiques [7,8].



Figure II.5 : La poudre d'oxyde de zinc

► **Trioxyde d'Antimoine  $\text{Sb}_2\text{O}_3$**

C'est une poudre blanche (figure II. 6) qui se transforme en  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  en présence d'atmosphère d'oxygène. Sa température de fusion est d'environ  $656^\circ\text{C}$



Figure II. 6 : La poudre de trioxyde d'antiomoine

► **l'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$**

L'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$ , fourni par Aldrich (pur à 99,9%, -325 mesh) est présenté comme étant très sensible à l'eau et au dioxyde de carbone. Sa masse molaire est de  $325,82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Sa densité est de 6,51. [9]



Figure II. 7 : La poudre d'oxyde de lanthane

## II.3.2 Elaboration

### II.3.2.1 Préparation de la céramique

Elaboration de KNN par voie solide est un procédé facile à mettre en œuvre. C'est la méthode la plus directe pour la préparation des solutions solides de KNN. Le (Tableau II.1) résume les caractéristiques des produits de départ.

La mesure des propriétés diélectriques et piézoélectriques des matériaux céramique de, type KNN demande une préparation spéciale qui permet d'obtenir des échantillons denses, homogènes, dépourvus de cassures et présentant des faces bien lisses.

La fabrication des céramiques se fait en plusieurs étapes comme en peut voir sur la (Figure II. 8)

**Tableau II. 1: Caractéristiques des produits de départ**

Oxydes		Masse molaire g/mole	Degré de pureté %	
Le produit de bases	Carbonate de Potassium	$K_2CO_3$	138.20	99
	Carbonate de Sodium	$Na_2CO_3$	105.98	99.8
	L'oxyde de niobium	$Nb_2O_5$	336.48	99.9
	L'oxyde de Zinc	$ZnO$	81.39	99.8
Les dopants	Trioxyde d'Antimoine	$Sb_2O_3$	291.5	99
	l'oxyde de lanthane	$La_2O_3$	325,82	99.99



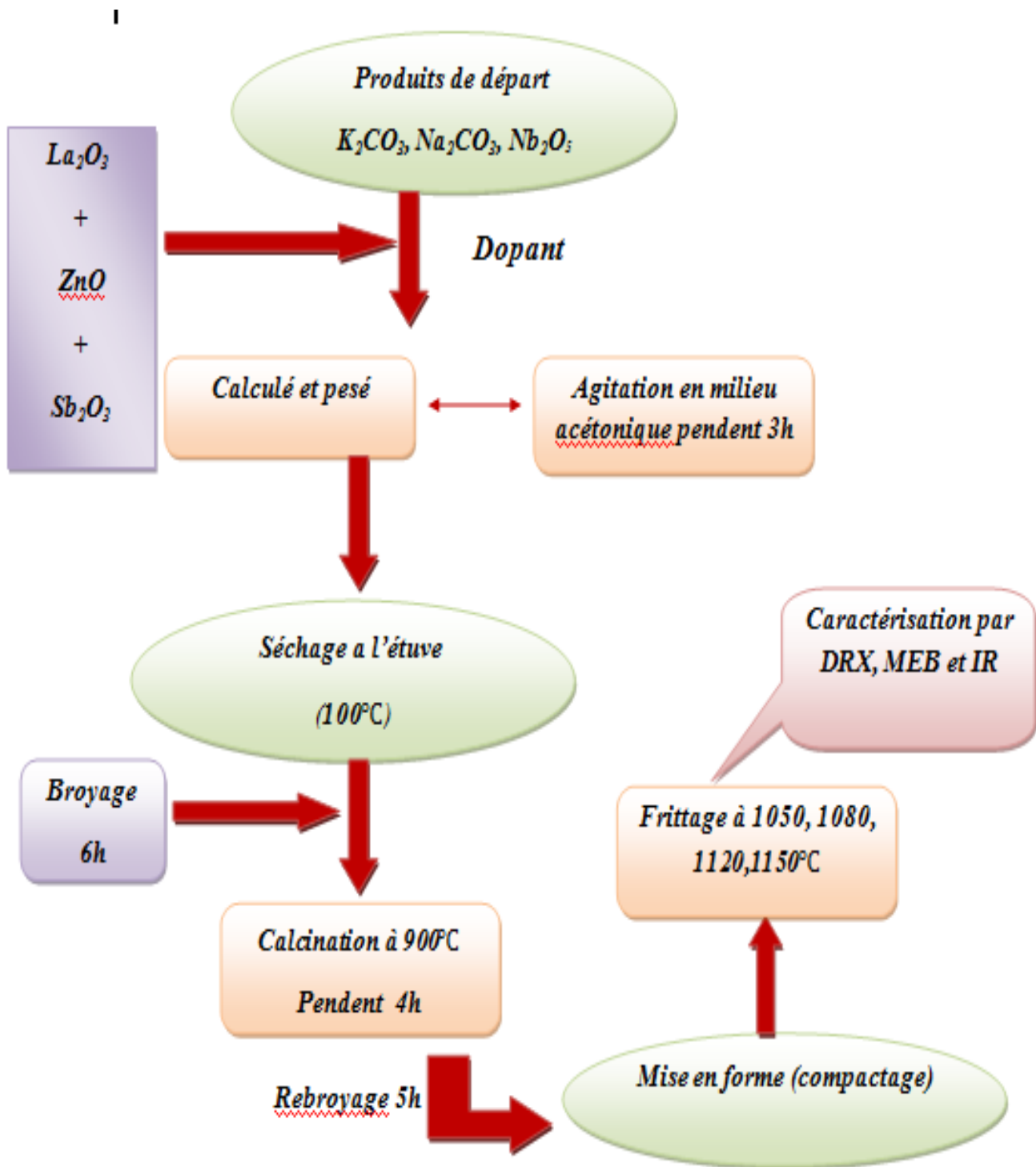


Figure II.8: Les principales d'étapes de préparation des céramiques de KNN

Les poudres ont été élaborées par voie solide. Ce procédé présente l'avantage d'être facile à mettre en oeuvre et peu coûteux. Il consiste à faire réagir, à haute température, un mélange



d'oxyde des éléments du matériau à élaborer. Cette technique se fait en quatre étapes principales : Pesée et agitation, broyage, calcination et frittage.

### II.3.2.2. Pesée et agitation

Il s'agit d'une phase essentielle du cycle de fabrication d'une céramique. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. La pesée des oxydes, dont les proportions stœchiométriques, est effectuée à l'aide d'une balance à précision de +/- 0,0001 gr. Puis l'étape d'homogénéisation de nos poudres est réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique avec la présence d'acétone ( $T_{eb}=56,05^{\circ}\text{C}$ ).

Il faut noter que le choix de l'acétone s'est basé sur le fait que celui-ci possède un point d'évaporation basse, donc un séchage rapide. [10]

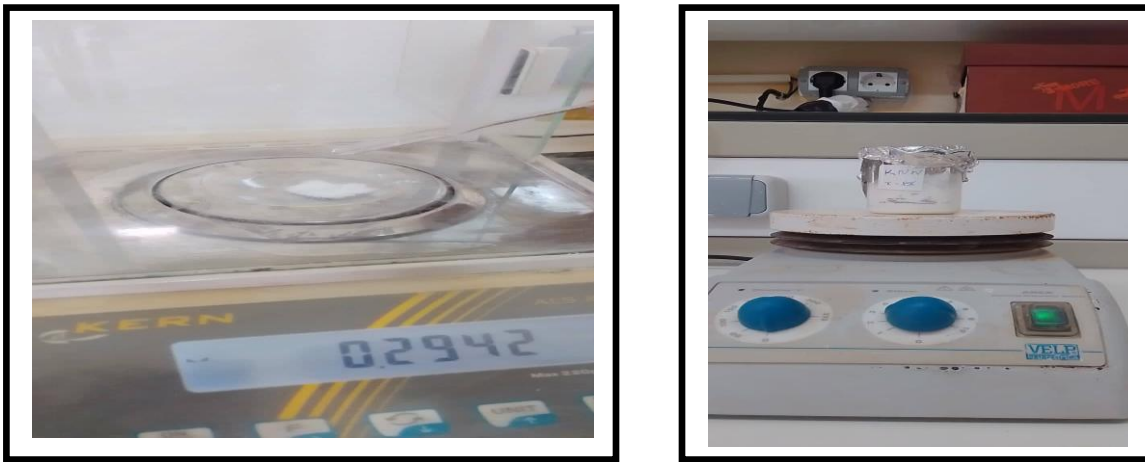


Figure II.9: balance électronique pour la Pesée de la poudre et l'agitateur magnétique

### II.3.2.3. Etuvage

Cette étape consiste à sécher le mélange obtenu à une température  $100^{\circ}\text{C}$  pendant un demi-jour jusqu'à l'évaporation d'acétone. Les composés sont de nouveau sous forme de poudre. [10].



**Figure II.10 : Etuve**

#### **II.3.2.4. Broyage**

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'une céramique.

C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. On fait le broyage dans un mortier en verre pendant six heures. Ceci permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la formation de phase par diffusion solide /solide plus rapide. [11].



**Figure II.11: Broyage**

### II.3.2.5. Calcination

Cette opération a pour but de transformer le mélange de poudre en un matériau dont on veut maîtriser la nature chimique, la nature cristalline et la réactivité. En effet ce matériau doit correspondre à l'élément constitutif principal de la céramique finale. La calcination consiste à faire subir aux matériaux pulvérulents un cycle thermique au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase cristalline recherchée ou tout du moins former un mélange de phases différent du mélange initial. [12]

Les traitements thermiques sont constitués par un certain nombre d'opérations combinées de chauffage et de refroidissement ayant pour but :

D'améliorer les caractéristiques des matériaux et rendre ceux-ci plus favorables à un emploi donné, à partir des modifications suivantes :

- ❖ Augmentation de la résistance à la rupture et de la limite élastique Augmentation de la dureté, permettant à des pièces de mieux résister à l'usure ou aux chocs. [4]

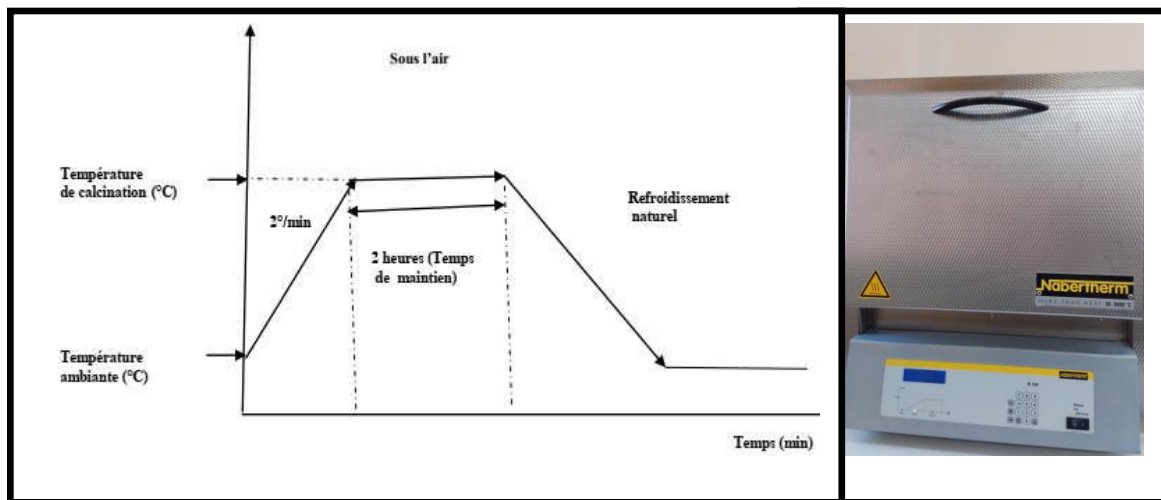


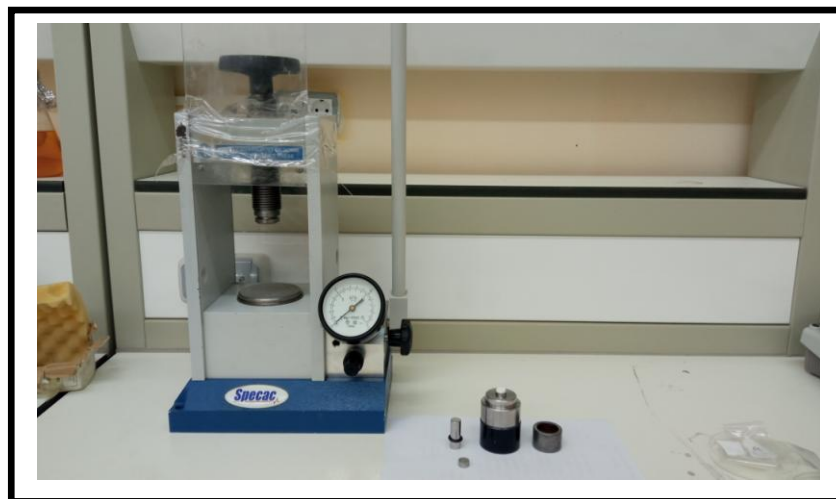
Figure II.12: Cycle thermique de calcination [16].

### II.3.2.6. Rebroyage

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, l'homogénéiser la poudre et augmenter sa réactivité. Ce broyage est réalisé dans des conditions identiques au premier broyage. [13]

### II.3.2.7. La mise en forme:

La mise en forme de nos échantillons de masses 1.2 g est faite dans une matrice cylindrique, moule en acier, sous pression uni-axiale en utilisant une presse hydrostatique avec une pression variant de 1,5 à 3,5 tonnes par  $\text{cm}^2$  (**Figure II.13**). Un liant organique, (solution aqueuse d'alcool polyvinylique APV à 5% en masse dans l'eau), est ajouté, en quelques gouttes, pour favoriser le glissement des grains les uns par rapport aux autres et homogénéiser la pression lors de cette mise en forme. Ce liant est ensuite éliminé par traitement thermique [14].



**Figure II.13 : La presse et le moule utilisée pour la préparation des pastilles.**

### II.3.2.8. Frittage

Ce traitement thermique a pour but de terminer la formation de la phase cristalline et de permettre la densification de la céramique. Cette opération consiste à chauffer le matériau à haute température mais au-dessous de la température de fusion. Il s'agit de faire croître des liaisons entre les grains, ce qui se traduit par une consolidation et une diminution du volume [15].

Le phénomène de frittage conduit, grâce à des phénomènes de diffusion, à la consolidation et à la densification d'un compact granulaire sous l'effet d'un traitement thermique. Au cours de ce processus, les mécanismes engagés tendent à diminuer l'enthalpie libre du système. Cette diminution se traduit essentiellement par une réduction de l'énergie de surface (surface libre des particules puis surface des pores). De ce fait, le frittage résulte d'abord en la formation de zones de raccordement (appelées ponts ou cous) entre les particules, puis en la disparition progressive

de la porosité résiduelle. Le frittage représente la dernière et importante étape de l'élaboration de la céramique.

Dans l'industrie, le but pratique du frittage est l'obtention, à la température la plus basse possible d'un matériau poly-cristallin ayant des dimensions géométriques et une microstructure contrôlées [16].

Dans le frittage, on distingue trois étapes principales qui se produisent pendant la montée en température et le palier de frittage. A basse température, dans un premier temps il se produit un réarrangement des particules favorisées par des contraintes internes en présence d'une phase liquide qui se collent entre elles en développant des zones de raccordement, en suite il y a densification et élimination des porosités inter granulaires.

En fin les grains grossissent et les porosités fermées sont progressivement éliminées. Dans les deux dernières phases du frittage, on constate une prédominance des phénomènes de diffusion en volume et au joint de grain [17].

Les échantillons à fritter sont placés dans un creuset fermé par un couvercle en alumine. La température de frittage choisie est de : 1050 °C, 1080°C, 1120 °C et 1150°C, avec une vitesse de chauffage 2 °C/min, pendant quatre heures.

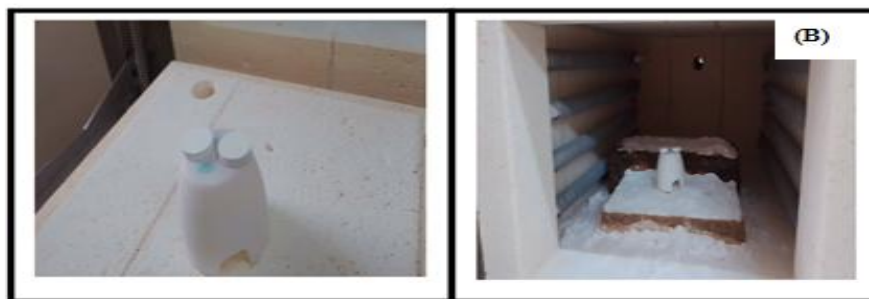
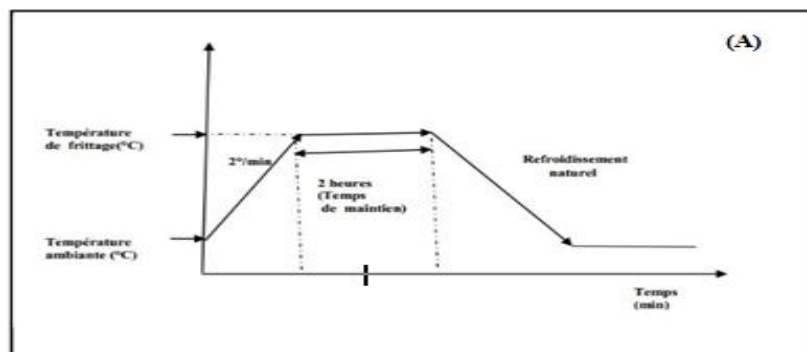


Figure II.14 : A : Schéma des cycles de frittage, B : Les étapes de Frittage.

## II.4. Caractérisation morphologique des céramiques

### II.4.1. Densité (d)

La densité dépend fortement de la température de frittage, plus le matériau est dense plus ces propriétés sont meilleures. La densité des échantillons frittés est calculée à partir des mesures directes des dimensions de ces dernières à l'aide d'un Pied à coulisse électronique et de leur masse grâce à une balance électronique en appliquant la relation suivante: [18]

$$d = \frac{m}{\pi \left(\frac{\Phi}{2}\right)^2 e} \quad (\text{II.1})$$

Où:

**m**: Masse de l'échantillon (g).

$\Phi$  : Diamètre de l'échantillon (cm).

**e** : Épaisseur de l'échantillon (cm).



Figure II.15 : Pied à coulisse électronique.

### II.4.2. Porosité (P)

L'intérêt de l'étude de la porosité en fonction de la température est multiple, le plus important c'est d'aboutir à des échantillons de céramiques encore moins poreux, parce que leurs propriétés mécaniques dépendent de leur porosité. Ce point constitue en effet un paramètre critique dans la technologie des céramiques de type KNN.

La porosité est exprimée par la relation: [18]

$$P = 1 - \frac{d}{d_{thé}} \quad (II.2)$$

Où:

d: Densité calculée à l'aide d'un palmaire électronique.

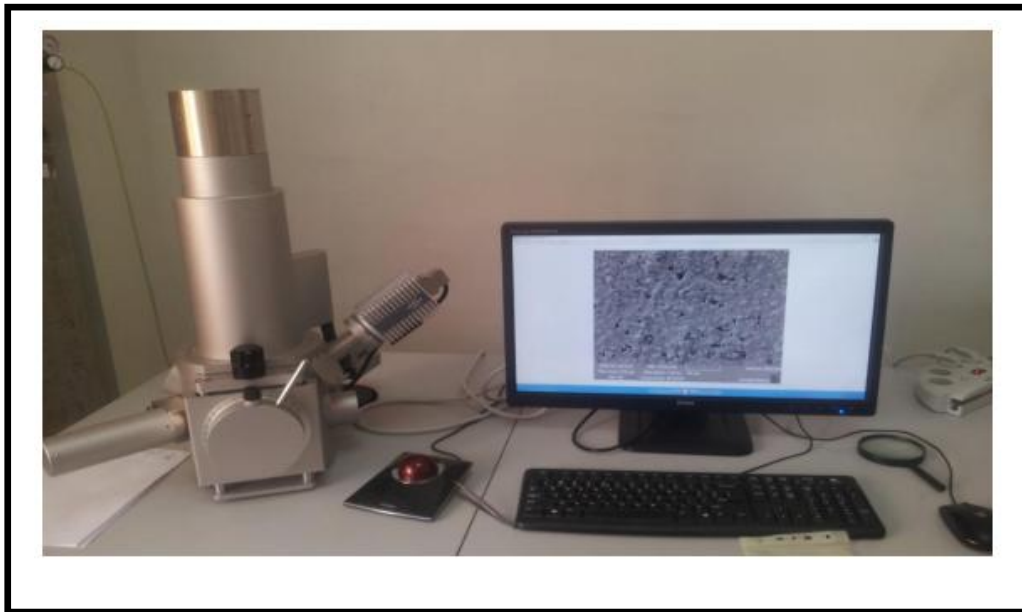
d<sub>thé</sub>: Densité théorique.

## II.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage est fondée sur les interactions électrons-matière. Elle permet l'obtention d'images de hautes résolutions de la surface de l'échantillon avec des profondeurs de champs supérieures à la microscopie optique. . [19]

### II.5.1. Principe de fonctionnement

Les principaux éléments composant un Microscope Electronique à Balayage sont : une source d'électrons (canon) et un dispositif de haute tension, une colonne maintenue sous un vide secondaire, un ensemble de lentilles électroniques permettant l'obtention d'un fin faisceau, une platine permettant d'installer les échantillons, un détecteur d'électrons couplé à un amplificateur de signal et enfin un système de visualisation des images (**Figure II.16**).



**Figure II.16: Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500,000 ou plus) [19].

L'analyse par MEB apporte des informations sur la forme et la taille des grains après frittage des échantillons. Elle permet d'évaluer qualitativement la présence de la porosité et les phases secondaires.

C'est une technique basée sur la détection des électrons secondaires récoltés par bombardement de l'échantillon. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon, et les électrons réfléchis sont collectés par un détecteur, le signal ainsi obtenu est transformé en un point lumineux sur l'écran d'un tube à rayons cathodiques, la brillance de ce point dépend de l'intensité du signal détecté, et sa position sur l'écran correspond à celle du point frappé par le faisceau d'électrons.

## **II.6. Analyse de la structure cristalline par diffraction des Rayons X**

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale incontournable dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou poly cristallins). Elle permet notamment de déterminer la structure des matériaux étudiés, d'observer des transformations de phases au cours des divers traitements notamment des recuits sous atmosphère inerte ou oxydante et les différencier, mais aussi de déterminer les contraintes résiduelles, la forme et la taille des grains

Le principe repose sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde, cela veut dire, la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (**Figure II.17**). [20]



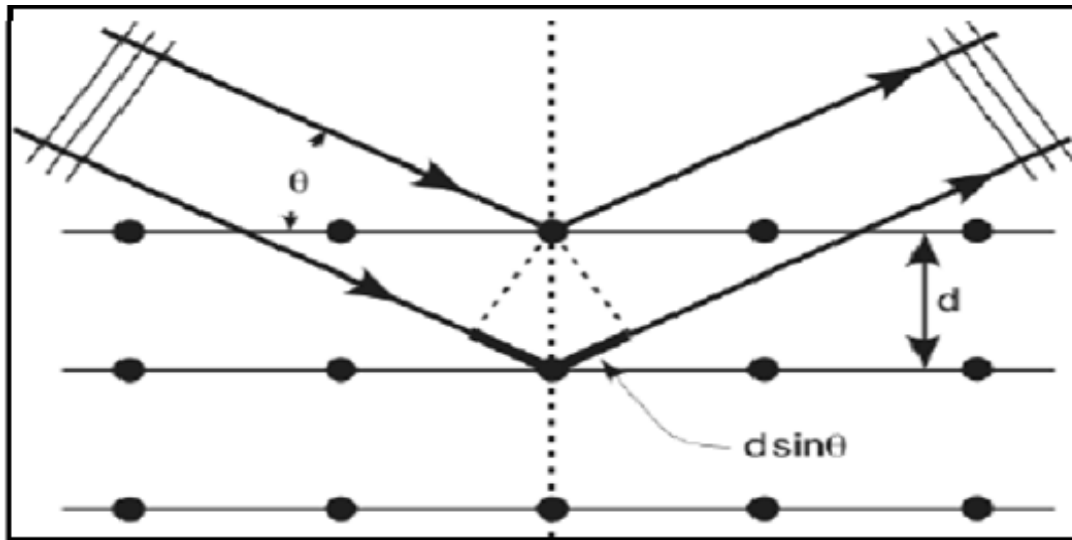


Figure II.17 : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl).

La diffraction a lieu lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2d_{(hkl)} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{II.3})$$

Avec :

- $d(hkl)$ : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance séparent les plans d'incidence (hkl).
- $\theta$ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié (angle de Bragg).
- $n$  : ordre de la réflexion.
- $\lambda$ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Dès lors, pour obtenir la valeur des différentes distances inter-réticulaires, il suffit de déterminer les valeurs de  $\theta$  pour lesquelles le matériau diffracte.

Pour obtenir de beaux diagrammes de diffraction RX, il faut d'abord un bon échantillon, il est préférable de réduire l'échantillon à analyser sous forme de poudre. Il faut utiliser le maximum de poudre pour avoir moins un millimètre d'épaisseur analysable. Idéalement, les grains doivent avoir un diamètre compris entre dix 10 et 50  $\mu\text{m}$ . la mesure sera alors moins sensible aux orientations du matériau.

Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme  $I = f(2\theta)$ . Le principe de diffraction est représenté sur la (figure II. 18)

Les diagrammes sont réalisés sur un diffractomètre vertical, (Miniflex 600 type Rigaku) , utilisant les radiations  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda_{K\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$ ). [20]

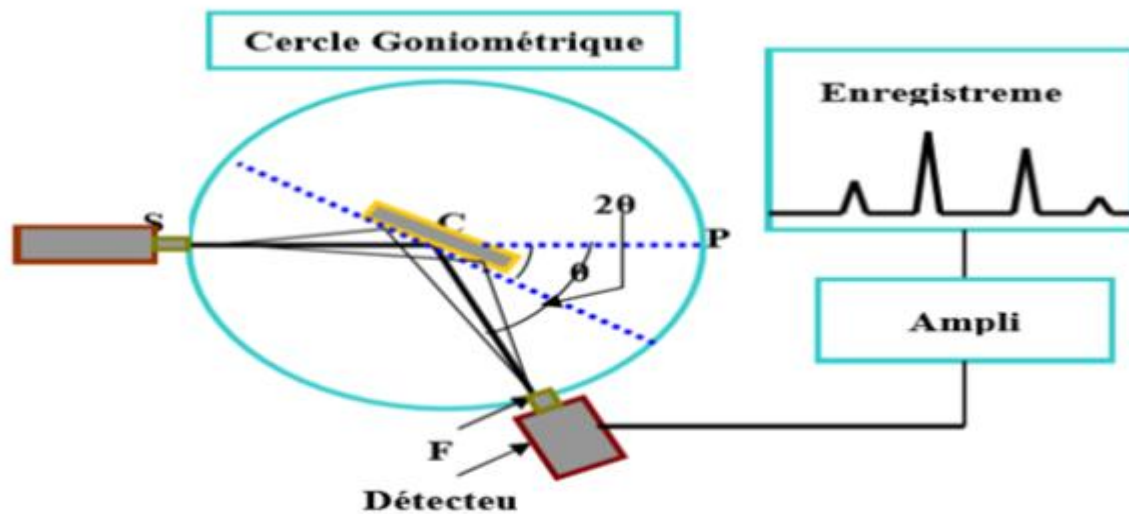


Figure II.18: Principe du diffractomètre à poudre.

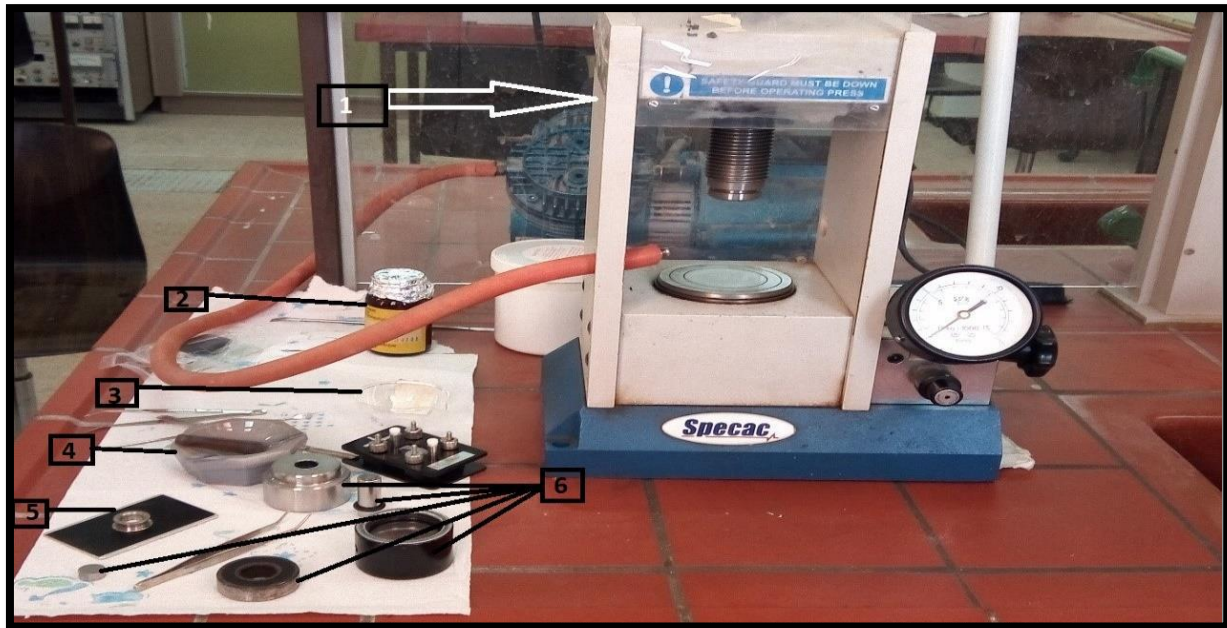
## II.7. Analyse par Spectroscopie infrarouge (IR)

### II.7.1. Principe de l'analyse

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR: Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon analysé. Dans les cramiques de structure pérovskite, l'étude des spectres d'absorption en infrarouge permet d'identifier les bondes B-O et O-B-O de la structure  $ABO_3$ , confirmant ainsi la formation de la phase pérovskite recherchée. La grandeur physique placée en ordonnée de ces spectres infrarouges peut être soit la transmission :  $T = I / I_0$ , soit l'absorbance :  $A = -\log(T)$ , où  $I_0$  et  $I$  représentent respectivement les intensités incidente et transmise par l'échantillon. [21]

### II.7.2. Dispositif expérimental

Les échantillons à analyser se présentent sous forme de pastille. Elles sont préparées par un mélange de 0,2 g de KBr (desséché) et 0,001 g de l'échantillon qui est broyé dans un mortier en agate et ensuite comprimé par une presse hydraulique. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à Transformée de Fourier de type FTR-8400S SHIMADZU (Figure II.19) qui réalise une analyse simultanée dans la gamme de nombres d'onde compris entre 400 et  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . [21]



1 : Presse hydraulique.

2 : KBr.

3 : creuset

4 : Mortier en Agathe.

5 : Support pour pastille.

6 : Moule à pastiller.



Figure II.19 : Schéma de principe du spectrophotomètre FTIR et Spectromètre infrarouge FTIR utilisé

## *Références Bibliographiques*

- [1] **L. Smart et E. Moore**, Introduction à la chimie du solide, 107, Masson, Paris, (1997).
- [2] **P. Boch**, Matériau et processus céramiques, 143, Hermès science Europe LTD, (2001).
- [3] **A.Meklid**, étude De la transition de phase de la solution Solide de céramiques piézoélectrique dans le Système ternaire  $:(0.80-x)\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3 - 0.20\text{PbZrO}_3$ .(Mémoire de Magistère), Université de Kasdi Merbah Ouargla , Algérie, (2011).
- [4] **H.Korichi**, Synthèse et caractérisation d'une nouvelle solution solide de type pyrochlore de formule  $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$  : application catalytique. mémoire de magister, Université d'Oran, (2013-2014).
- [5] **Hattna.S et Hachani.Ch**, Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau sans plomb. (Mémoire de Master), Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, (2020).
- [6] **K.Zouaoui**, Synthèse et caractérisation physique et Chimique de pyrochlore de formule générale  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$ .(Mémoire de Magistère), L'université d'USTO, (2013).
- [7] **K.Laurent**, Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques ( $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZnO}$ ) synthétisés par voie électrochimique. (Thèse de Doctorat), Université paris-Est, France, (2008).
- [8] **C.W. Stearn, R.L. Carroll**, Paleontology – The Record of Life. New York. John Wiley et Sons, (1989).

- [10] **H. Menasra**, Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire:  $Pb_{0.95}(La_{1-z}, Biz)_{0.05}[(Zr_{0.6}, Ti_{0.4})_{0.95}(Mn_{1/3}, Sb_{2/3})_{0.05}]O_3$  .(thèse de doctorat), Université Mohamed Khider Biskra , Algérie ,(2013).
- [11] **O.kribaa** ,Etude des caractéristiques microstructurales et électriques de la solution solide  $Pb_{1-xy}Sm_xNd_y[(Zr_{0.55}, Ti_{0.45})_{1-z}, z(Y_{2/3}, Mo_{1/3})_{1/2}, z(Y_{2/3}, Ni_{1/3})_{1/2}]O_3$  Dans le système quaternaire .(thèse de doctorat), Université Mohamed Khider Biskra , Algérie ,(2015).
- [12] **D.Brahi**, élaboration et caractérisation d'une céramique diélectrique a base de palygorskite. (Mémoire de Master), Université m'hamed Bougara-Boumerdes, Algérie, (2016).
- [13] **A.Aydi**, Elaboration et caractérisation diélectrique de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule  $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$  (M= Ba, Ca). (Thèse doctorat), Université Bordeaux 1, (2005).
- [14] **B.Jaffe**, Piezoelectric Ceramics, Academic press, London, P317, (1971)
- [15] **F.Kahoul**, Élaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP). (Thèse de doctorat), Université Mohamed khider, Biskra, Algérie, (2013).
- [16] **M.Abba**, Synthèse caractérisation et étude des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT:  $Pb_{1-y}La_y[(Zr_xTi_z(Mo_{1/3}In_{2/3})_{1-(x+z)})_{1-y/4}]O_3$  .( thèse de doctorat), Université Mohamed Khider, Biskra , Algérie, (2013).
- [17] **A.Sakri**, Étude du système  $(1-x)Pb(Zn_{1/3}, Sb_{2/3})O_3xPb_{0.98}La_{0.02}(Zr_{0.48}, Ti_{0.52})O_3$  Stabilité de la structure pérovskite et propriétés électromécaniques. (thèse de doctorat), Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie, (2015).
- [18] **L.Hamzioui**, Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire:  $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$  effet du dopage.( thèse de

doctorat), Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie, (2013).

- [19] **J .Marteau**, Caractérisation multi-échelle et analyse par essai d'indentation instrumentée de matériaux à gradient générés par procédés mécaniques et thermochimiques de traitement de surface. Diss. Compiègne, (2013).
- [20] **S.Rahmia, L.Oumeddour**, Etude de la cinétique de cristallisation des céramiques du type :  $1-x$  (Ba, Ca $_{1-y}$ ) TiO<sub>3</sub> –  $x$ Ba (Zr<sub>z</sub>, Ti $_{1-z}$ ) O<sub>3</sub>. (Mémoire de Master II ), université 08 mai 1945 guelma , Algérie ,(2020).
- [21] **Z.NECIRA**, Etude de système quaternaire  $x$ PbZrO<sub>3</sub>- $y$ PbTiO<sub>3</sub>-  $z$ Pb(Mg $_{1/3}$ , Nb $_{2/3}$ ) $_{1/2}$ O<sub>3</sub>-  $z$ Pb(Ni $_{1/3}$ ,Sb $_{2/3}$ ) $_{1/2}$ O<sub>3</sub> près de la frontière morphotropique de phase(FPM). (thèse de doctorat), Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, (2018).

# *Chapitre III :*

*Etude structural de la  
solution solide KNN*

### **III.1.Introduction**

Les céramiques piézoélectriques sont importantes et largement utilisées pour les capteurs, les actionneurs, les transducteurs, les buzzers et les dispositifs électriques en raison de leurs excellentes propriétés électriques. Cependant, ces céramiques piézoélectriques sont principalement des céramiques à base de PZT, qui contiennent plus de 60% de plomb. La toxicité du plomb constitue une menace sérieuse pour la santé humaine et l'environnement. Il est donc urgent de développer des céramiques piézoélectriques sans plomb pour remplacer les céramiques PZT-plomb. Récemment, une grande attention a été accordée aux propriétés piézoélectriques basées sur les céramiques de type KNN, en raison de leur température de Curie élevée, et de leurs propriétés piézoélectriques élevées. [1]

Les céramiques KNN pures ont des difficultés à devenir totalement denses en utilisant les méthodes de frittage ordinaires [2, 3]. La raison de ce problème est que  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{K}_2\text{CO}_3$  s'évaporent facilement à haute température [4]. La stabilité de phase des céramiques pures KNN est limitée à 1140°C selon le diagramme de phase pour  $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$  [5].

Diverses méthodes sont employées pour localiser les compositions correspondant à la frontière morphotropique de phase des céramique de type KNN et ses dérivées (addition des dopants), parmi les quelles:

- ❖ L'analyse par diffraction des rayons X [6].
- ❖ L'analyse théorique thermodynamique [7,8].
- ❖ Les mesures des propriétés diélectriques et piézoélectriques [9,10].

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence de dopage par (La) en site A et (Zn, Sb) en site B et quelques conditions de frittage (vitesse d'échauffement et le temps de maintien) sur la microstructure, et la morphologie du matériau céramique KNN-LZS qui été faite par la méthode céramique (la voie solide).



## III.2. Synthèse et caractérisation de la solution solide

### III.2.1. Synthèse de la poudre solution solide KNN-LZS

Les céramiques de type KNN-LZS ont été fabriquées par la méthode céramique (par voie solide). Définie de façon détaillée, dans le chapitre précédent. La formule chimique des échantillons que nous avons choisie pour cette étude est:  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{La}_x[(\text{Nb}_{0.85}\text{Zn}_{0.1}\text{Sb}_{0.05})]\text{O}_3$

Nous limiterons notre étude expérimentale à une série, on faisant varier :

- ❖ X prend les valeurs 0.0; 0.02 % successivement
- ❖ Les températures de frittage (1050, 1080, 1120 et 1150 °C).

Les matières premières utilisées sont des poudres de carbonates, des oxydes ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) et l'acétone comme solvant. On note que Les carbonates et les oxydes sont à l'état solide (des poudres).

Le tableau ci-dessous (**Tableau III.1**) résume les différentes compositions que nous allons synthétiser.

**Tableau III.1: Différentes compositions préparées pour notre étude.**

N°	Echt x	Matrice $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{La}_x[(\text{Nb}_{0.85}\text{Zn}_{0.1}\text{Sb}_{0.05})]$
1	0.00	$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})[(\text{Nb}_{0.85}\text{Zn}_{0.1}\text{Sb}_{0.05})]\text{O}_3$
2	0.02	$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.98}\text{La}_{0.02}[(\text{Nb}_{0.85}\text{Zn}_{0.1}\text{Sb}_{0.05})]\text{O}_3$

## III.3. Etude des critères de stabilité de la structure pérovskite

Le **Tableau III.2** représente les propriétés de chaque constituant de KNN-LZS qu'on va utiliser pour vérifier les conditions de la stabilité de la structure pérovskite.

Tableau III.2 : Rayons ioniques et pourcentage des éléments composant les Matrices préparé.

	Rayon ionique (Å)	N° De Valence	Composition	
			N°1	N°2
<b>K<sup>+</sup></b>	1.49	1	50	49
<b>Na<sup>+</sup></b>	0.72	1	50	49
<b>La<sup>+3</sup></b>	0.605	3	0	2
<b>Nb<sup>+5</sup></b>	0.74	5	85	85
<b>Zn<sup>+2</sup></b>	0.77	2	10	10
<b>Sb<sup>+3</sup></b>	0.645	3	5	5
<b>O<sup>-2</sup></b>	1.40	2	100	100

### III.3. 1. Condition d'électroneutralité

Le (Tableau III.3) représente les résultats de la condition d'électroneutralité de chaque échantillon de KNN-LZS étudié.

Tableau III.3: Les conditions d'électroneutralité

	<b>X</b>	$\sum_{i=1}^k X_{Ai} n_{Ai}$	$\sum_{j=1}^l X_{Bj} n_{Bj}$	$\sum_{i=1}^k X_{Ai} n_{Ai} + \sum_{j=1}^l X_{Bj} n_{Bj}$
<b>Composition N°1</b>	0	1	4.6	5.6
<b>Composition N°2</b>	0.02	1.04	4.6	5.64

On observe que la somme des nombres de valence pour la partie A et B de la structure pérovskite est près de six (5.6) pour toutes les compositions.

Les valeurs de ce tableau confirment bien la stabilité de la structure pérovskite des compositions étudiées (critère de la condition d'électroneutralité).

### III.3. 2. Condition Stœchiométrique

Le (Tableau III.4) représente les résultats de la condition stœchiométrique de chaque composition de KNN-LZS étudié.

Tableau III.4 : La condition stœchiométrique.

	X	$\sum_{i=1}^k X_{Ai}$	$\sum_{j=1}^l X_{Bj}$
Composition N°1	0	1	1
Composition N°2	0.02	1	1

La somme des fractions  $\sum_{i=1}^k X_{Ai}$  et  $\sum_{j=1}^l X_{Bj}$  est égale à 1 pour l'ensemble des compositions, alors on dit que la condition stœchiométrique est vérifiée.

### III.3. 3. Condition géométrique

Le (Tableau III.5) représente les résultats de la condition géométrique de chaque composition de KNN-LZS étudié.

Tableau III.5 : La condition géométrique

	X	T
Composition N°1	0	0,9440
Composition N°2	0.02	0,9245

D'après les valeurs du facteur de tolérance illustré dans le (Tableau III.5). On observe que la valeur de ce facteur pour l'ensemble des compositions est inférieure à 1, ce qui confirme que les compositions qu'on a sélectionnés pour cette étude sont stables en terme géométrique, car la structure pérovskite sera plus stable que t est proche de 1.

Après la vérification de toutes les conditions de stabilité de la structure on passe à la synthèse de nos compositions.

**Tableau III.6 : Les masses nécessaires des oxydes et des carbonates pour les différentes compositions.**

Les oxydes et les carbonates	La masse de produits	
	Composition N°=1	Composition N°=2
$K_2CO_3$	1,283	1,244
$Na_2CO_3$	0,976	0,956
$La_2O_3$	0	0,121
$Nb_2O_5$	4,170	4,170
$ZnO$	0,300	0,300
$Sb_2O_5$	0,269	0,269

Les échantillons de 7g sont préparés à partir du mélange des oxydes, des carbonates de départ selon la stœchiométrie des compositions.

### III.4.Résultats et discussions

Dans cette partie nous discutons les résultats obtenus d'après des études intérieures.

#### III.4.1.Etude morphologique des céramiques KNN-LZS :

Dans notre travail l'étude morphologique (la densité, la porosité et la microstructure) se fait après le frittage à différentes températures : 1050, 1080, 1120, 1150 °C.

##### III.4.1.1.Densité :

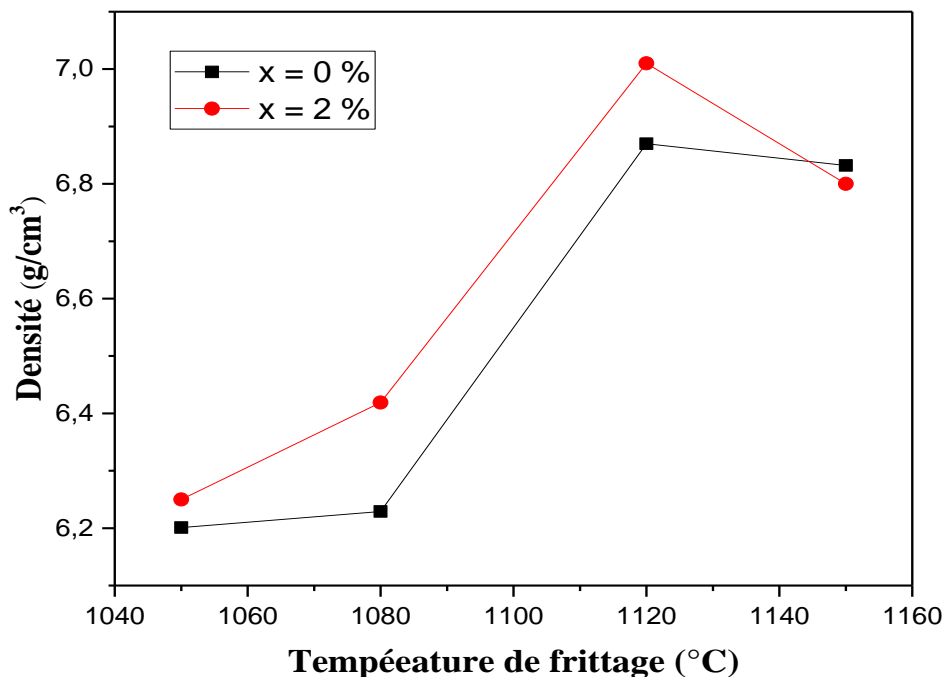
L'étude de la densité est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage optimale. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [11].

Les mesures de la densité et de la porosité sont effectuées sur des échantillons en pastilles de diamètre de 13mm et d'épaisseur de 1,1 mm et d'une masse de 1.2g des poudres de KNN-LZS frittés à différentes températures : 1050, 1080, 1120, 1150 °C et en fonction du taux de lanthane (X = 0%, 2%). Cette étude est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage et trouver la composition la plus dense à la température de frittage optimal et voir l'effet du taux de dopage du lanthane sur la densité.

### **Evolution de la densité en fonction de la température de frittage**

La température optimale de frittage est déterminée à partir des courbes de la densité en fonction de la température de frittage  $d = f(T)$ . La densité maximale correspond au produit de meilleure qualité électrique.

Les courbes de la densité de tous les échantillons de KNN-LZS sont présentées en fonction de la température de frittage sur la (figure III.1).



**Figure III.1: Evolution de la densité en fonction de la température de frittage.**

Les courbes de la variation de la densité en fonction de la température de frittage ont la même allure, c'est-à-dire que la densité est minimale pour une température de frittage  $T_F = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ , elle commence à croître jusqu'à atteindre une valeur maximale à une température de frittage  $T_F = 1120 \text{ }^\circ\text{C}$ , puis elle diminue jusqu'à  $T_F = 1150 \text{ }^\circ\text{C}$  ce qui signifie que la température optimale de frittage est  $T_F = 1120 \text{ }^\circ\text{C}$ .

L'augmentation de densité implique une diminution du nombre des pores, donc le volume de la maille diminue et par conséquent la structure devient plus compacte [12].

La croissance de la densité signifie qu'on a une structure compacte cela veut dire un volume de maille plus petit et une décroissance du nombre et de dimension des pores.

On note que la température de frittage optimale dépend de plusieurs facteurs tels que : l'addition des impuretés, la vitesse de frittage et le temps de maintien [13].

### ✚ Evolution de la densité en fonction de la composition

L'évolution de la densité, des différents échantillons de KNN-LZS frittée à 1050, 1080, 1120, 1150  $^\circ\text{C}$  en fonction du taux de La est illustrée sur la (figure III.2).

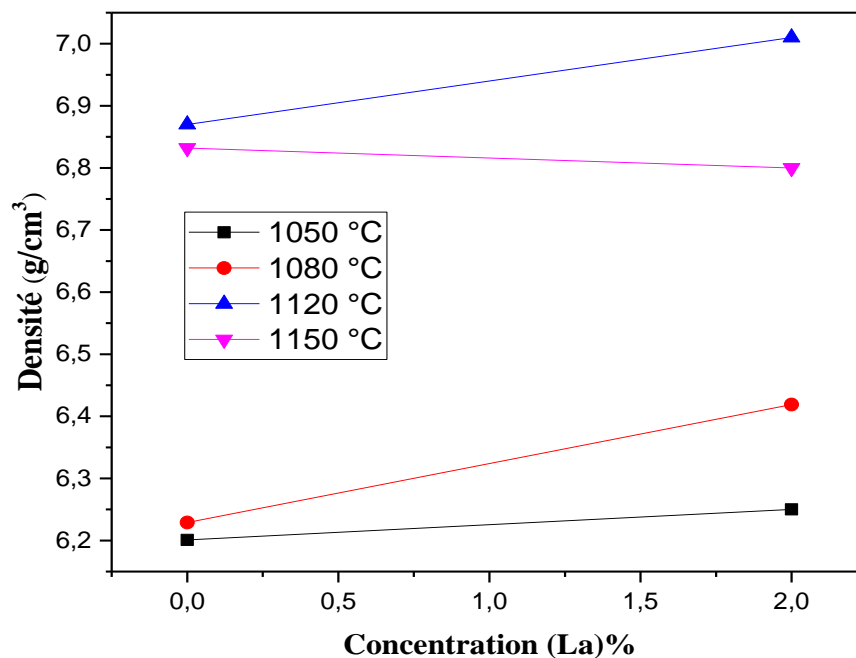


Figure III.2: Evolution de la densité en fonction de la concentration de lanthane La (%).

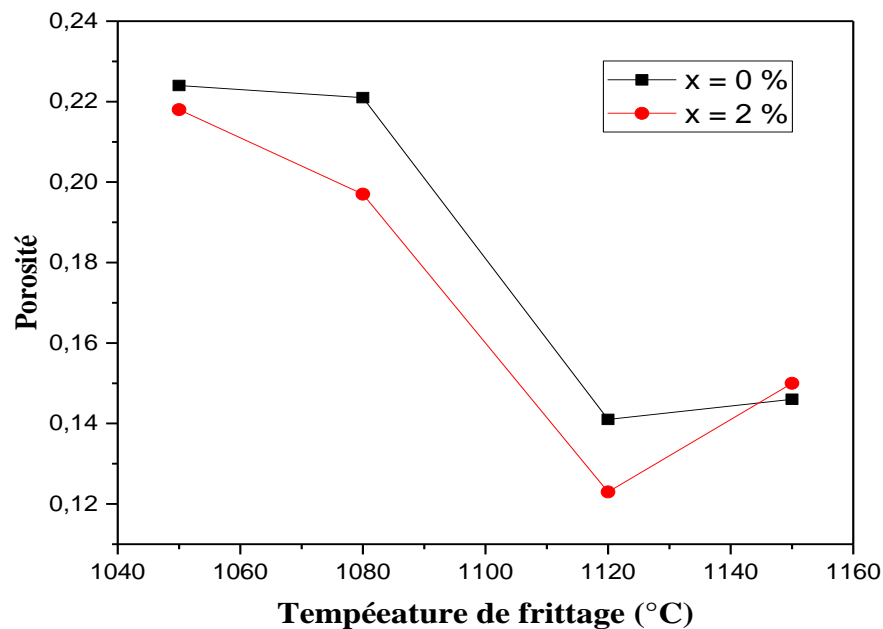
La (**figure III.2**) montre que la densité augmente pour la majorité des échantillons frittés à différentes températures de frittage avec l'augmentation de la concentration de lanthane (La). Il est clair d'après cette figure que la densité des échantillons est maximale à une température de frittage égale à 1120 °C.

On constate aussi que pour la composition avec  $x = 2\%$  frittés à la température 1120 °C, la densité prend la valeur maximale de  $7,01 \text{ g/cm}^3$ .

On peut prétendre que cette composition a les meilleures propriétés pour le taux de La = 2% par rapport aux autres.

### III.4.1.2 La porosité

La (**figure III.3**) présente la variation de la porosité en fonction de la température de frittage pour les différents échantillons.



**Figure III.3: Variation de la porosité en fonction de la température de frittage.**

Nous constatons d'après cette figure que l'allure des courbes de la porosité est l'inverse de celle de la densité. La porosité diminue, lorsque la température de frittage augmente jusqu'à atteindre un minimum que correspond à la densité maximale à 1120°C puis elle augmente jusqu'à

1150°C. Ainsi que la qualité du matériau augmente avec la diminution de la porosité et celle-ci diminue avec l'augmentation de la température de frittage. On peut voir que 1120°C est toujours la température optimale de frittage.

#### Evolution de la densité en fonction de la composition

La (figure III.4) représente l'évolution de la porosité, des différents échantillons de KNN-LZS frittés à 1050, 1080, 1120, 1150°C en fonction de la concentration de lanthane.

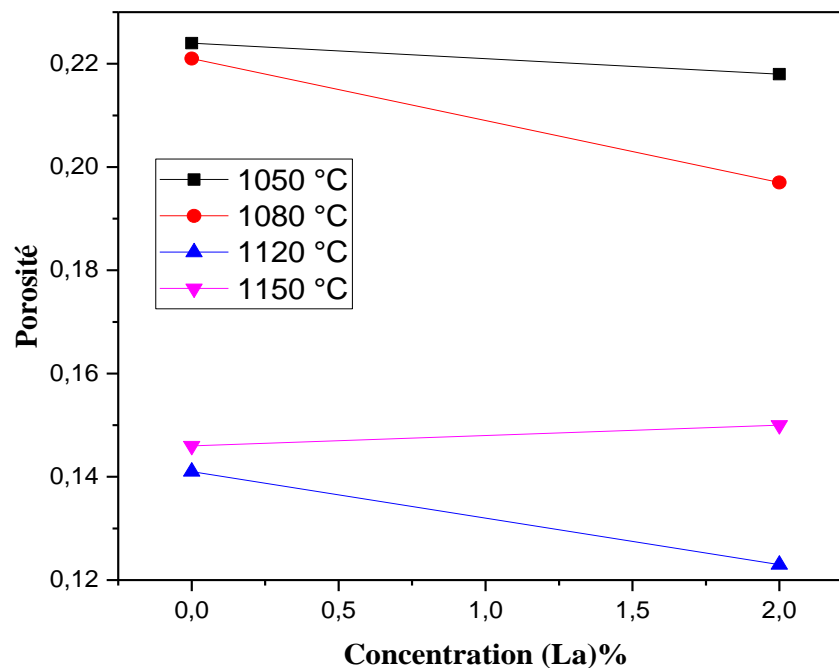


Figure III.4: Evolution de la porosité en fonction de la concentration de La %

La (figure III.4) montre que la porosité diminue pour la majorité des échantillons frittés à différentes températures de frittage avec l'augmentation de la concentration de lanthane (La), Par contre on observe une augmentation de la porosité avec l'augmentation de la concentration de lanthane (La) pour la température de frittage 1150°C.



### III.4.2. Caractérisation structurale des céramiques KNN-LZS

#### III.4.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

##### ➤ Phases cristallographiques

Afin d'établir la ligne de la transition de phase d'un nouveau matériau de céramique de type Niobate de Potassium contenant des dopants tels que Trioxyde d'Antimoine  $Sb_2O_3$ , L'oxyde de Zinc  $ZnO$ , l'oxyde de lanthane  $La_2O_3$  et nous avons entrepris une étude par la méthode 'd'addition géométrique'.

La (figure III.5) montre les spectres de diffraction typiques de la phase orthorhombique (O) et la phase tétragonale (T). En dessous de la température de curie, la structure de la céramique piézoélectrique de type KNN-LZS se présente sous la forme de deux phases : l'une tétragonale (T), l'autre orthorhombique (O). Dans la structure orthorhombique (O), la raie (022) reste inchangée (fig III.5.a), dans la structure tétragonale, on observe deux raies (020) et (002) [14,15] (fig III.5.b).

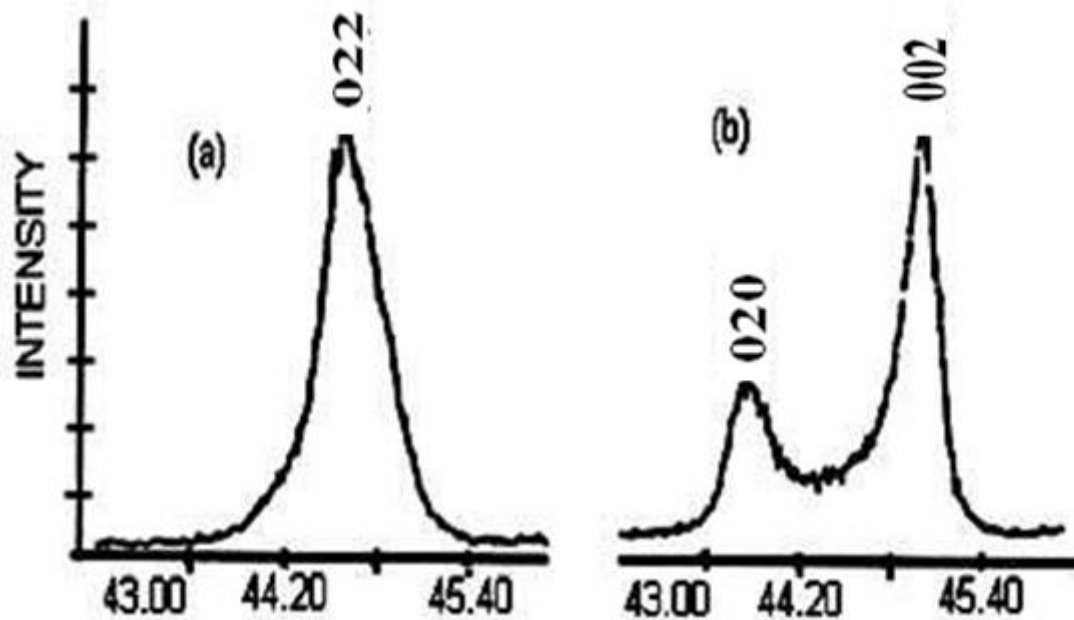


Figure III.5 : Spectres typiques de DRX des phases: a) orthorhombique (O)

b) Tétragonale (T)

La frontière morphotropique de phase (O+T) est déterminée par la méthode d'addition géométrique, c'est-à-dire l'observation des allures des raies diffractées.

L'allure des raies diffractées par les échantillons où coexistent les deux phases tétragonale et orthorhombique (T+O) peut être représentée par différents types de diagramme de diffraction.

Il est à noter que de nombreux chercheurs ont rapporté que la coexistence des phases tétragonale (T) et orthorhombique (O) peut être détectée dans plusieurs régions du spectre de diffractogramme, elle n'est pas comprise dans telle ou telle région du spectre. Le tableau III.7 ci-dessous résume les régions en  $2\theta$  les plus importantes de la coexistence des phases O et T.

Dans les intervalles angulaires  $2\theta$ : [21-22] ; [31-33] ; [33-40] ; [40-44] ; [45-50] on observe les pics correspondants à la phase pérovskite et le tableau ci-dessous résume les régions  $2\theta$  qui correspondent aux raies (hkl) les plus importantes de la phase T et la phase O.

**Tableau III.7 : les différentes régions de la phase tétragonale et orthorhombique.**

$2\theta$	(hkl) <sub>T</sub>	(hkl) <sub>O</sub>
21-22	(001) (010)	(011) (100)
31-33	(011) (110)	(002) (020)
33-40	(111) (002)	(111) (102)
40-44	(020) (012)	(120) (022)
45-50	(021) (120)	(200) (013)

Les compositions frittées sont soigneusement broyées, puis analysées par diffraction des rayons X pour établir les phases cristallographiques: tétragonale- orthorhombique.

Les diagrammes de diffraction sont enregistrés dans le domaine angulaire  $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$  qui semble être suffisant pour l'identification des différentes phases. La diffraction des rayons X sur tous nos échantillons de KNN-LZS est effectuée à température ambiante.

Les (Figures III.5) (a), (b) montrent les diffractogramme (DRX) des poudres frittées à 1120°C.

A partir de ces résultats, on remarque la présence des pics caractérisant de la structure pérovskite on constate aussi qu'il y a une région où les deux phases tétragonale et orthorhombique coexistent. La coexistence des phases (T+O) est caractérisé par les pics (002) T, (020) T et (022) O dans le domaine 42-46°. Cette région est détectée pour les compositions N° 1 (La = 0 %) frittée à 1120 °C. Par contre les compositions correspondent à La = 2 %, montre que le matériau obtenu est de structure orthorhombique.

**Tableau III.8 : Nature des phases cristallographiques de tous les échantillons fritté à 1120°C.**

N° d'échantillon	Matrice	Phase Cristallographique
1	$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}) [(\text{Nb}_{0.85}\text{Zn}_{0.1}\text{Sb}_{0.05})] \text{O}_3$	T+ O
2	$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.98} \text{La}_{0.02} [(\text{Nb}_{0.85}\text{Zn}_{0.1}\text{Sb}_{0.05})] \text{O}_3$	O

On constate aussi la présence de la phase parasite (pyrochlore) pour tous les échantillons frittés à 1120 °C. Cette phase parasite reste toujours minoritaire pour tous les échantillons KNN-LZS.

La quantité relative de la phase pyrochlore est estimée en utilisant l'équation du rapport de l'intensité des pics suivante [16,17].

$I_{pyro.}$  : L'intensité  
du pic pyrochlore  
 $I_{(110)}$  : L'intensité  
du pic (110)

$$pyrochlore \% = \frac{I_{pyro.}}{I_{pyro.} + I_{(110)}} \times 100$$

La quantité de phase pyrochlore est de 3,330% pour la composition non dopée La =0% et de 7,187% pour la composition avec La = 2%. Puisque la quantité de pyrochlore ne dépasse pas 8 % nos compositions sont considérées comme une structure monophasique de KNN-LZS dopée [18].

Le (Tableau III.9) résume tous les résultats, les calculs de pourcentage de la phase pyrochlore dans nos échantillons.

**Tableau III.9: le pourcentage de la phase pyrochlore dans les diffractogramme des céramiques KNN-LZS**

N° d'échantillon	Matrice	Pyrochlore %
1	$(K_{0.5}Na_{0.5}) [(Nb_{0.85}Zn_{0.1}Sb_{0.05})] O_3$	3,330
2	$(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.98} La_{0.02} [(Nb_{0.85}Zn_{0.1}Sb_{0.05})] O_3$	7,187

Puisque la quantité de la phase pérovskite  $\geq 90\%$  ceci confirme la diffusion homogène d'une part de  $La^{3+}$  en site A de la pérovskite et d'autre part de  $Zn^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$  en site B de la pérovskite. Cette diffusion homogène est due aux valeurs des rayons ioniques qui sont très proches des

valeurs des rayons des cations  $K^{1+}$ ,  $Na^{1+}$  et  $Nb^{5+}$  respectivement du site A et site B de la pérovskite .

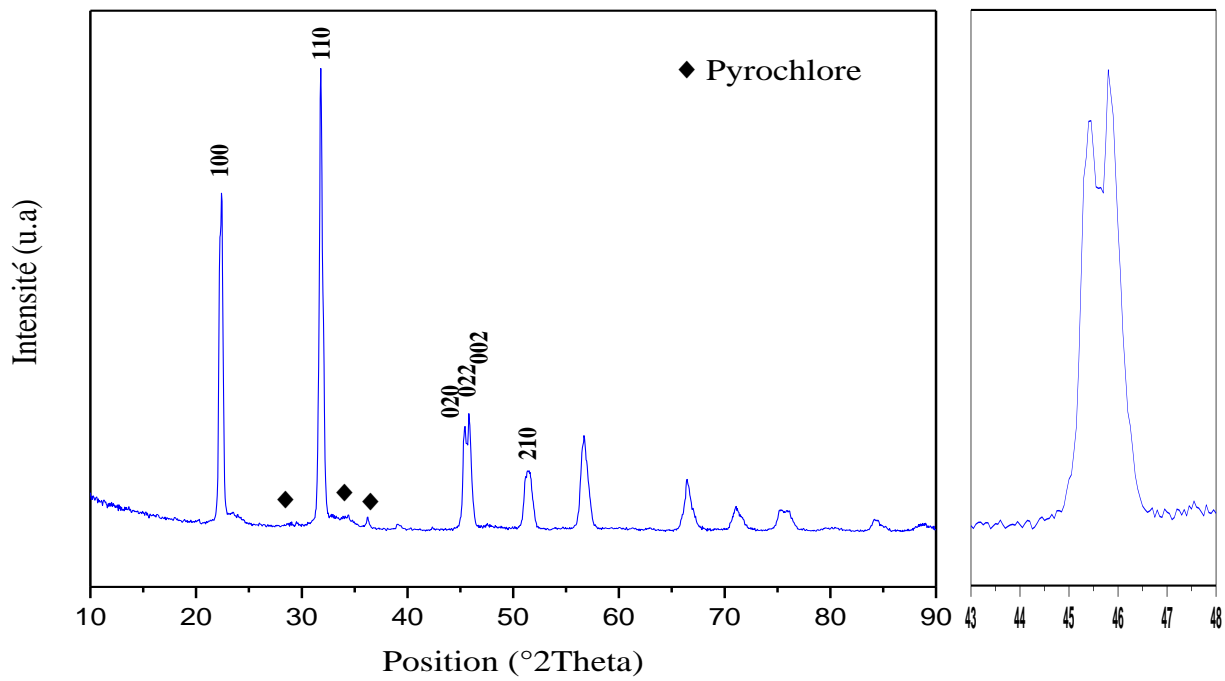


Figure III.6.a : Diffractogramme de KNN-LZS avec (La = 0%) frittés à 1120 °C.

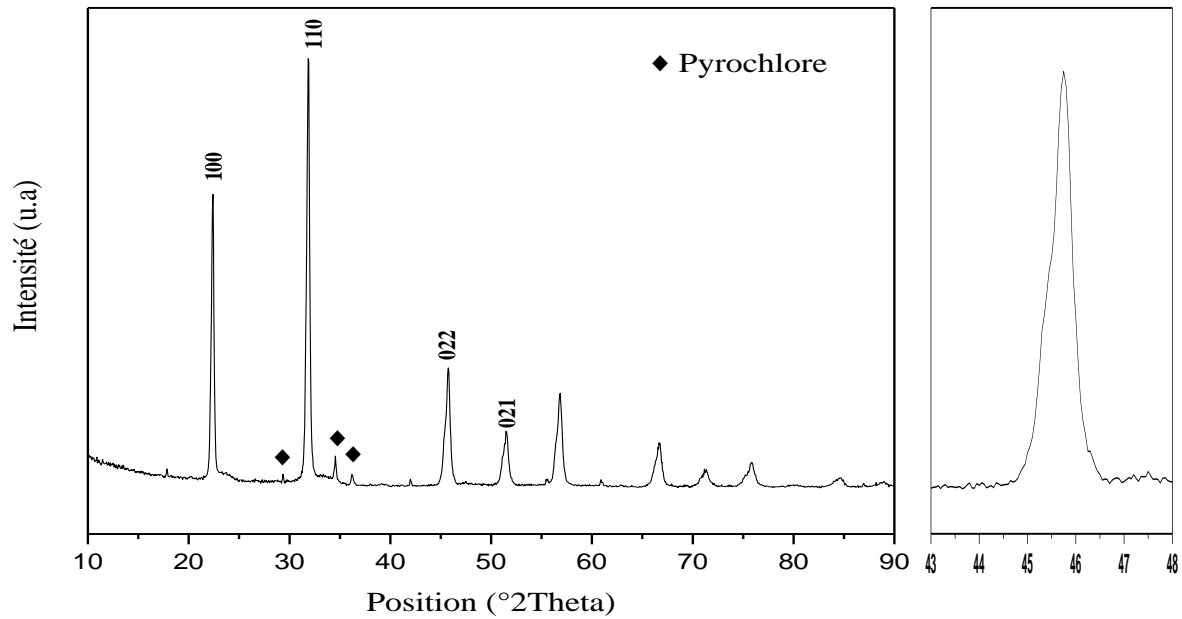


Figure III.6.b : Diffractogramme de KNN-LZS avec (La = 2 %) frittés à 1120°C.

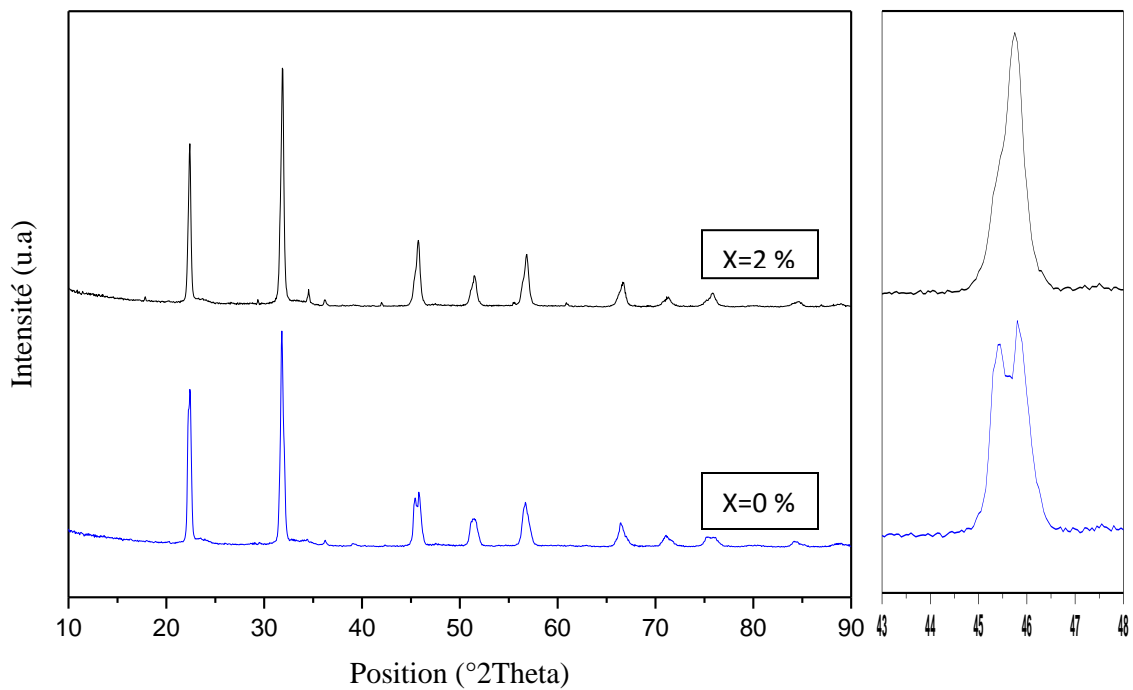


Figure III.7 : Diffractogramme des céramiques KNN-LZS frittées à 1120°C.

### III.4.2. 2. Analyse des phases par spectrométrie infrarouge (IR)

L'utilisation de la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), n'est qu'une étape complémentaire qui nous renseigne une autre fois sur la température de formation des solutions solides de PZT.

L'échantillon analysé a été conditionné sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (environ 1 mg d'échantillon et de 200 mg de KBr).

- ✓ Le mélange est broyé très finement.
- ✓ Mélange dans un moule ou pastilleuse sous la presse Pression de 3
- ✓ Le traitement se fait à la température ambiante, les longueurs d'ondes étudiées dans cette appareil sont comprises entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ .

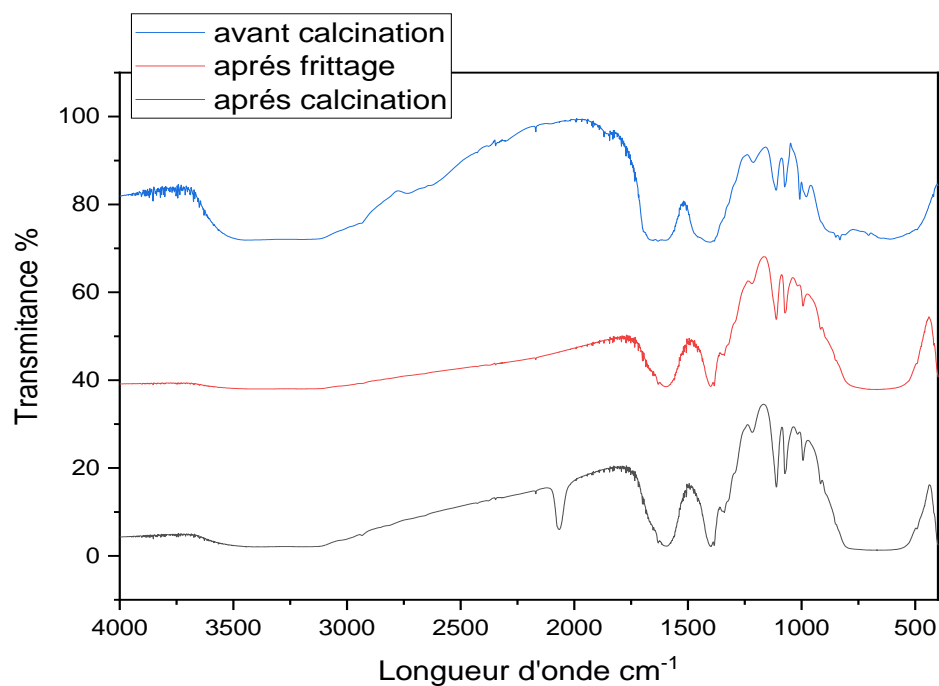
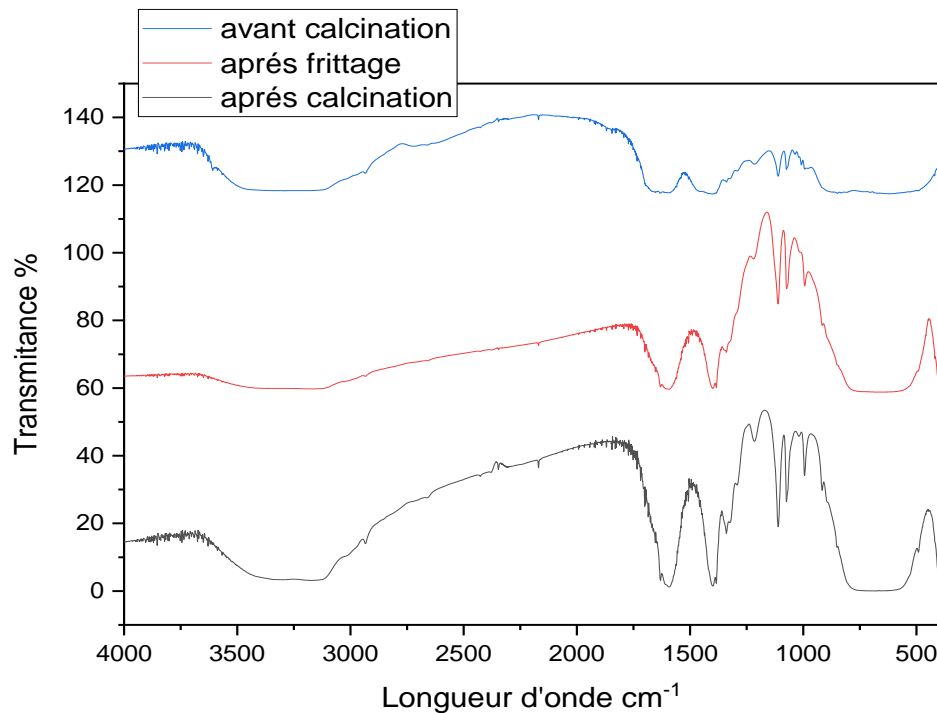


Figure III.8 : Spectre infrarouge du échantillon N° 1 avec La = 0 % avant et après calcinations et frittés.



**Figure III.9 : Spectre infrarouge de l'échantillon N° 2 avec La = 2 % avant et après calcinations et après frittage.**

D'après ces spectres, on peut constater que l'analyse de la poudre (KNN-LZS) par la spectroscopie infrarouge en mode de transmission (TR) dans l'intervalle de 4000-400  $\text{Cm}^{-1}$  présente presque le même allure pour l'ensemble des spectres ; Montre une bande d'absorption entre 500  $\text{Cm}^{-1}$  et 800  $\text{Cm}^{-1}$ , Cette bande est caractéristique de la liaison B-O-B [6-7]

Deuxième bande vers 1400  $\text{Cm}^{-1}$  correspondant le carbonate qu'elle est caractéristique de la solution solide B-O observée.

Troisième bandes d'absorption grande bande à 3400  $\text{Cm}^{-1}$  indiquent la présence des molécules d'eau de hydratation et déformation de la liaison OH.

### III.4.3. La microscopie électronique à balayage (MEB)

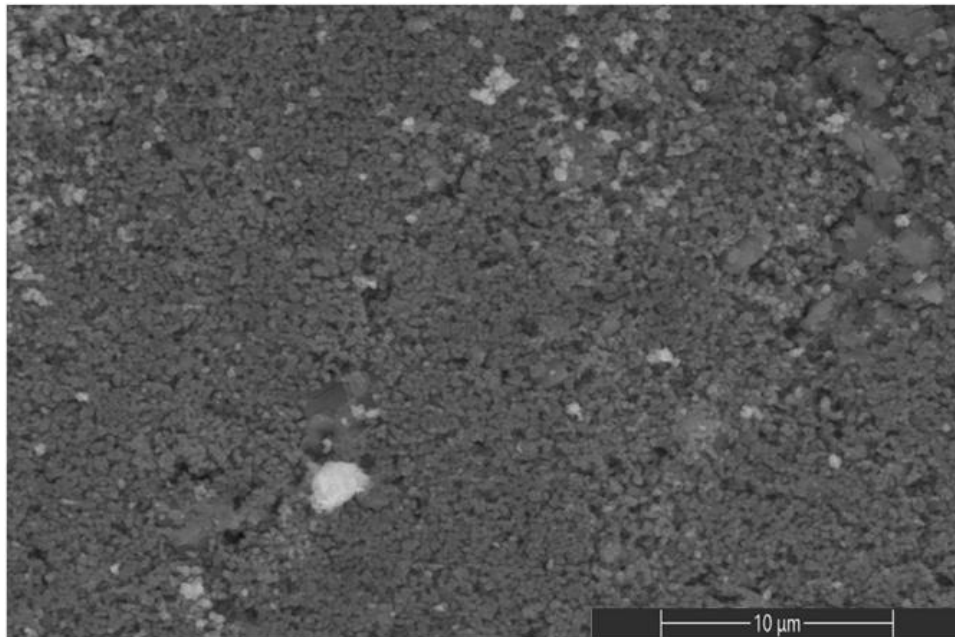
La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la forme et la taille des grains. La taille moyenne des grains après frittage et d'évaluer qualitativement la présence ou l'absence de la porosité. La (Figure III.10) présente la photographie prise par le microscope



électronique à balayage (MEB) pour la composition N°2 (La = 2%) à la température de frittage 1120°C.

Le cliché MEB montre que la poudre est composée d'agglomérats de petits grains de l'ordre micrométrique.

Pour cette composition on observe que la distribution des grains est uniforme sur la totalité de la surface des avec la présence d'une phase secondaire. Cette observation est confirmée par les diagrammes des phases analyser par rayons X.



**Figure III.10 : micrographes du MEB pour la composition N°2 (La=2%).**

*Références Bibliographiques*

- [1] **C. Wattanawikkam , S. Chootin and T. Bongkarn** , "Crystal structure, microstructure, dielectric and piezoelectric properties of lead-free KNN ceramics fabricated via combustion method." *Ferroelectrics* 473.1, 24-33. (2014).
- [2] **E. Cross**, Materials science-lead-free at last. *Nature* 432, 24–25 (2004).
- [3] **H. Du, Z. Li, F. Tang, S. Qu, Z. Pei, and W. Zhou**, Preparation and piezoelectric properties of  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$  lead-free piezoelectric ceramics with pressure-less sintering. *Mater. Sci. Eng.B* 131, 83–87 (2006).
- [4] **E. Ringgaard and T. wurlizer**, Lead-free piezoceramics based on alkali niobium. *J. Eur. Ceram. Soc.* 25, 2701–2706, (2005).
- [5] **W. W. Wolny**, European approach to development of new mentally sustainable electroceramics. *Ceram. Int.* 30, 1079–1083 (2004).
- [6] **A. SINGH, S K. MISHRA, R LAL AND D. PANDEY**. Coexistence of tetragonal and rhombohedral phases at the morphotropic phase boundary in PZT powders I. Xray diffraction studies. *Ferroelectrics*, Vol.163, 103-113, (1995).
- [7] **O. OHTAKA, R. VON DER MUHL, J. RAVEZ**, *Journal of the American ceramic Society*, Vol 78, N°3, P 805-808, (1995).
- [8] **A. I. KINGON, P. J. TERBLANCHE ET J. B. CLARK**, *ceramics intn*, 8,108, (1982).
- [9] **L. CHUC**, ouvrage *Scien. Phys. Techn. L'IPH*,62 , (1986).
- [10] **H. R. RUKMINI, R. N. P. CHOUDHARY, D. L. PRABHAKARA**, *J. Phys. Chemis, Soli*, 61, (2000).

- [11] **F. Kahoul , L .Hamzioui et A .Boutarfaia** .Synthèse et caractérisation de nouvelles céramiques PZT-SFN, International Days of Organometallic Chemistry and Catalysis JICOC, 58-67,pp, (2012).
- [12] **A.Meklid**, Elaboration caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type ZirconateTitanate de plomb (PZT). (Thèse Doctorat), Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie, (2018).
- [13] **A.Sakri**, Etude du système :  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 \times \text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.48},\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$  Stabilité de la structure pérovskite et propriétés électromécaniques . (Thèse de doctorat), Univ. biskra, Algérie, ( 2015).
- [14] **M.Saidi**, Malika. Effets des conditions de synthèse sur les propriétés diélectrique, ferroélectriques et piezoélectriques de la composition  $[(\text{Na}_{0.535}\text{K}_{0.480})_{0.966}\text{Li}_{0.058}](\text{Nb}_{0.90}\text{Ta}_{0.10})\text{O}_3$ . Diss. (Thèse de doctorat), Université Mouloud Mammeri, Algérie, (2017).
- [15] **B.Rawal**, , et al. "Idiosyncratic behaviour of  $(\text{Na}_{0.495}\text{K}_{0.455}\text{Li}_{0.05})(\text{Nb}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  ceramics: Synergistically improved thermal stability, ageing, and fatigue properties." *Journal of Advanced Ceramics* 8.1: 79-89. (2019)
- [16] **A. Garg and D. C. Agarwal**, Effect of rare earth (Er, Gd, Eu, Nd and La) and bismuth additives on the mechanical and piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics, *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 86, No. 2, pp. 134- 143,(2001).
- [17] **S. R. Shanningrahi, F. E. H. Tay, K. Yao, and R. N. P. Choudhary**, *Effect of rare earth (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er and Yb) ion substitutions on the microstructural and electrical properties of sol-gel grown PZT ceramics*. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.24, pp. 163-170, (2004).
- [18] **H. Menasra, Z. Necira, K. Bounabe, M. Abba, A. Meklid, A. Boutarfaia**, Structural and electrical characterization of  $\text{La}_{3+}$  substituted PMS-PZT (Zr/Ti: 60/40) ceramics. *Mater. Sci. Poland*, (2018).

- [19] **M. A. Zaghete, J. Varela, M. Cilense, C. Paiva-Santos, W. C. Longo and E. Longo**, “ The Effect of Is Structural See- ding on the Microstructure and Piezoelectric Properties of PZT Ceramics.” *Ceramic International*, Vol. 25, No. 1, p. 239-244,(1999).
- [20] **M. Ghasemifard, S.M. Hosseini, A. KhorsandZak, Gh.H. Khorrami**, “ Microstructural and optical characterization of PZT nanopowder prepared at low temperature”. *Physica E* 41 (2009) 418-422.

*Conclusion  
générale*

## Conclusion Générale

Au cours de cette étude, nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation des céramiques piézoélectrique de type de Niobate de Potassium avec la formule générale  $(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}La_x(Nb_{0.85}Zn_{0.1}Sb_{0.05})$  notée : KNN-LZS, préparée par voie solide « dite méthode classique », Cette étude est réalisée tout en variant x et effectuant des substitutions en site A et B de la structure pérovskite.

Notre but principal consiste à étudier l'effet de dopage par le lanthane en site A de la pérovskite et l'influence de la température de frittage sur les propriétés morphologique et structurales des céramiques obtenues.

Un traitement thermique à différentes températures de calcination 900°C et de frittages (1050, 1080, 1120 et 1150 °C) est appliqué sur tous les échantillons préparés.

Plusieurs analyses sont utilisés pour la caractérisation morphologique et structurale telle que: la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction de rayons X (DRX), et la spectrométrie infrarouge (IR).

L'effet de la température de frittage sur la densité de tous les échantillons a été étudié afin d'atteindre la température de frittage optimale.

La densité est maximale à la température de frittage ( $T=1120C^{\circ}$ ), cette densité prend la valeur  $7.01 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$  et donc on peut dire que (1120 °C) est la température de frittage optimale.

A cette température les échantillons sont les plus denses et acquièrent les meilleures propriétés électriques.

Les Diffractogramme des différents échantillons frités à **1120°C** montrent que la phase cristalline de KNN-LZS est de structure orthorhombique et tétragonale. Pour la composition N°1 ceci est montré par la présence simultanée d'un doublé de raies (002) T, (020) T et (022) O dans le domaine angulaire [40°-44°], et de structure orthorhombique de la composition N°2.

## Conclusion générale

Les observations par microscopie électronique à balayage montrent des céramiques denses avec une distribution étroite, homogène et répartition des grains de ces produits d'agglomérats de petits grains de l'ordre micrométrique.

L'analyse de les poudres KNN-LZS par la spectroscopie infrarouge en mode de transmission (TR) dans l'intervalle de  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  présente presque la même allure pour l'ensemble des spectres.

Le spectre IR montre une bande d'absorption entre  $500 \text{ cm}^{-1}$  et  $800 \text{ cm}^{-1}$ , Cette bande confirme la présence de la liaison B-O-B.

La présence d'un deuxième bande vers  $1400 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de la liaison B-O des carbonate et les oxydes de dépare.

## ملخص

يعتمد الهدف الرئيسي لهذا العمل على التوليف والتوصيف الهيكلي والمر فولوجي لمادة خزفية جديدة من نوع KNN وهيكل البروفسكاتي ABO<sub>3</sub> .  
سلسلة من التركيبات بالصيغة العامة (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>(Nb<sub>0.85</sub>Zn<sub>0.1</sub>Sb<sub>0.05</sub>)<sub>x</sub> مطعمة بواسطة عنصر La حيث x = 0 و 2% .  
تم تحضير العينات المختارة لهذه الدراسة بطريقة تركيب الحالة الصلبة .تم تطبيق معالجة حرارية على هذه التركيبات بدرجات حرارة مختلف 1050 م° ، 1080 م° ، 1120 م° ، 1150 م° على التوالي من أجل تحسين درجة حرارة التلبيد حيث تكون كثافة العينات قصوى.وبذلك يكون المنتج ذو صفات فيزيائية عالية  
مكثنا هذه الدراسة من تحديد عدد معين من النتائج :درجة حرارة التلبيد المثلى و هي 1120 م° (أقصى كثافة 7.01 جم / سم<sup>3</sup> .  
تم استخدام تقنيات توصيف مختلفة مثل :الفحص المجهرى الإلكتروني الماسح (SEM) لدراسة الشكل ، حيود الأشعة السينية (XRD) للتوصيف الهيكلي و التحليل الطيفي. (IRTF)

## Résumé

L'objectif principal de ce travail repose sur la synthèse, la caractérisation structurale et morphologique d'un nouveau matériau en céramique de type KNN et de structure pérovskite ABO<sub>3</sub>.

Une série de compositions de formule générale (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>(Nb<sub>0.85</sub>Zn<sub>0.1</sub>Sb<sub>0.05</sub>)<sub>x</sub> dopée par La où x = 0 et 2 %.

Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par la méthode de synthèse par voie solide. Un traitement thermique a été appliqué sur ces compositions à différentes température : 1050°C ,1080°C ,1120°C, 1150°C successivement dans le but d'optimiser la température de frittage où la densité des échantillons est maximale et donc le produit est de meilleures qualités physiques.

Cette étude nous a permis de dégager un certain nombre de résultats : La température de frittage optimale est de 1120°C (densité maximale) de 7,01 g/cm<sup>3</sup>.

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées telles que : la microscopie électronique à balayage (MEB) pour la morphologie (forme), la diffraction des rayons X (DRX) pour la caractérisation structurale et l'analyse spectroscopique (IRTF).

## Abstract

The main objective of this work is based on the synthesis, structural and physical characterization of a new ceramic material of type KNN and ABO<sub>3</sub> perovskite structure.

A series of compositions of general formula (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>(Nb<sub>0.85</sub>Zn<sub>0.1</sub>Sb<sub>0.05</sub>)<sub>x</sub> where x = 0 and 2 %doped by La.

The samples selected for this study were prepared by the solid state synthesis method. A thermal treatment was applied on these compositions at different temperatures: 1050°C ,1080°C ,1120°C, 1150°C successively in order to optimize the sintering temperature where the density of the samples is maximum and thus the product is of better physical qualities.

This study allowed us to identify a number of results: The optimal sintering temperature is 1120°C (maximum density) of 7.01 g/cm<sup>3</sup>.

Different characterization techniques were used such as: scanning electron microscopy (SEM) for morphology (grain shape), X-ray diffraction (XRD) for structural characterization and spectroscopic analysis (FTIR).