



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

MÉMOIRE DE MASTER

SCIENCES DE LA MATIÈRE
CHIMIE
CHIMIE DES MATERIAUX

Réf. : .../CH2021

Présenté et soutenu par :
BEN BRIKA Chaima et SACY Siham

Le : Jeudi 24 Juin 2021

Effet de la substitution du Plomb par le Strontium sur la structure pérovskite des solutions solides: $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,43}\text{Al}_{0,025}\text{Sb}_{0,025})\text{O}_3$

Jury :

Dr	NECIRA Zelikha	MCB	Université de Biskra	Président
Dr	MAKHLOUFI Rachid	MCB	Université de Biskra	Encadrant
Dr	BOUNAB Karima	MCA	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2020/ 2021

REMERCIEMENTS

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

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire de chimie de l'université **Mohamed Khider de Biskra**.

Nos remerciements très chaleureusement notre encadreur **MAKHLOUFI Rachid** qui a ménagé effort pour que ce mémoire puisse voir le jour. Nous lui exprimons gratitude de nous avoir dirigé, encouragé et surtout aidé afin de réaliser ce travail. Nous tenons également à remercier les membres du jury Dr. **BOUNAB Karima**, Dr. **NECIRA Zelikha** d'avoir bien voulu juger notre travail.

Nos remerciements les doctorants **BEN MAKHLOUF Aymen** et Melle **MESSAI Bahia**, qui ont réussi malgré ses multiples activités et missions, arrivent à résoudre les difficultés que nous avons rencontrées et avec tant de calme.

Nos remerciements vont aussi, à tous les techniciens de laboratoire de chimie à l'université de Biskra pour leur l'aide.

Nos remerciements tous les enseignants de nous cursus universitaire qui ont contribué à nos études.

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A ma chère maman qui n'a jamais cessé de ménager ses efforts pour que j'atteigne ce niveau. Ses sacrifices et privations ne l'ont pas empêché d'accomplir son devoir de mère soucieuse de l'avenir de ses enfants.

A mon cher papa qui a su se montrer patiente, compréhensif et encourageant, sa chaleur paternelle a été et sera toujours pour moi d'un grand réconfort.

*A mes frères **bilel, omar el farouk, salah, imad et djamel** et mes sœurs **assia, sana et echifaa** qui étaient toujours à mes côtés et qui n'ont jamais cessé de me soutenir et de m'encourager: Jamais de simples mots ne me permettront de vous exprimer mes remerciements.*

A ma grande famille, grande et petite.

A mes amies kamilia, chaima, radia, djamila, khansa, khaoula, khedidja, aya.

A toutes les personnes qui Occupent une place dans mon cœur

A Toute la Promotion Chimie des matériaux 2020-2021

Chaïma ben brîka



Dédicace

DIEU merci,

Je dédie ce modeste travail à mon cher père
Et ma chère Mère pour leur aide et leur soutien
Tout au long de mes études.

A mon frère et mes sœurs
A tous mes amis (es) avec lesquelles
J'ai partagé mes meilleurs moments
A toute personne qui m'a soutenue
De près et de loin.



Sommaire

Sommaire	I
Liste des figures	III
Liste de tableaux	V
Introduction générale	01
CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
Introduction	04
I.1. Les pérovskites	04
I.1.1. Définition	04
I.2. Description de la structure pérovskite ABO₃	04
I.2.1. Les structures pérovskites simples.....	06
I.2.2. Les structures pérovskites complexes	06
I.3. Condition de stabilité de la structure pérovskite	06
I.3.1. Condition d'électro neutralité	06
I.3.2. Condition géométrique.....	06
I.3.3. Condition stœchiométrique	07
I.4. Propriétés des matériaux pérovskites	07
I.4.1. la piézoélectricité	07
I.4.2. la ferroélectricité	08
I.5. Les zircon-titanate de plomb (PZT)	08
I.6. Solution solide de PZT	09
I.7. Diagramme de phase de l'oxyde ternaire Pb (Zr_xTi_{1-x})O₃	09
REFERENCES	11
CHAPITRE II ETUDE EXPERIMENTALE	
Introduction	13
II.1. Méthode céramique	13
II.2. Mode de préparation des échantillons	14
II.2.1. Produits de départ.....	14
II.2.2. Mélangeage et broyage.....	16
II.2.3. Traitement thermique (calcination).....	17
II.2.4. Second broyage.....	18
II.2.5. Mise en forme.....	18
II.2.6. Frittage.....	18

II.3 .Techniques de caractérisation.....	20
II.3.1. La diffraction de rayons X (DRX).....	20
II.3.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB).....	21
II.3.3. La spectroscopie IR.....	22
REFERENCES.....	24
CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSION	
Introduction.....	26
III.1. Choix de Composition.....	26
III.2. Résultats et discussion.....	28
III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X.....	28
III.2.1.1. Les poudres PZT-SAS calcinées.....	29
III.2.2. Analyse par spectrométrie infrarouge (FTIR).....	34
III.2.3. Analyse par MEB.....	36
III.2.5. La densité (d).....	40
REFERENCES.....	41
Conclusion Générale.....	42

Liste des figures

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1:	Structure idéale de la pérovskite ABO_3	05
Figure I.2:	Représentation de l'effet direct et inverse de la piézoélectricité	08
Figure I.3:	Diagramme de phase du $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ tiré de Jaffe et al La zone grise est la zone morpho tropique	10

CHAPITRE II : ETUDE EXPERIMENTALE

Figure II.1:	Les étapes de préparation et de caractérisation de la solution solide	15
Figure II.2:	Les étapes dans broyage	16
Figure II.3:	poudre calcinée dans un four programmable	17
Figure II.4:	Schéma des cycles de calcination	17
Figure II.5:	(a) : la presse utilisée pour la préparation des pastilles, (b) : les échantillons sous forme pastilles avant le frittage	18
Figure II.6:	dispositif de frittage	19
Figure II.7:	Schéma représentant l'application de la loi de Bragg	20
Figure II.8:	La diffractomètre de rayons X (DRX)	21
Figure II.9:	Microscopie Electronique à Balayage MEB	22
Figure II.10:	Spectromètre PerkinElmer FT-IR Spectrum Two	23

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Figure III.1:	Les étapes de préparation et de caractérisation de la solution solide	27
Figure III.2:	Diagrammes de diffraction typiques des phases (a : phase R, b : phase T et c : phase T+R)	28
Figure III.3:	Diffractogramme de la composition $Pb_{1-x}Sr_x [(Zr_{0.52}, Ti_{0.43}) (Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}] O_3$ avec $x = 0$	29
Figure III.4:	Diffractogramme de la composition $Pb_{1-x}Sr_x [(Zr_{0.52}, Ti_{0.43}) (Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}] O_3$ avec $x = 0.2$	30

Figure III.5: Diffractogramme de la composition $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x [(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.43}) (\text{Al}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})_{0.05}] \text{O}_3$ avec $x = 0.4$	30
Figure III.6: Diffractogramme de la composition $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x [(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.43}) (\text{Al}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})_{0.05}] \text{O}_3$ avec $x = 0.6$	31
Figure III.7: Diffractogramme de la composition $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x [(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.43}) (\text{Al}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})_{0.05}] \text{O}_3$ avec $x = 0.8$	31
Figure III.8: Diffractogramme de la composition $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x [(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.43}) (\text{Al}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})_{0.05}] \text{O}_3$ avec $x = 1$	32
Figure III.9: Les Diagrammes de rayons X pour tous échantillons PZT-SAS calcinés à 1100 °C et 1300 °C	33
Figure III.10: Spectre d'absorption IR pour les différentes compositions ($x=0$, $x=0.2$, $x=0.4$, $x=0.6$, $x=0.8$ et $x=1$) $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x [(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.43}) (\text{Al}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})_{0.05}] \text{O}_3$ avant calcination	34
Figure III.11: Spectre d'absorption IR pour les différentes compositions ($x=0$, $x=0.2$, $x=0.4$, $x=0.6$, $x=0.8$ et $x=1$) $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x [(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.43}) (\text{Al}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})_{0.05}] \text{O}_3$ après calcination	35
Figure III.12: Les micrographes de PZT SAS (a) pour $x=0$, (b) pour $x=0.2$ et (c) pour $x=0.4$	37
Figure III.13 : EDS pour la composition PZT SAS 20%	38
Figure III.14 : EDS pour la composition PZT SAS 40%	39

Liste des tableaux

CHAPITRE II : ETUDE EXPERIMENTALE

Tableau II.1: Caractéristiques des produits de départ	14
--	-----------

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau III.1: Compositions choisies pour notre étude	26
--	-----------

Tableau III.2: Identification des phases pérovskites des poudres synthétisées	33
--	-----------

Tableau III.3: les différentes valeurs d'EDS pour la composition PZT SAS ($x=0,20$)	38
---	-----------

Tableau III.4: les différentes valeurs d'EDS pour la composition PZT SAS ($x=0,4$)	39
--	-----------

Tableau III.5: Densité pour les échantillons (pour $x=0.2$ et $x=0.4$)	40
--	-----------

Introduction générale

Les phénomènes piézoélectriques et ferroélectriques ont été découverts depuis très longtemps. En effet, les indiens de Ceylan avaient déjà observé le phénomène piézoélectrique sans le savoir avant que minéralogiste français l'Abbé René Just Haüy parvint à observer le phénomène électrique résultant de l'action d'une pression mécanique sur certains matériaux cristallins. Les études théoriques et expérimentales de ce phénomène seront plus tard les frères Pierre et Jacques Curie, à qui on attribue la preuve et la découverte de « l'effet piézoélectrique direct » et ses rapports avec les symétries cristallines. « L'effet piézoélectrique inverse » sera suggéré théoriquement par le physicien Lippmann en 1881 et confirmé expérimentalement par les frères Curie dans la même année [1].

A partir de 1943 les progrès technologiques permettaient l'élaboration des premiers matériaux piézoélectriques sous forme de céramiques de titanate de baryum BaTiO_3 . Quelques années plus tard, des céramiques formées de solutions solides de Zirconate-titanate de plomb (PZT) de formule de base $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$. Aujourd'hui, les céramiques de type PZT sont utilisées dans de nombreuses applications telles que les générateurs d'impulsion, les capteurs et les actionneurs [2].

De nombreux travaux effectués sur les céramiques piézoélectriques $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ attestent de l'importance de ces matériaux au voisinage de la frontière morphotropique de phase où coexistent les deux phases et exhibent les valeurs les plus élevées de la constante diélectrique et du facteur de couplage. Cette frontière sépare les deux phases ferroélectriques, l'une tétragonale et l'autre rhomboédrique. Les fluctuations de la composition de la frontière morphotropique de phase (FMP) peuvent résulter de la température de frittage [3] et du temps de maintien de frittage. Des substitutions dans le réseau cristallin appelées dopage sont souvent conduites dans la perspective d'améliorer les propriétés spécifiques des PZT ou parfois de les adapter à des applications bien spécifiques. L'élaboration des diverses céramiques dopées a été réalisée par la méthode de synthèse par voie solide.

Dans ce mémoire, un travail sera fait dans le cadre de la synthèse d'un nouveau matériau en céramique de formule générale abrégée dans la suite PZT-SAS dopée par le strontium Sr. Le but de ce travail sera de déterminer l'influence de dopage par le strontium dans la solution solide de type PZT : $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x[(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.43})(\text{Al}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})_{0.05}]\text{O}_3$.

Ce mémoire se compose, après une introduction générale, de trois chapitres :

- **Le chapitre I :** est consacré à une présentation générale sur la structure pérovskite piézoélectricité ainsi qu'à une revue bibliographique sur le comportement des céramiques type PZT.
- **Le chapitre II :** est consacré à la présentation des techniques expérimentales pour l'élaboration des échantillons par voie classique de synthèse à l'état solide ; la caractérisation structurale par diffraction des rayons X sur poudre et Analyse par spectrométrie infrarouge (IR) et Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB) les différentes techniques expérimentales pour les caractérisations physiques.
- **Le chapitre III :** présente les résultats obtenus lors de cette étude et une discussion selon les moyens disponibles. Enfin, la conclusion générale résume l'essentiel de notre travail.

REFERENCES

- [1] **Kobor, D.** (2005). Synthèse, dopage et caractérisation de monocristaux ferroélectriques type PZN-PT par la méthode du flux (Doctoral dissertation, thèses doctorat, INSA Lyon).
- [2] **Boucher, E.** (2002). Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).
- [3] **Singh, A.P, Kmishra, S. & al** (1995). Ferroélectrique, 63 p 103,113.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich Von Pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium CaTiO_3 avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure.

La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABX_3 , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural [1].

I.1.Les pérovskites

I.1.1.Définition :

Le nom pérovskite a été décrit pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich Von Pérovski, un minéralogiste russe. Au début, le nom pérovskite désignait le titanate de calcium CaTiO_3 . Elle était un minéral précieux, avec une structure cubique simple. Néanmoins le terme pérovskite désigne aujourd'hui un ensemble de composés possédant un même arrangement atomique ABX_3 , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être l'oxygène, fluorure et en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure [2].

I.2.Description de la structure pérovskite ABO_3

On désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 [3]. La maille prototype contient une seule molécule ABO_3 , selon la **Figure I.1** 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).
- ✓ Les atomes A occupent les sommets des cubes.
- ✓ Les atomes B occupent les centres des cubes.
- ✓ Les atomes d'oxygène O occupent les faces des cubes [4].

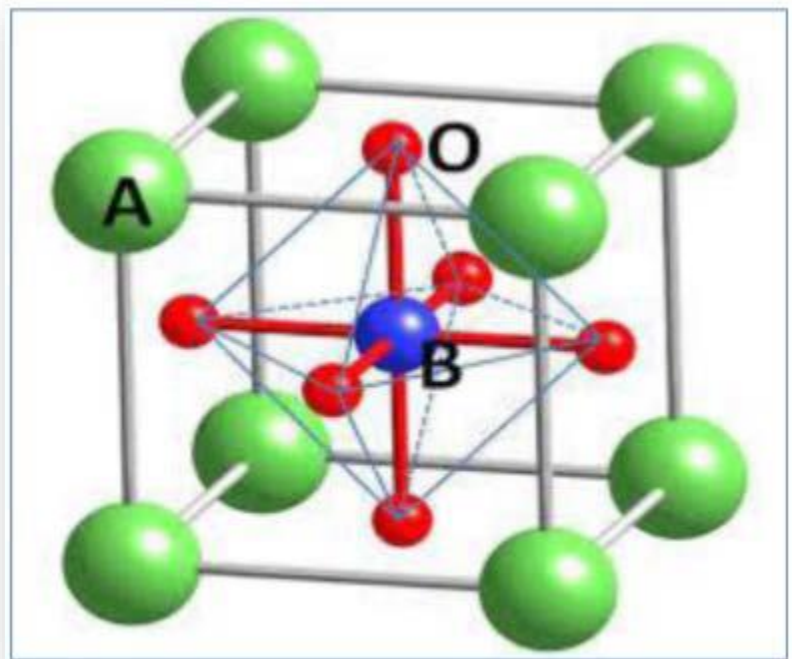


Figure I.1: Structure idéale de la pérovskite ABO_3 [4].

Il existe deux catégories de pérovskite en fonction de types d'atomes qui occupent les sites A et B :

I.2.1. Les structures pérovskites simples :

Ce sont les structure ABO_3 dont les sites A et B sont occupés par un seule type d'atome comme : $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $NaTaO_3$, $PbTiO_3$...

I.2.2. Les structures pérovskites complexes :

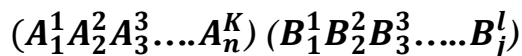
Ce sont les structures ABO_3 dont l'un des deux sites A et B est occupé par deux types d'atomes comme : $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$, $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$... [5].

I.3. Condition de stabilité de la structure pérovskite

Pour qu'un composé de formule générale $(A_1A_2A_3\dots A_n) (B_1B_2B_3\dots B_m) O_3$, dont la plus simple est ABO_3 , possède la structure pérovskite, il doit satisfaire trois types de conditions :

I.3.1. Condition d'électro neutralité :

Soit le composé de structure pérovskite suivant : [6]



Où k et l'indiquent les catégories des cations A et B correspondant.

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

Avec :

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

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

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

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

I.3.2. 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 [7]. Donc la stabilité de la pérovskite déformée dépend d'un facteur de tolérance attribué à Goldschmidt :

$$t = \frac{\overline{R_A} + R_O}{\sqrt{2}(\overline{R_B} + R_O)}$$

Avec :

$$\overline{R_A} = \sum_{i=1}^k X_{Ai} \cdot R_{Ai} : \text{moyenne des rayons des ions A}$$

$$\overline{R_B} = \sum_{j=1}^l X_{Bj} \cdot R_{Bj} : \text{moyenne des rayons des ions B}$$

Il est avantageux que les cations A et B soient en contact avec les anions O^{2-} pour former une structure stable.

Donc, la structure est d'autant plus stable que le facteur t se rapproche de l'unité, en plus lorsque $t > 1$ la phase ferroélectrique sera stable par contre si $t < 1$ la phase anti ferroélectrique devient la plus stable [8]. Le rayon de l'ion B dans l'intervalle de [0.6-0.7] Å, semble être une condition favorable pour produire la ferroélectricité.

I.3.3. 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.4. Propriétés des matériaux pérovskites

I.4.1. la piézoélectricité :

La piézoélectricité peut être ainsi définie : il s'agit d'une polarisation électrique induite par une déformation mécanique dans des cristaux appartenant à certaines classes

crystallines. Cette polarisation est proportionnelle à la déformation et change de signe avec elle. Cet effet, appelé « effet piézoélectrique direct », est réversible : l'application d'un champ électrique externe induit une déformation mécanique (effet piézoélectrique inverse).

Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur des corps isolants et sont schématisés sur la **Figure I.2 [9]**.

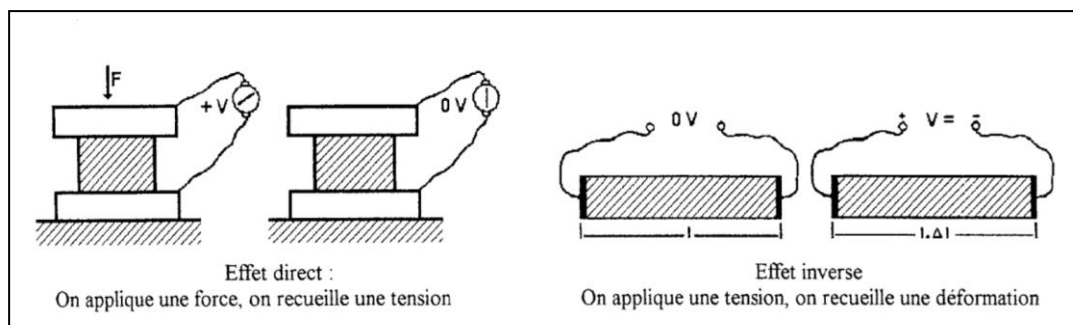


Figure I.2: Représentation de l'effet direct et inverse de la piézoélectricité.

I.4.2. la ferroélectricité :

Un matériau ferroélectrique constitue un cas particulier des matériaux diélectriques. En effet, un ferroélectrique présente une polarisation électrique spontanée P_S (moment dipolaire par unité de volume), et ce, même en l'absence de champ électrique extérieur. L'axe de polarisation spontanée (axe polaire) est en général l'un des axes cristallographiques des matériaux. Ce phénomène de polarisation résulte de fait que, dans une maille cristalline non centro symétriques, les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas. Les cristaux doivent donc nécessairement appartenir à une classe cristalline non centro symétriques et être polaires pour être ferroélectrique [10].

I.5. Les zircon-titanate de plomb (PZT)

Les premiers matériaux piézoélectriques à base de Zircon-Titanate de Plomb (PZT) ont été élaborés dès 1954. Les excellentes propriétés piézoélectriques de ces céramiques ont été mises en évidence par Jaffe, Roth et Mazullo [11]. Aujourd'hui les PZT entrent dans la fabrication de nombreux transducteurs ferroélectriques. En effet, parce que plus performants, ils ont remplacé, dans de nombreux cas, les céramiques de Titanate de Baryum.

I.6. Solution solide de PZT

Les Zircon-Titanates de Plomb (PZT) sont élaborés à partir d'un mélange binaire de PbTiO_3 et de PbZrO_3 . En effet le mélange de PbTiO_3 ferroélectriques et de PbZrO_3 anti ferroélectrique, miscibles en toutes proportions, forme des solutions solides de PZT [$\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$], dont les caractéristiques piézoélectriques et diélectriques sont nettement supérieures à celle des composés initiaux [12]. Les propriétés de ces PZT sont optimales au voisinage de la composition $\text{Zr}/\text{Ti} = 52/48$ qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques.

I.7. Diagramme de phase de l'oxyde ternaire $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

Au-dessus de la température de Curie, c'est dans la phase cubique que le PZT cristallise, en dessous de cette température T_C , différentes structures deviennent possibles en fonction du rapport de Zr et de Ti. Nous pouvons classer ces structures en fonction du taux de Zirconium noté "x" dans la formule générique : $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$.

-Pour $x > 0,55$, nous sommes dans le domaine riche en zirconium et la phase de cristallisation présente une structure rhomboédrique. Le PZT possède un moment dipolaire permanent.

-Pour $x < 0,45$, nous sommes dans le domaine riche en titane et cette fois la phase de cristallisation présente une structure quadratique.

-Pour une valeur de x comprise entre 0,45 et 0,55, nous avons un mélange des deux structures, nommée phase morpho tropique. Dans cet intervalle les propriétés piézoélectriques du PZT sont les meilleures. La **Figure I.3**.

Donne le diagramme de phase du PZT en fonction du pourcentage de Titanate de Plomb en solution solide dans le Zirconate de Plomb, les deux étant miscibles en toute proportion. Nous pouvons noter qu'une petite zone correspondant à une céramique pauvre en titane est anti ferroélectrique (notée AF), la partie grise est la zone morpho tropique.

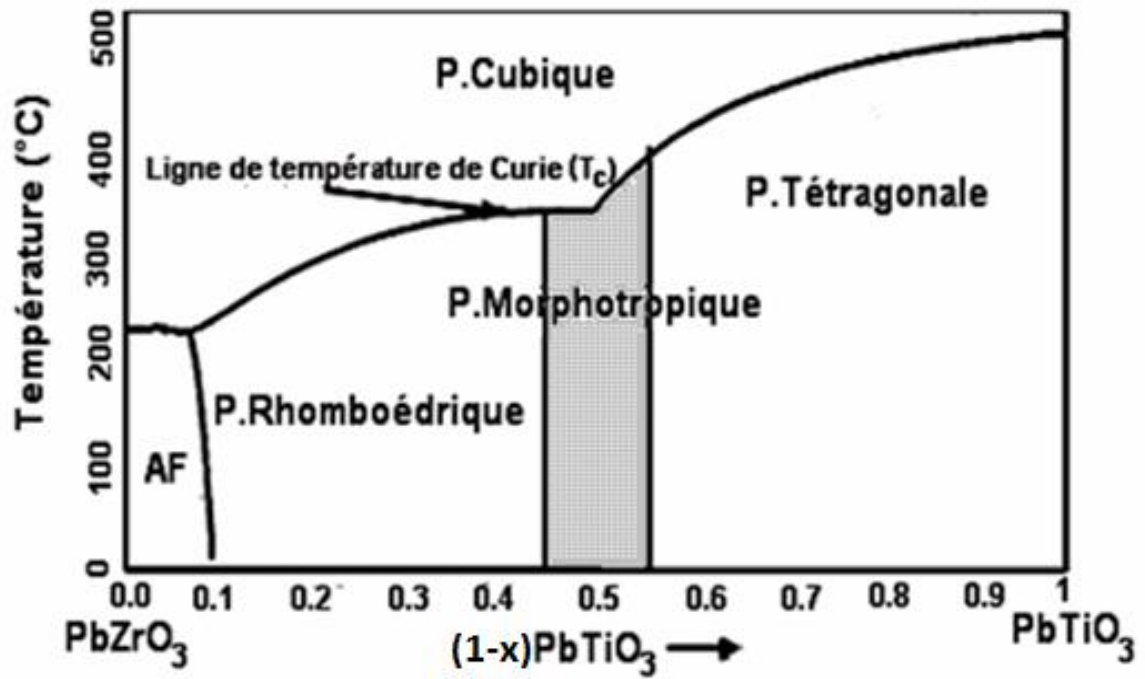


Figure I.3: Diagramme de phase du $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ tiré de Jaffe et al [13]

La zone grise est la zone morpho tropique.

REFERENCE

- [1] **Zaman, A., Malik, R. A., Maqbool, A., Hussain, A., Ahmed, T., Song, T. K.,... & Kim, M. H.** (2018). Stable ferroelectric behavior of Nb -modified $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ lead-free relaxor ferroelectric ceramics. *Journal of Electronic Materials*, 47(3), 2103-2109.
- [2] **Quan, N. D., Quyet, N. V., Bac, L. H., Thiet, D. V., Hung, V. N., & Dung, D. D.** (2015). Structural, ferroelectric, optical properties of A-site-modified $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{Ti}_{0.97}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_3$ lead-free piezoceramics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 77, 62-67.
- [3] **Hizebry, A.** (2007). Propagation de fissures dans les céramiques piézo-électriques de type PZT: effets du dopage au potassium et au niobium (Doctoral dissertation, Thèse de l'INSA Lyon soutenue le 6 Novembre).
- [4] **Bourmal, B.** (2019). Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure pérovskite $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0-0,1-0,2-0,3$) (Mémoire de fin d'étude en Master Intitulé Université Mohamed Khider de Biskra).
- [5] **Lines, M. E., & Glass, A. M.** (2001). Principles and applications of ferroelectrics and related materials. Oxford university press.
- [6] **Necira, Z.** (2005). Etude structurale et physique des céramiques à base d'oxyde de type PZT (Doctoral dissertation, Biskra, Université de Mohamed Kheider. Faculté des sciences et science de l'ingénieur).
- [7] **Bettahar, N., Hamzaoui F.** (2001).Cristallographie cours et exercice, Edition Elbayan, Alger, P 185.
- [8] **Rebbah H., Rebbah A.** (1988). Cristalochimie de quelques structures de l'état solide, (Office des publications universitaires, 1, Place Centrale de Ben Aknoun Alger), P36.
- [9] **Boucher, E.** (2002). Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).

- [10] **Bousquet, M.** (2010). Croissance, caractérisations et étude des propriétés physiques de films minces du matériau ferroélectrique $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (Doctoral dissertation, Limoges).
- [11] **Iaffe, B., Roth, R. S., & Marzullo, S.** (1955). 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).
- [12] **Jaffe, H.** (1958). Piezoelectric ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 41(11), 494-498.
- [13] **Shuaib, M., & Hall, D. A.** (2010). Influence of atmospheric annealing on the conductivity of Mn-doped PZT ceramics. In *Key Engineering Materials* (Vol. 442, pp. 415-421). Trans Tech Publications Ltd.

CHAPITRE II
ETUDE EXPERIMENTALE

Introduction

Le mot céramique désigne essentiellement les poteries, porcelaine, brique. Il représente actuellement l'ensemble des matériaux inorganique non métallique [1]. Les céramiques sont à base d'oxydes (Al_2O_3 , ZrO_2 , CaO , TiO_2 ,...etc.) ou des composés chimique comme SiC , WC ,...etc. Ce sont des matériaux qui conduisent à des températures supérieurs à $900\text{ }^\circ\text{C}$ à la formation d'un solide macroscopique homogène [2]. La structure et la microstructure sont définies lors du cycle d'élaboration, qui transforme des matières premières le plus souvent pulvérulentes en un matériau dense.

II.1. Méthode céramique

La méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides pour les faire réagir et former le produit désiré. Cette méthode est le procédé industriel le plus largement employé puisque elle est très économique, plus directe et les moyens utilisés peu-couteux [3] mais elle présente quelques inconvénients [3-9] :

- Elle met en jeu de haute température qui nécessite des grandes quantités d'énergie.
- La lenteur des réactions à l'état solide, le temps de réaction se mesure en heures, et le déroulement des réactions dépendent largement du cycle thermique.
- L'hétérogénéité de composition du produit final.

Afin d'éviter ces inconvénients et synthétiser un produit avec la composition désirée, il est donc important que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des particules et qu'il soit très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximum et réduire la distance de diffusion des réactifs, souvent le mélange réactionnel est prélevé après une calcination préliminaire et rebroyé à nouveau pour renouveler les surfaces en contact et ainsi accélérer la réaction [10].

II.2. Mode de préparation des échantillons

II.2.1. Produits de départ :

Les oxydes de base sont des poudres commerciales, dont les puretés données par les Fournisseurs sont donnés dans le **tableau II.1**.

Tableau II.1: Caractéristiques des produits de départ.

Produits	M_x (g/mol)	Pureté %
PbO	223,20	99
SrCO₃	147,63	99
ZrO₂	123,222	99
TiO₂	79,87	99
Al₂O₃	101,96	99
Sb₂O₅	323,5	99,998

La fabrication des céramiques se fait en plusieurs étapes comme en peut voir sur l'organigramme de la **Figure II.1**

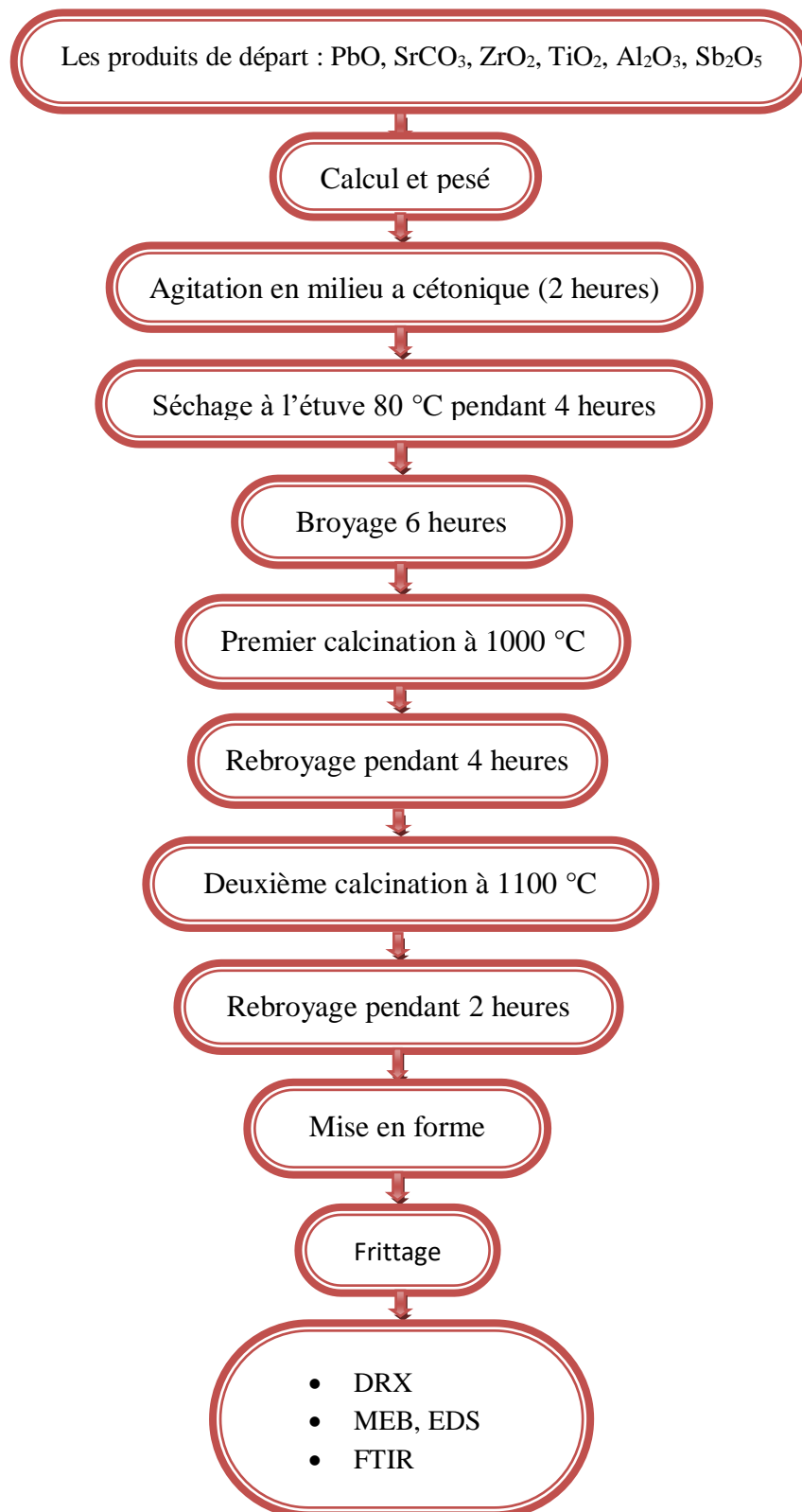


Figure II.1: Les étapes de préparation et de caractérisation de la solution solide.

II.2.2. Mélangeage et broyage :

Les quantités de produits nécessaires à la synthèse d'un mélange d'environ 15 grammes pour chaque composition sont calculées, sont mélangées dans l'acétone d'un agitateur magnétique puis 2 heures séché dans l'étuve pendant 4h afin de dégager l'acétone et l'humidité [11]. La poudre est broyée dans un mortier en verre pendant 6 heures. Le broyage permet d'obtenir des particules fines [12].

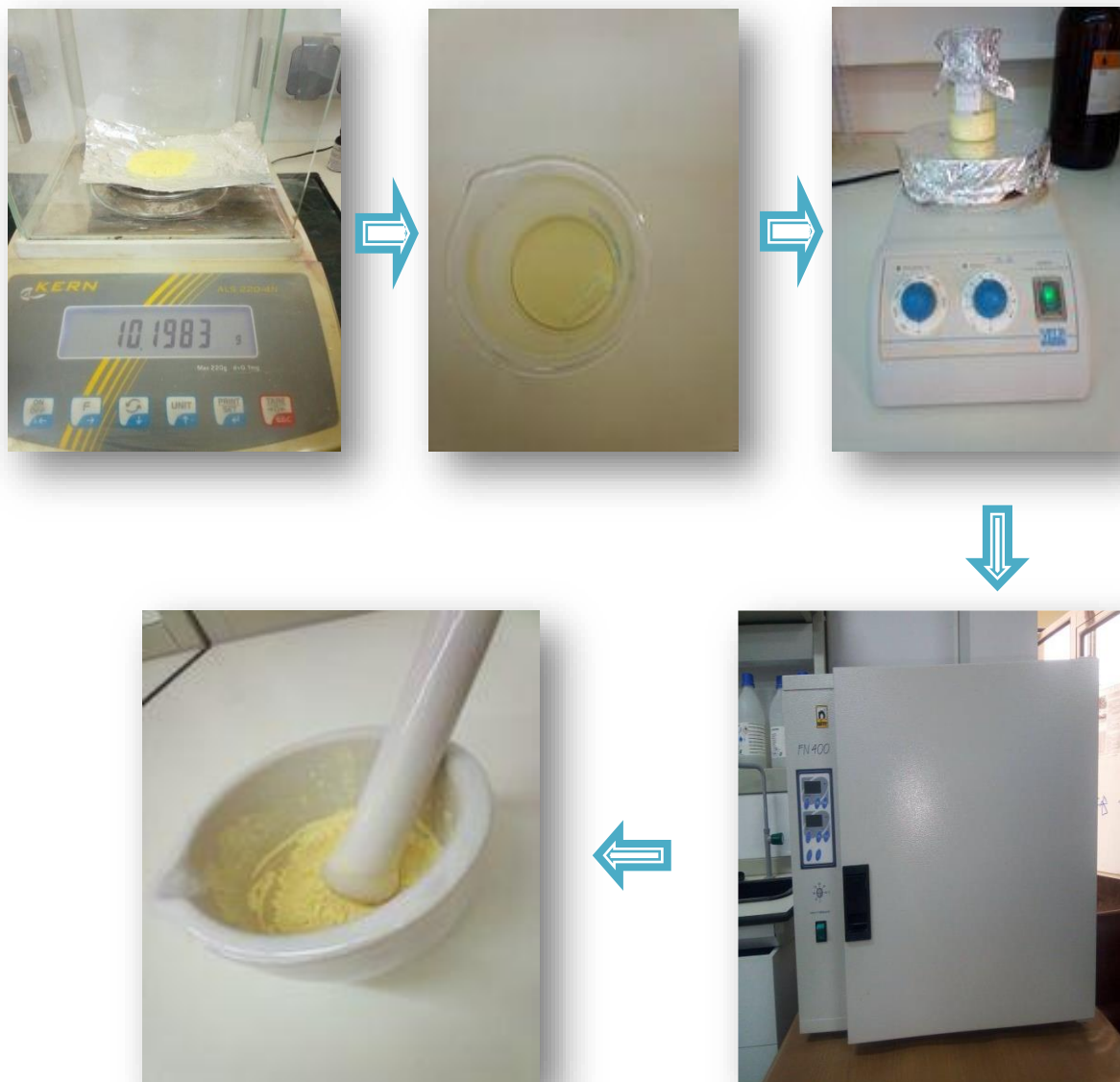


Figure II.2: Les étapes dans broyage.

II.2.3. Traitement thermique (calcination) :

Le traitement thermique appelé aussi calcination est réalisé vers 1000 °C pendant 6 heures dans un four programmable avec une vitesse de chauffage de 2 °C/min pour former la solution solide PZT dopé. La **figure II.4** montre le schéma des cycles de calcination. [11].



Figure II.3: poudre calcinée dans un four programmable.

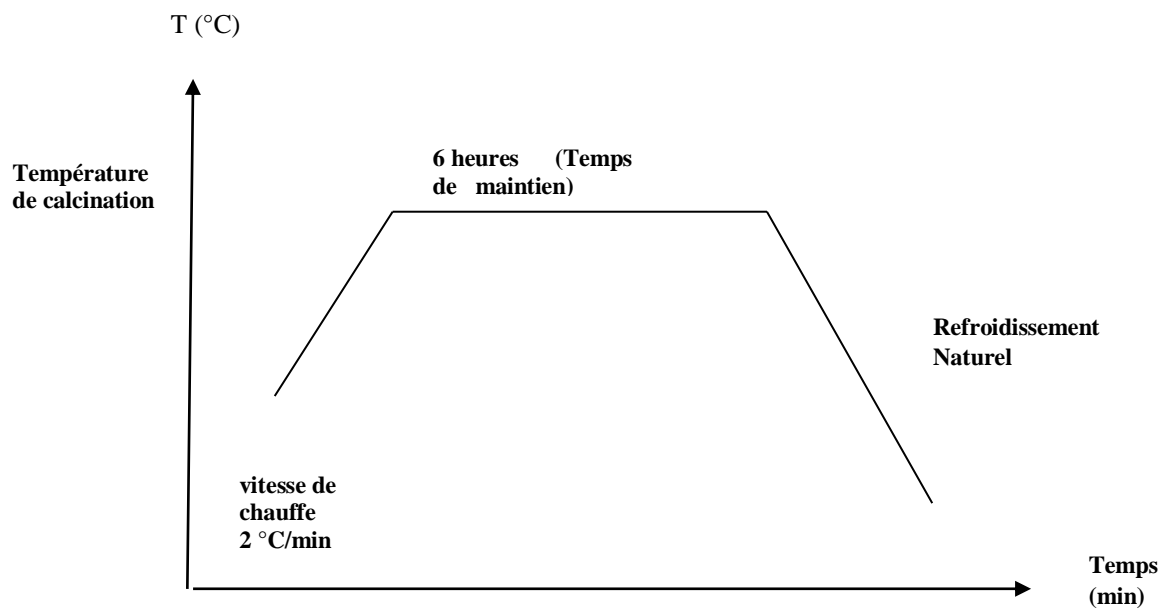


Figure II.4: Schéma des cycles de calcination.

II.2.4. Second broyage :

Le but est de séparer les agglomérats, homogénéiser la poudre qui n'a généralement pas Réagi uniformément lors du chamottage, et réduire la taille des particules afin d'augmenter la réactivité de la poudre [13, 14]. Ce broyage est réalisé dans des conditions identiques au premier broyage.

II.2.5. Mise en forme :

On ajoute à la poudre élaborée, par voie solide, des gouttes de l'alcool polyvinyle (APV) pour faciliter le compactage de la poudre et pour avoir une bonne distribution des Grains.

La mise en forme des échantillons est faite sous pression uni axiale de la Poudre de 1.2 g, les échantillons prennent alors des formes Cylindriques de diamètre fixe (12 mm) et d'épaisseur variable selon la force appliquée [11].

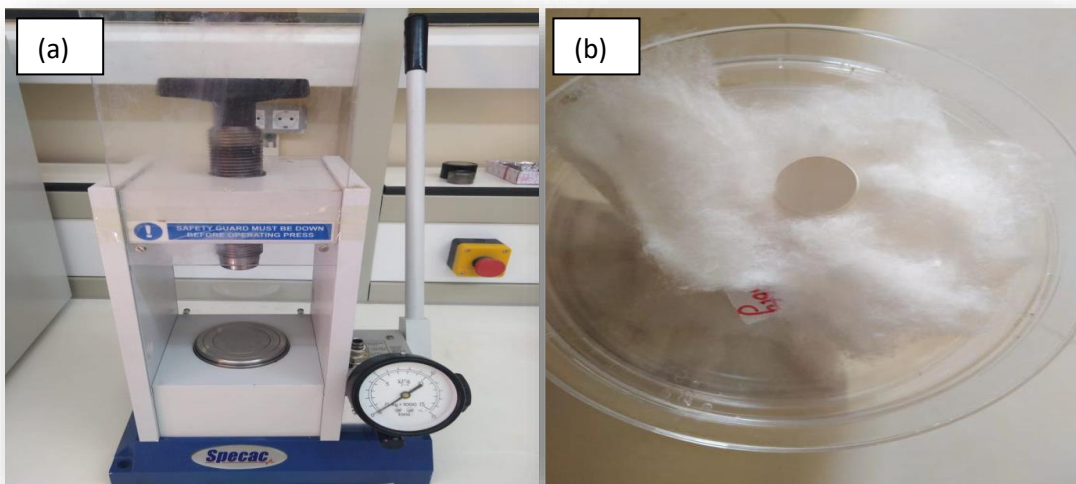


Figure II.5: (a) : la presse utilisée pour la préparation des pastilles, (b) : les échantillons sous forme pastilles avant le frittage.

II.2.6. 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 [16].

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 [17].

La température de frittage choisie est de : 1260 °C, 1280 °C : Une vitesse de chauffage 2°C/min.

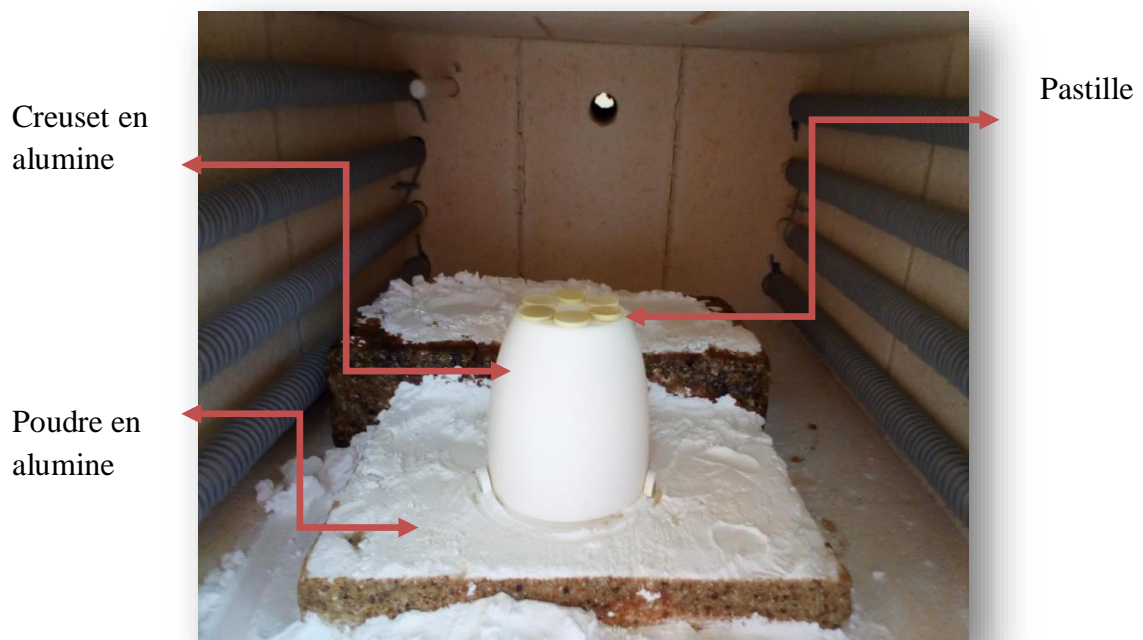


Figure II.6: dispositif de frittage.

II.3 .Techniques de caractérisation

II.3.1. La diffraction de rayons X (DRX) :

La diffraction de rayons X est une méthode utilisée pour identifier la nature étala structure des matériaux cristallisés, elle permet également de confirmer l'état amorphe des matériaux non cristallins. Pour les matériaux présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement ordonné et périodique des atomes qui les constituent, les atomes s'organisent en plans réticulaires qui sont désignés par les indices (h k l) appelés indices de Miller [18].

En éclairant un cristal avec un faisceau de rayons X, on obtient une figure de diffraction constituée de pics caractéristiques des plans réticulaires diffractant. La position de chaque pic, c'est à dire l'angle de diffraction θ , dépend de l'orientation et de la distance réticulaire de la famille de plans diffractant. Cet angle vérifie la relation de Bragg :

$$2d_{h,k,l} \sin \theta = n\lambda \dots \dots \dots$$

D : Distance inter-réticulaire entre deux plans successifs

λ : Longueur d'onde des rayons X

θ : L'angle de diffraction

n : L'ordre de la diffraction

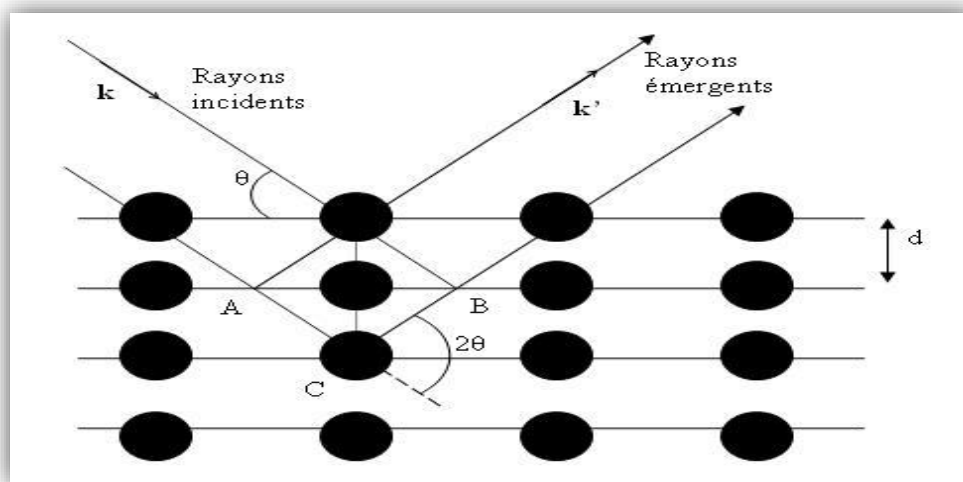


Figure II.7: Schéma représentant l'application de la loi de Bragg.



Figure II.8: La diffractomètre de rayons X (DRX).

II.3.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB) :

Les micrographies de nos échantillons sont réalisées à l'aide d'une microscopie électronique à balayage qu'est installé à laboratoire de chimie, l'Université de Mohamed Khider Biskra. Ces analyses ont pour but d'étudier l'influence de composition (taux de Zr) sur la morphologie de nos échantillons à la température de frittage 1190 °C **Figure II.9.**

Le microscope électronique à balayage, utilise un faisceau électronique très fin émis par un canon thermoélectronique à filament de tungstène et accéléré par un système de lentilles de façon à ce qu'ils acquièrent une énergie cinétique primaire E_p . Variant entre 0 et 100 kV. Le faisceau électronique primaire traverse ensuite un système de focalisation

constitué de deux lentilles magnétiques (le condenseur et l'objectif). Avant de parvenir à la surface de l'échantillon sous forme d'une sonde électronique de taille Φ très réduite, le paramètre Φ est très important dans la mesure où il permet la définition de la résolution spatiale du microscope. Dans des conditions optimales de fonctionnement de l'appareil il peut atteindre quelques nanomètres [19,20] la **Figure II.9**.

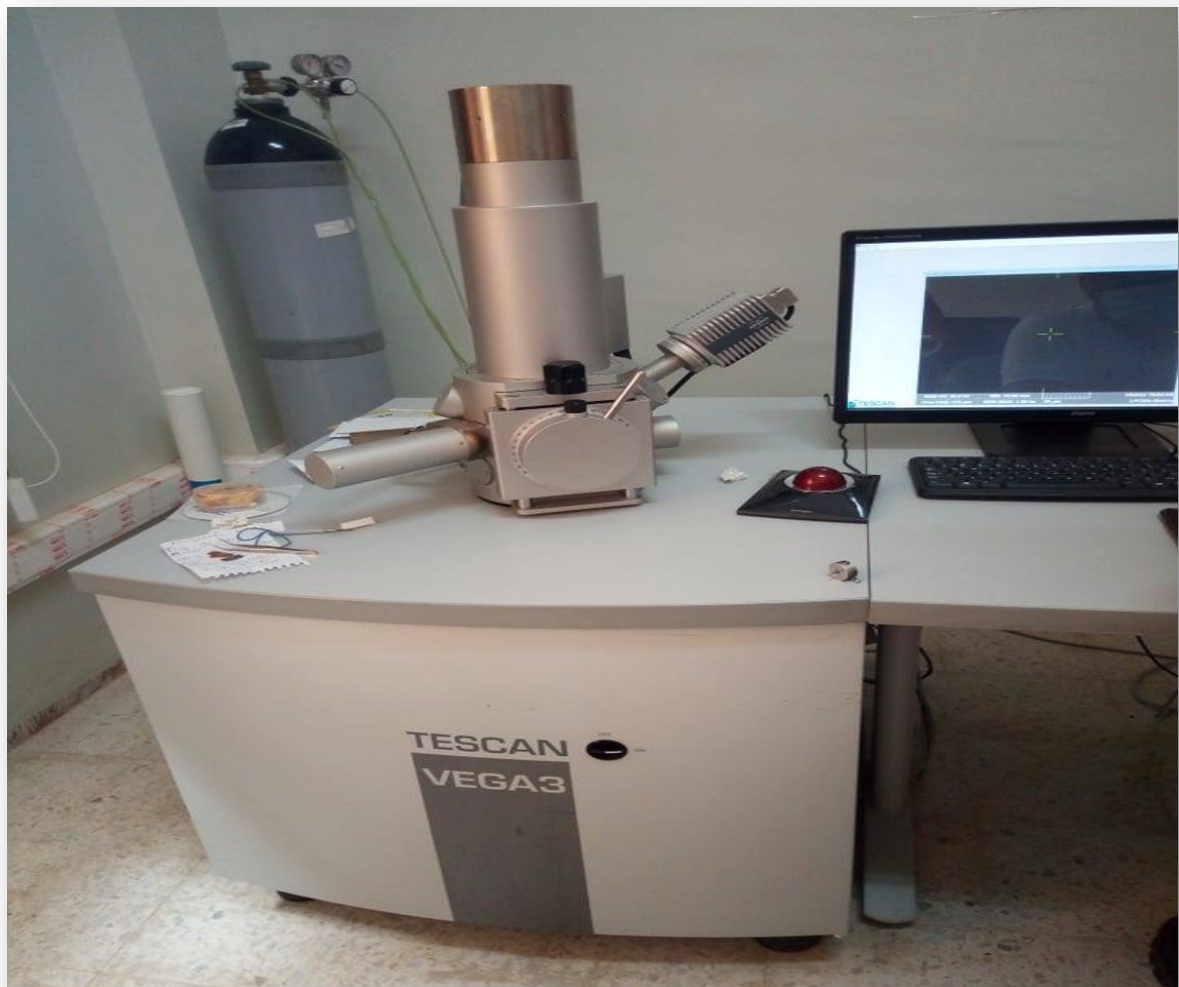


Figure II.9: Microscopie Electronique à Balayage MEB

II.3.3. La spectroscopie IR :

L'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge dans les solides inorganiques, permet d'identifier certains groupements et donner des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Le rayonnement infrarouge situé entre 4000 et 400 cm^{-1} excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des

liaisons chimiques, la comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses. Alors pour un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier ce matériau [21].



Figure II.10: Spectromètre PerkinElmer FT-IR Spectrum Two.

REFERENCES

- [1] **Pierre, J. F.** (1998). Etude algologique de formations saumâtres de la vallée de la Seille (Lorraine, France).
- [2] **Pierre, P., Leblond, J., Paul, H., Meijer E.** (1999). Physique de Transition de Phase.
- [3] **Park, S. E., Markowski, K., Yoshikawa, S., & Cross, L. E.** (1997). Effect on electrical properties of barium and strontium additions in the lead lanthanum zirconat est annatetitanate system. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(2), 407-412.
- [4] **Hiremath, B.V., Kingon, A. I., & Biggers, J. V.** (1983). Reaction Sequence in the Formation of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solution: Role of Raw Materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 66(11), 790-793.
- [5] **Biggers, J. V., & Venkataramani, S.** (1978). Preparation and reactivity of lead zirconate-titanate solid solutions produced by precipitation from aqueous solutions. *Materials Research Bulletin*, 13(7), 717-722.
- [6] **Kingon, A. I., Terblanche, P. J., & Clark, J. B.** (1982). Effect of reactant dispersion on formation of PZT solid solutions. *Ceramics international*, 8(3), 108-114.
- [7] **Pascual, M. J., Durán, A., Prado, M. O., & Zanotto, E. D.** (2005). Model for sintering devitrifying glass particles with embedded rigid fibers. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(6), 1427-1434.
- [8] **Sugihara, S.** (1992). Sintering of piezoelectric ceramics with CO₂ laser. *Japanese journal of applied physics*, 31(9S), 3037.
- [9] **Singh, A. P., Mishra, S. K., Pandey, D., Prasad, C. D., & Lal, R.** (1993). Low-temperature synthesis of chemically homogeneous lead zirconatetitanate (PZT) powders by a semi-wet method. *Journal of materials science*, 28(18), 5050-5055.
- [10] **Makhloufi, R.** (2000). Thèse de Magister, Université de Biskra.
- [11] **Bounab, K.** (2015) Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT (Doctoral dissertation, chmie).
- [12] **Haddouf, K.** (2018). étude structurale d'une solution solide (Na_{0,5}Bi_{0,5}) [(Ti_{0,8}Zr_{0,2})_{1-x}(Ni, Sb)_x] O₃ (mémoire de master).
- [13] **Haussonne, J. M.** (1996). Technique de l'ingénieur, E1820-2

- [14] **Haussonne, J. M.** (2002). Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique. PPUR presses polytechniques.
- [15] **KAHOUL, F.** (2013). Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dope et détermination de la frontière morphotropique (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [16] **Bravo, A. C.** (2008). Elaboration de céramiques transparentes de Yb: Sc₂O₃ pour applications laser (Doctoral dissertation, Limoges).
- [17] **ABBA, M.** (2013). 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} O₃ (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [18] **Khan, A., Rashid, A., Younas, R., & Chong, R.** (2016). A chemical reduction approach to the synthesis of copper nanoparticles. *International Nano Letters*, 6(1), 21-26.
- [19] **Hendrix, W. P., & Orr, C.** (1972). Automatic sedimentation size analysis instrument. In *Particle size analysis 1970*.
- [20] **Lynch, J.** (2001). Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation. Editions technip.
- [21] **Yacoubi, K.** (2018). Synthèse des nanoparticules de cuivre par la méthode hydrothermale (Application: Dégradation de bleu de méthylène) (Doctoral dissertation, UMMTO).

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

Introduction

L'étude et l'utilisation des céramiques de type PZT sont devenues d'un intérêt majeur parce qu'elles possèdent des propriétés diélectriques importantes. Ces propriétés sont généralement améliorées par l'ajout d'un ou plusieurs cations qui vont se substituer au Pb^{2+} en site A et/ou couple (Zr^{4+}/Ti^{4+}) en site B de la structure pérovskite [1].

Dans ce chapitre nous exposerons le protocole expérimental de synthèse de la phase pérovskite de la solution solide $Pb_{1-x}Sr_x [(Zr_{0.52}, Ti_{0.43}) (Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}] O_3$ et les différents résultats obtenus.

III.1. Choix de Composition

Les céramiques que nous avons choisies pour cette étude ont une formule chimique: $Pb_{1-x}Sr_x [(Zr_{0.52}, Ti_{0.43}) (Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}] O_3$. Les compositions étudiées sont résumées dans le **tableau III.1**.

Tableau III.1: Compositions choisies pour notre étude*.

X	Masses (g)					
	PbO	SrCO ₃	ZrO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Sb ₂ O ₅
x=0	10,3440	0	2,9700	1,5920	0,0590	0,1850
x=0,20	11,5684	1,9129	4,1513	2,2253	0,0826	0,2594
x=0,40	9,1182	4,0207	4,3627	2,3386	0,0868	0,2726
x=0,60	6,4051	6,3547	4,5969	2,4642	0,0914	0,2872
x=0,80	3,3842	8,9535	4,8576	2,6039	0,0966	0,3035
x=0,10	0	11,8648	5,1497	2,7605	0,1024	0,3217

(*) Préparation de 15 g de $Pb_{1-x}Sr_x [(Zr_{0.52}, Ti_{0.43}) (Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}] O_3$

L'élaboration des céramiques se fait en plusieurs étapes comme on peut voir sur l'organigramme de la **figure III.1**.

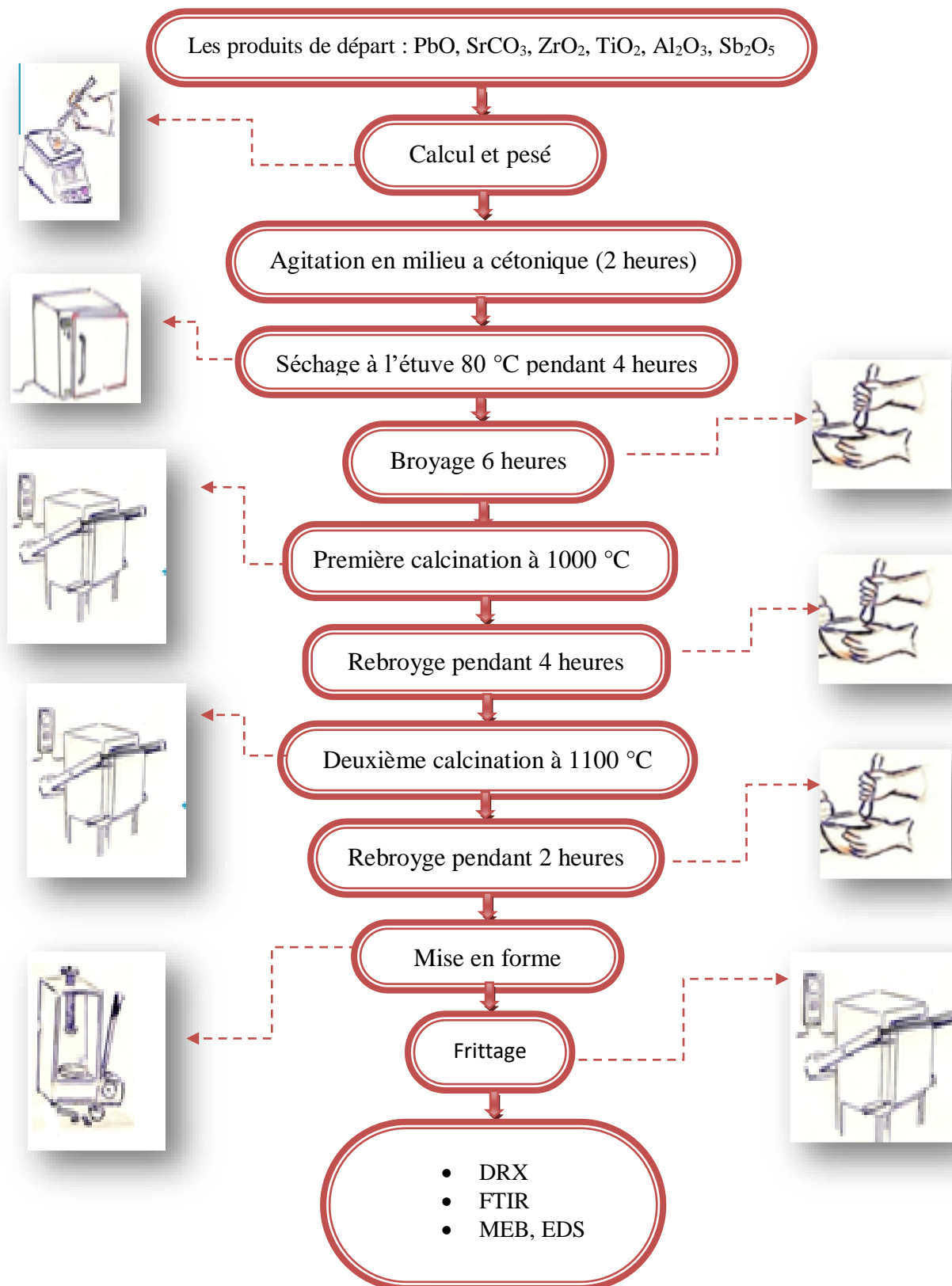


Figure III.1: Les étapes de préparation et de caractérisation de la solution solide.

III.2. Résultats et discussion

III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons-X est utilisée pour l'identification des phases. La zone de coexistence est la zone de composition où coexistent les deux phases ferroélectriques (tétraгонаle et rhomboédrique). En dehors de cette zone tous les échantillons PZT riches en PbTiO_3 sont de structure tétraгонаle, leurs diagrammes de diffraction caractéristiques sont présentés sur la **figure III.2 (a)** les diagrammes de diffraction des échantillons riches en PbZrO_3 sont identiques aux diagrammes de la **Figure III.2 (b)**. Le diagramme de la **Figure III.2 (c)** résulte de la superposition des deux diagrammes équivalents à ceux des **Figures III.2 (a), (b)**.

Il est à noter que la coexistence des deux phases tétraгонаle et rhomboédrique n'est pas observable seulement dans la région angulaire $43^\circ < 2\theta < 47^\circ$ correspondant au triplement des raies (002) T, (200) R, (200) T, mais aussi cette coexistence peut être détectée dans plusieurs régions dans le diffractogramme.

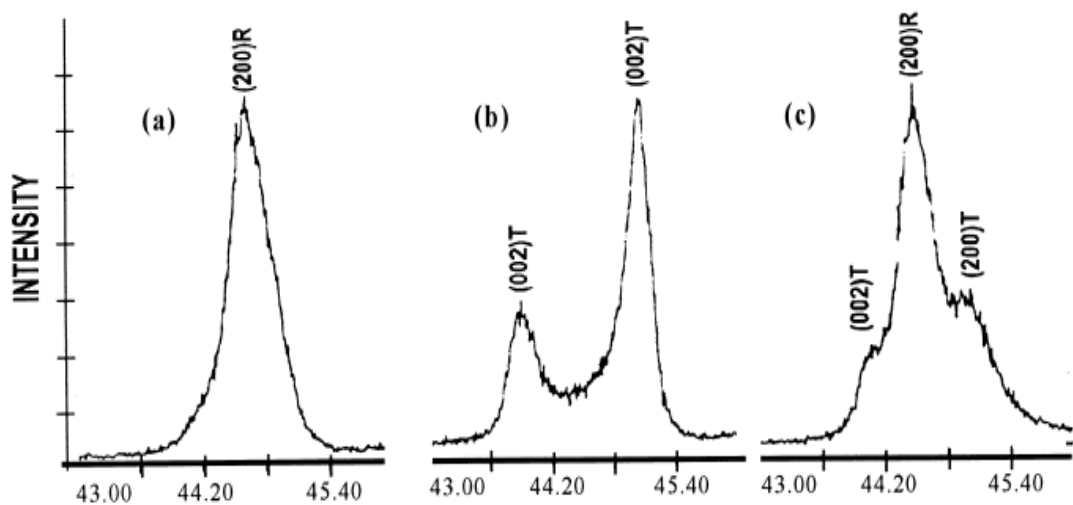


Figure III.2: Diagrammes de diffraction typiques des phases

(a) : phase R , (b) : phase T et (c) : phase T+R).

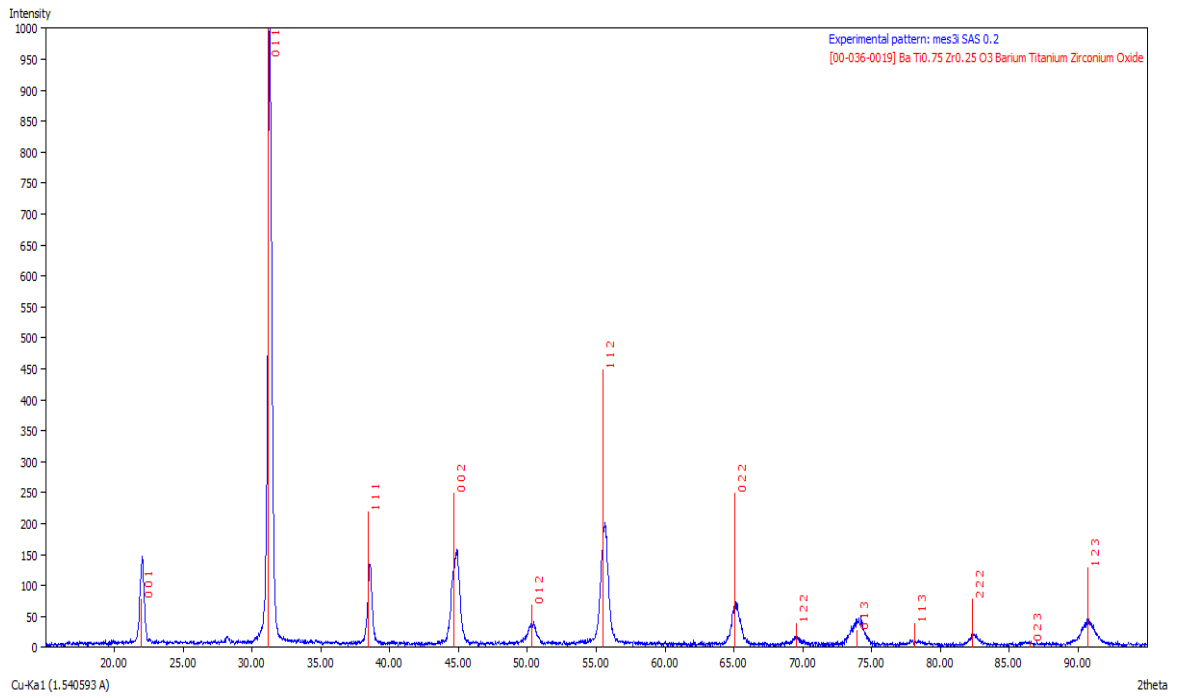


Figure III.4: Diffractogramme de la composition $Pb_{1-x}Sr_x [(Zr_{0.52}, Ti_{0.43}) (Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}] O_3$ avec $x = 0.2$.

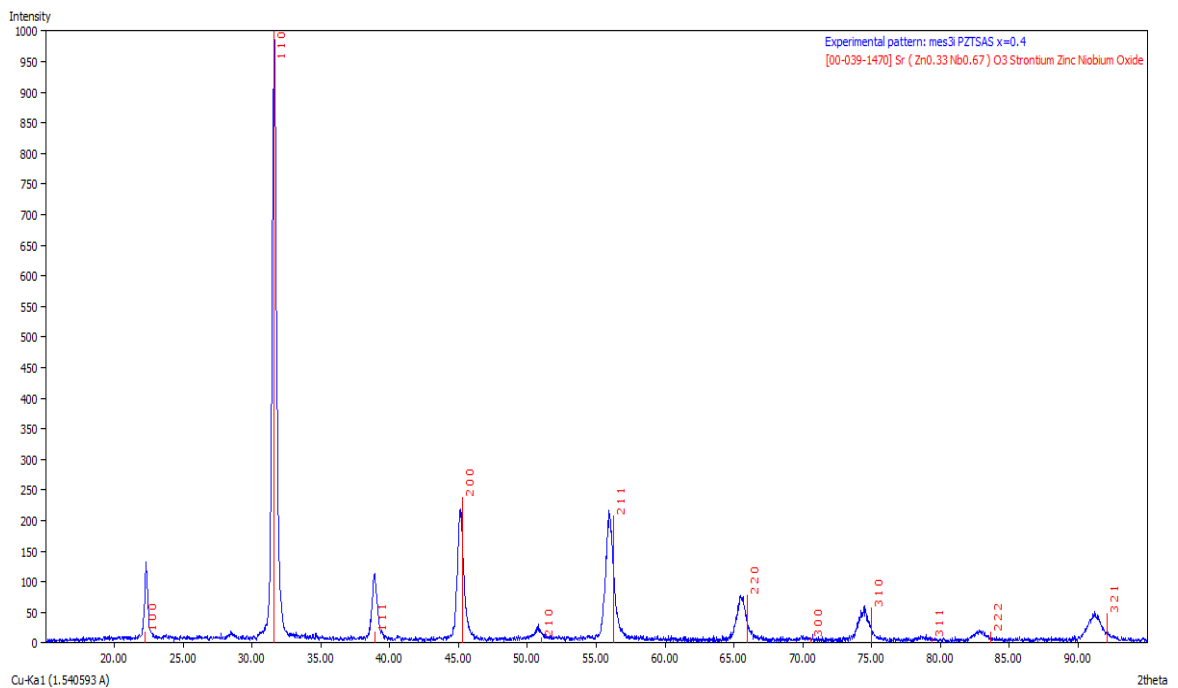


Figure III.5: Diffractogramme de la composition $Pb_{1-x}Sr_x [(Zr_{0.52}, Ti_{0.43}) (Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}] O_3$ avec $x = 0.4$.

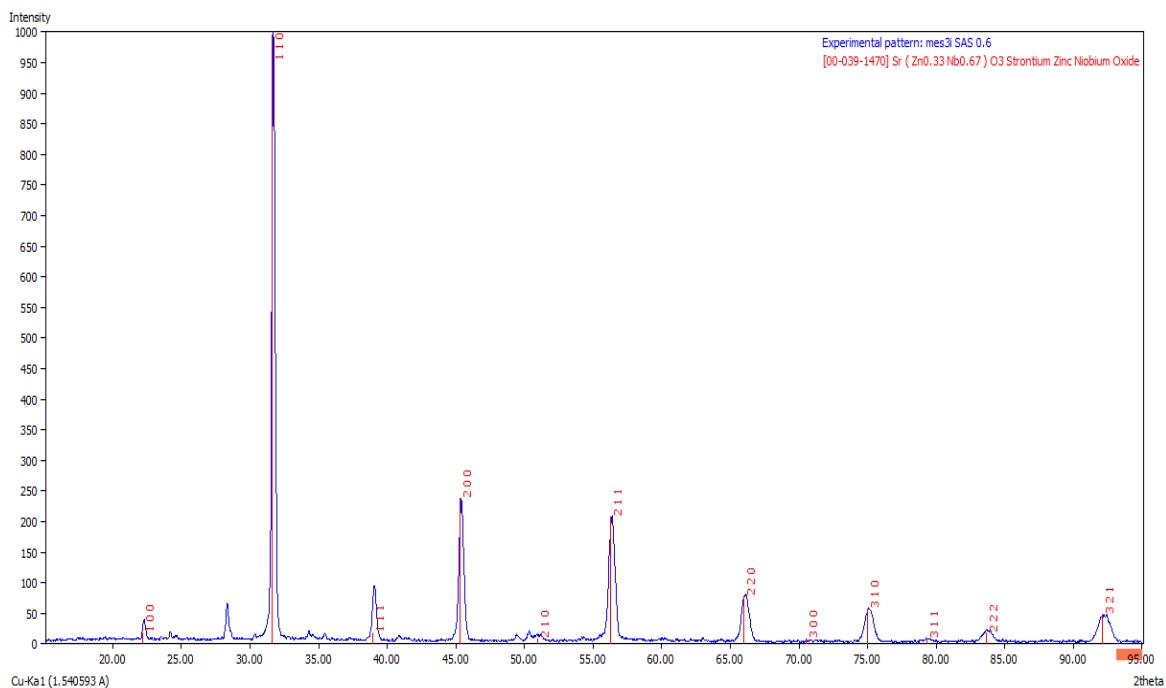


Figure III.6: Diffractogramme de la composition $Pb_{1-x}Sr_x [(Zr_{0.52}, Ti_{0.43}) (Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}] O_3$ avec $x = 0.6$.

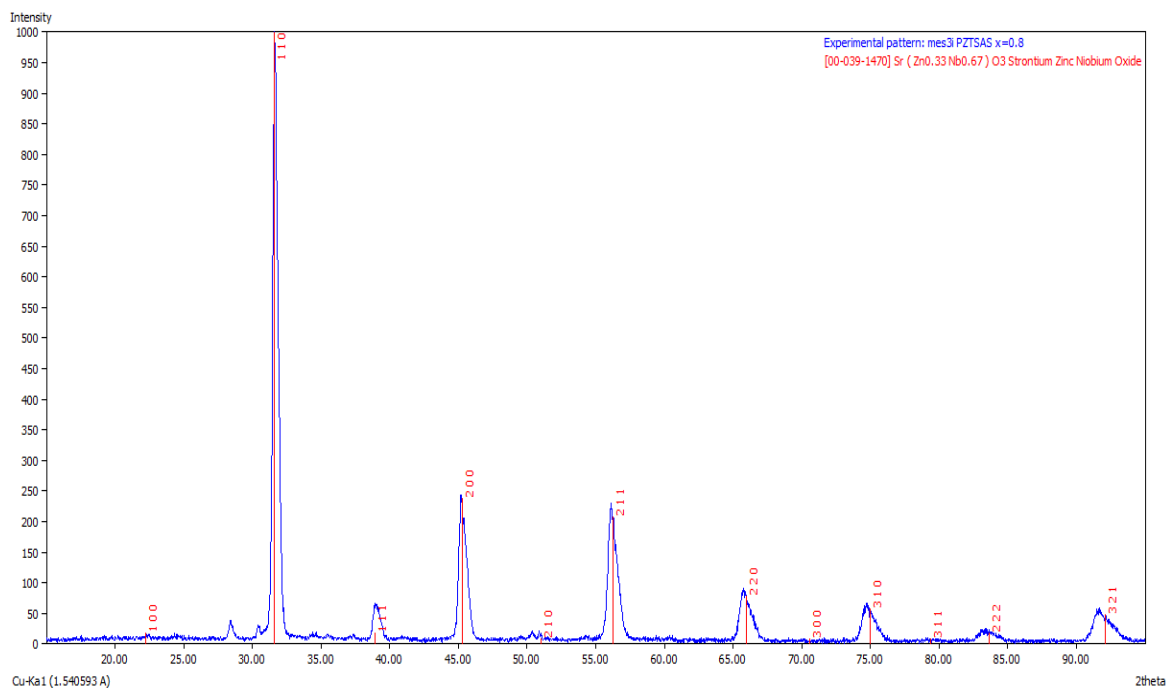


Figure III.7: Diffractogramme de la composition $Pb_{1-x}Sr_x [(Zr_{0.52}, Ti_{0.43}) (Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}] O_3$ avec $x = 0.8$.

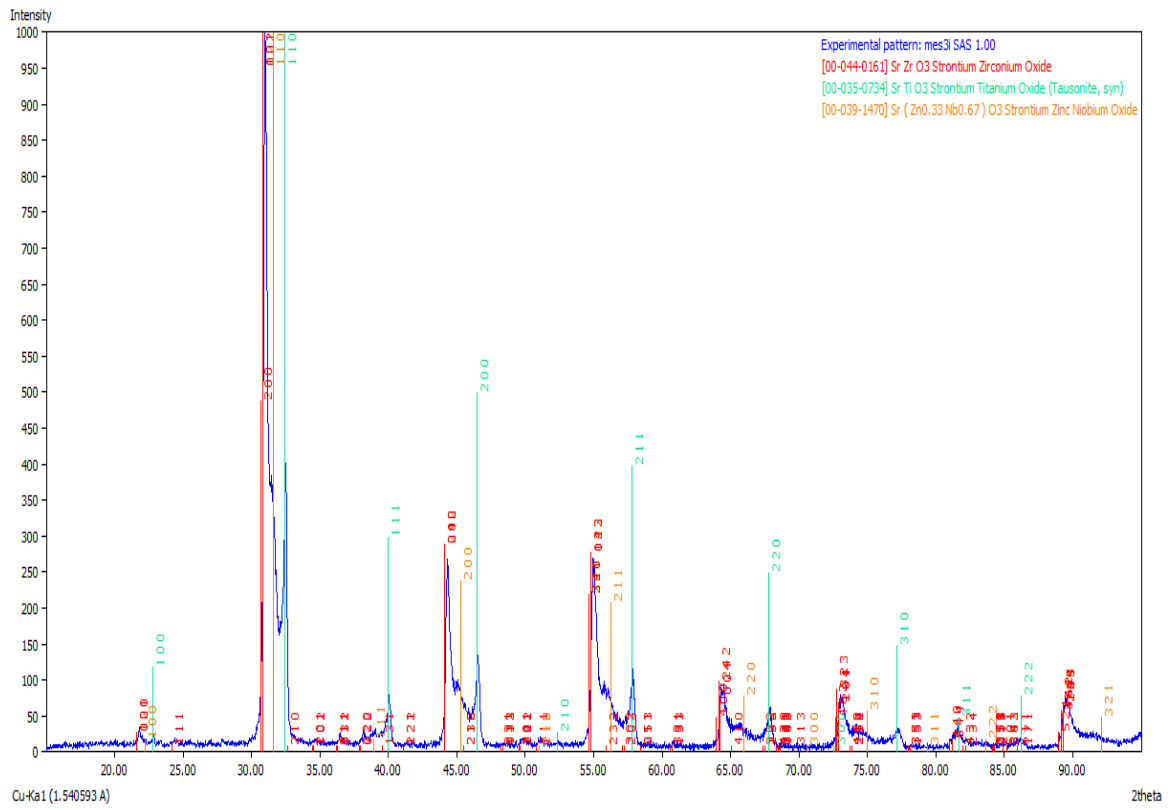


Figure III.8: Diffractogramme de la composition $Pb_{1-x}Sr_x [(Zr_{0.52}, Ti_{0.43}) (Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}] O_3$ avec $x = 1$.

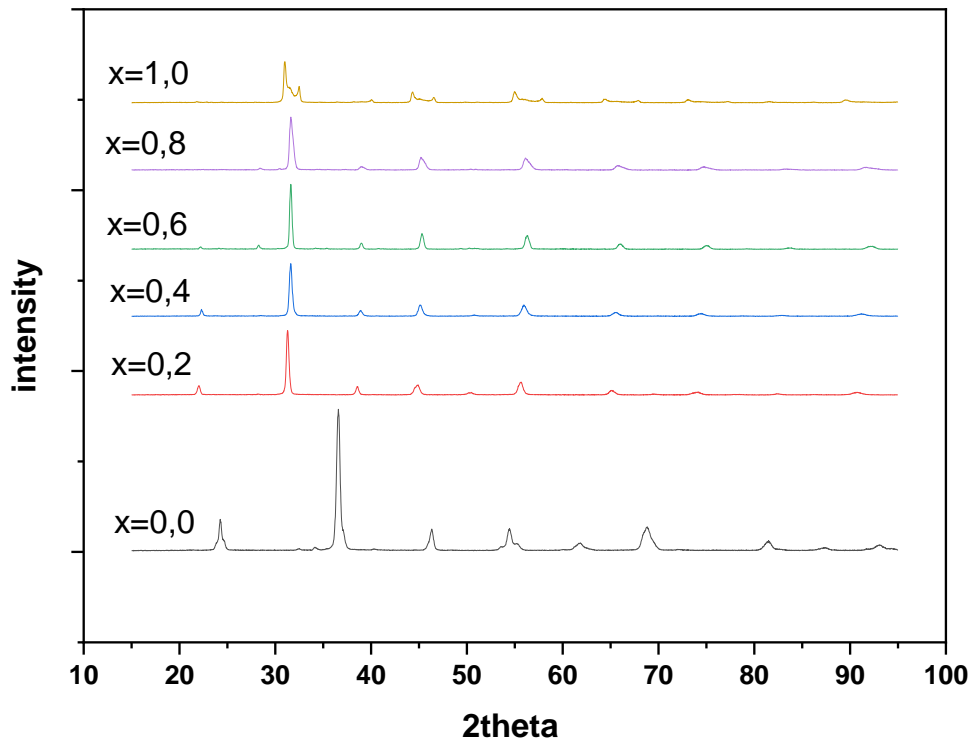


Figure III.9: Les diffractogrammes de rayons X pour tous échantillons $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x$ $[(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.43}) (\text{Al}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})_{0.05}] \text{O}_3$ calcinés à 1100 °C et 1300 °C

En comparant les diffractogrammes des composés $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x$ $[(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.43}) (\text{Al}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})_{0.05}] \text{O}_3$ calcinés à 1000 °C puis à 1100 °C pour $x=0$, $x=0,2$ et $x=0,4$ et à 1000 °C puis à 1300 °C pour $x=0,6$, $x=0,8$ et $x=1$, Le **tableau III.2** résume l'identification des phases pérovskites des poudres synthétisées.

Tableau III.2: Identification des phases pérovskites des poudres synthétisées.

compositions	Phases identifiées	Fiches PDF
$x=0,0$	Rhomboédrique et Tétragonale	(01-073-2022) et (00-050-0346)
$x=0,2$	Cubique	(00-036-0019)
$x=0,4$	Cubique	(00-039-1470)
$x=0,6$	Cubique	(00-039-1470)
$x=0,8$	Cubique	(00-039-1470)
$x=1,0$	Deux phases cubiques et une phase orthorhombique	(00-035-0734), (00-039-1470) et (00-044-0161)

III.2.2. Analyse par spectrophotométrie infrarouge (FTIR) :

La spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (ou FTIR : Fourier transformed Infra-Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

Dans les solides inorganique, l'étude des phénomènes d'adsorption en infrarouge permet d'identifier certains groupements, dans notre cas (oxydes) les bandes de vibration B-O et O-B-O de la structure ABO_3 [2], apporte des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. L'étude par spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier a été effectuée sur les poudres $Pb_{1-x}Sr_x [(Zr_{0.52}, Ti_{0.43}) (Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}] O_3$ calcinées à 1100 °C (pour $x=0.2$ et 0.4) et 1300 °C (pour $x=0.6, 0.8$ et 1).

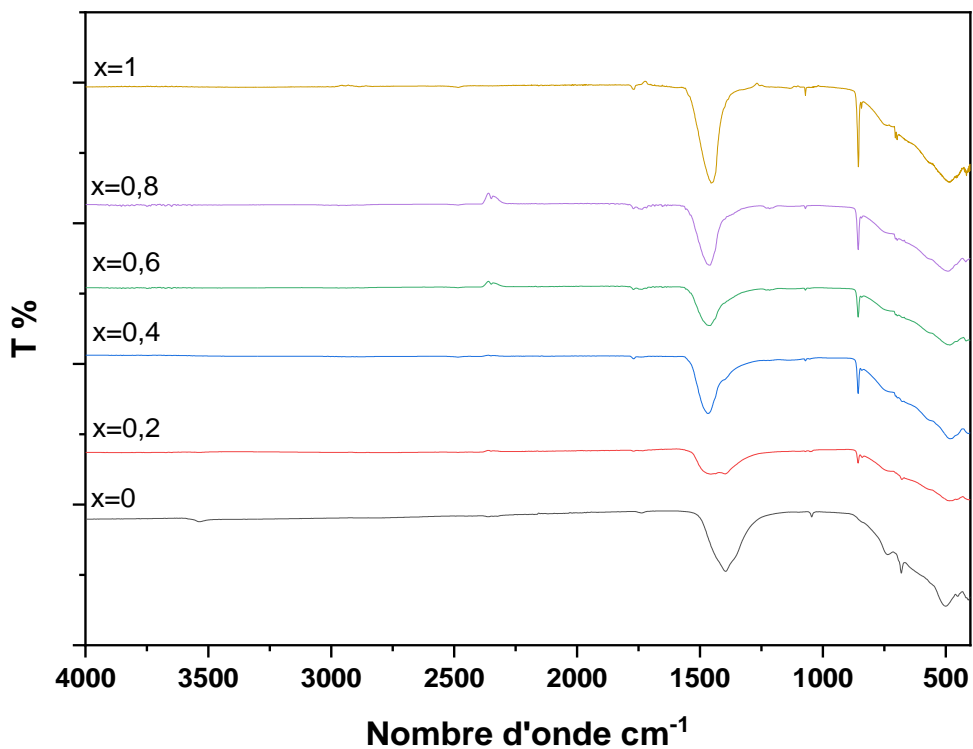


Figure III.10: Spectres IR pour les différentes compositions ($x=0$, $x=0.2$, $x=0.4$, $x=0.6$, $x=0.8$ et $x=1$), $Pb_{1-x}Sr_x [(Zr_{0.52}, Ti_{0.43}) (Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}] O_3$ avant calcination.

Une bande à 1385 cm^{-1} est caractéristique aux carbonates et une autre à 2363 cm^{-1} attribuée au gaz CO_2 présent dans l'atmosphère.

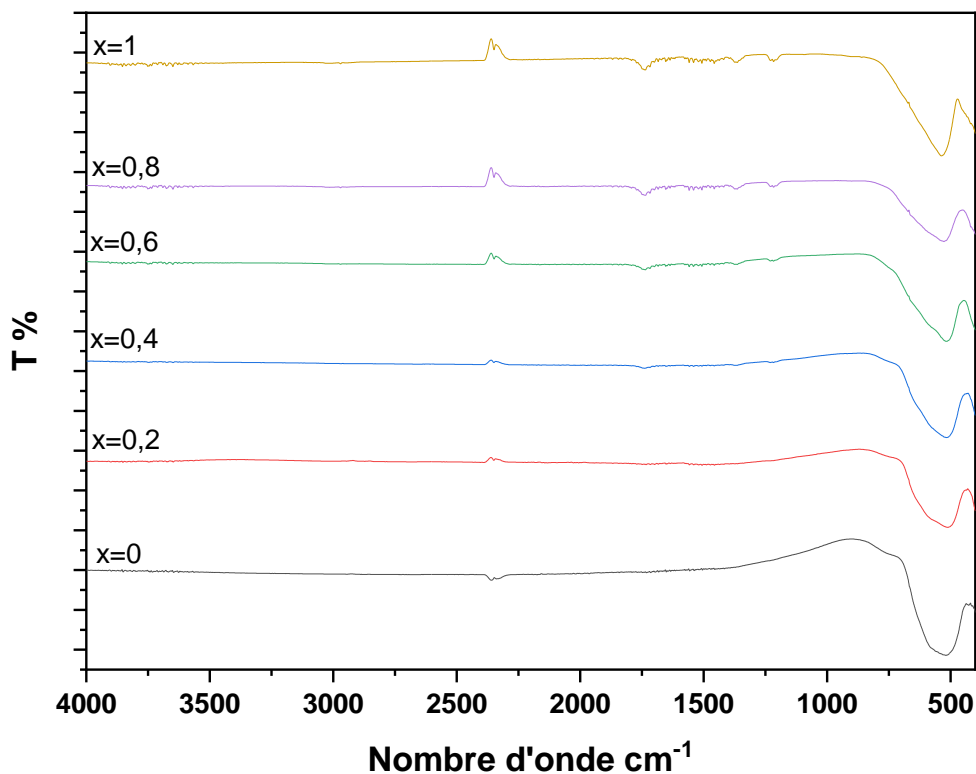


Figure III.11: Spectres IR pour les différentes compositions ($x=0$, $x=0.2$, $x=0.4$, $x=0.6$, $x=0.8$ et $x=1$), $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x [(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.43}) (\text{Al}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})_{0.05}] \text{O}_3$ après calcination.

Donc d'après cette figure, on remarque que les spectres presque ont la même allure, on a observé une bande de forte intensité entre $450 - 650\text{ cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations des liaisons B-O des octaèdres de la structure pérovskite ABO_3 [3].

III.2.3. Analyse par MEB:

On utilise La microscopie électronique à balayage (MEB) pour étudier la morphologie et la taille des grains des poudres synthétisées.

Les échantillons de poudre $Pb_{1-x}Sr_x [(Zr_{0.52}, Ti_{0.43}) (Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}] O_3$ obtenus sont caractérisés par La microscopie électronique à balayage qu'est installé au laboratoire de recherche des couches minces à l'Université de Mohamed Khider Biskra.

La **figure III.12** présente les photographies prises par (MEB) pour les compositions $Pb_{1-x}Sr_x [(Zr_{0.52}, Ti_{0.43}) (Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}] O_3$ ($x=0, x=0.2, x=0.4$)

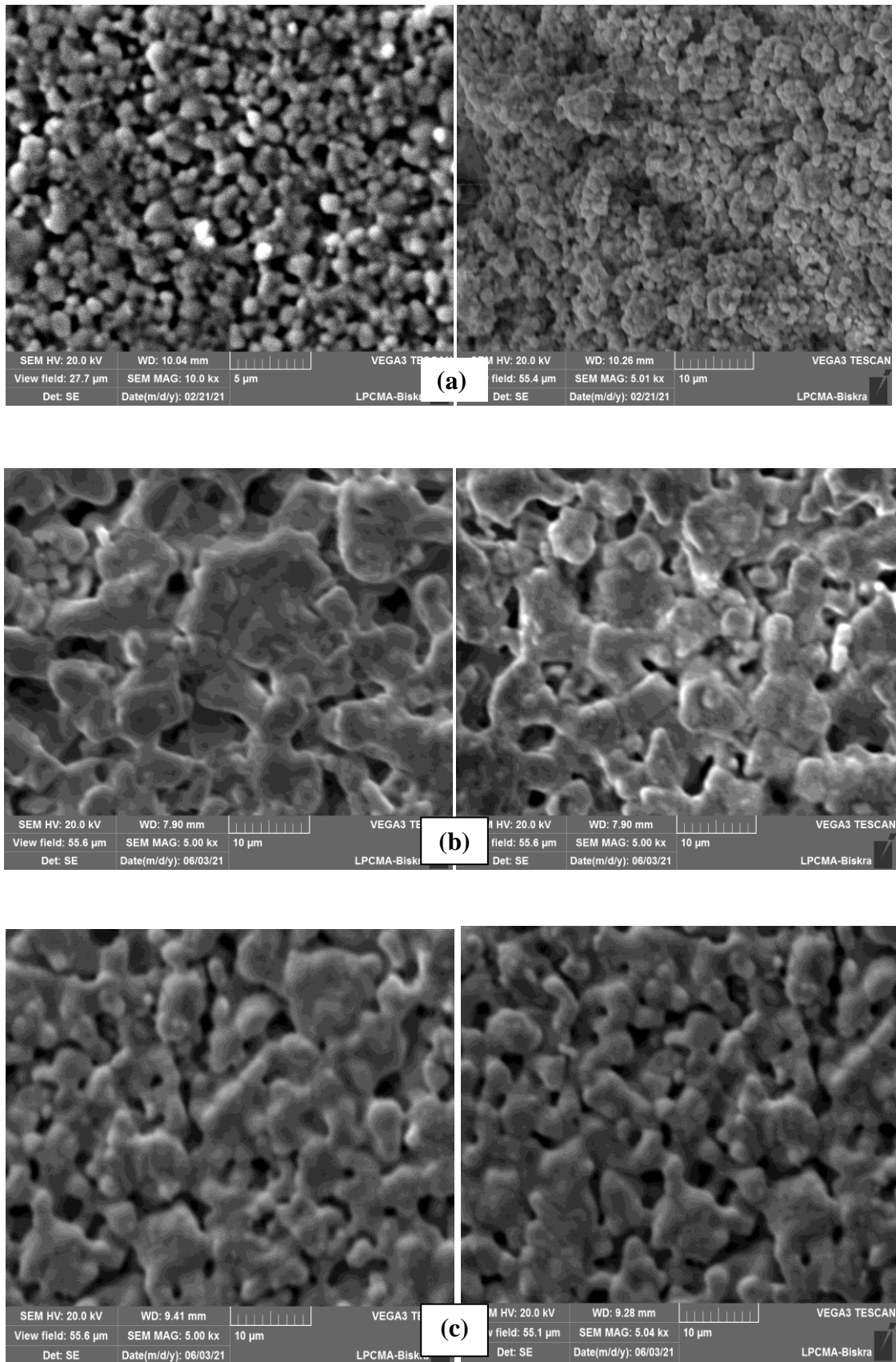


Figure III.12: Les micrographes de PZT SAS (a) pour $x=0$, (b) pour $x=0.2$ et (c) pour $x=0.4$

Les micrographies des céramiques, montrent que les matériaux sont bien denses, elles justifient les densités élevées (les figures confirment la densification des matériaux grâce aux mécanismes de diffusion de la matière au cours du frittage). Elles montrent aussi une porosité inter granulaire très faible et une distribution étroite des grains dans chaque échantillon.

Le spectre obtenu **Figure III.13**, concernant notre échantillon dopé 20% de Sr⁺²fritté à la température 1260 °C.

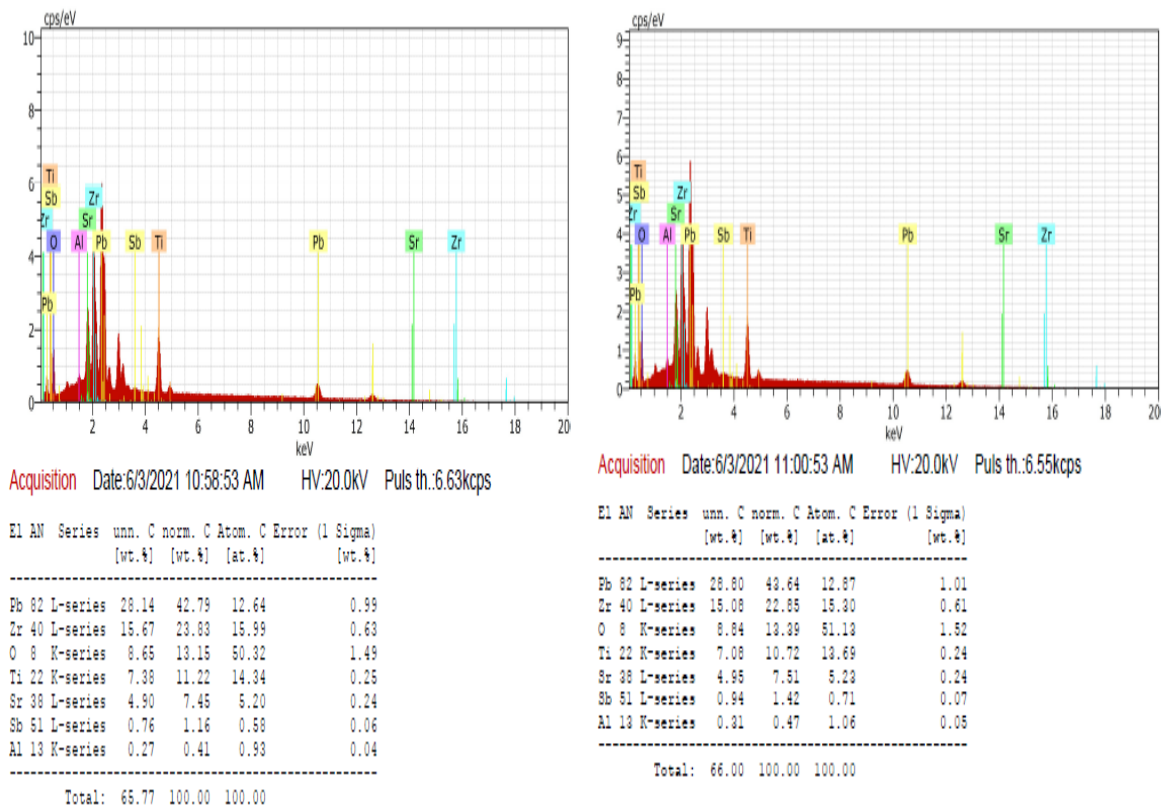
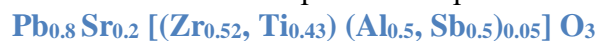


Figure III.13: EDS pour la composition PZT SAS 20%

Tableau III.3: les différentes valeurs d’EDS pour la composition PZT SAS (x=0,20)



Les éléments	Cof	composition nominale (at %)	composition EDS (at %)
Pb	0,8	16	12,64
Sr	0,2	4	5,20
Zr	0,52	10,4	15,99
Ti	0,43	8,6	14,34
Al	0,025	0,5	0,93
Sb	0,025	0,5	0,58

Le spectre obtenu **Figure III.14**, concernant notre échantillon dopé 40% de Sr⁺² fritté à la température 1260 °C.

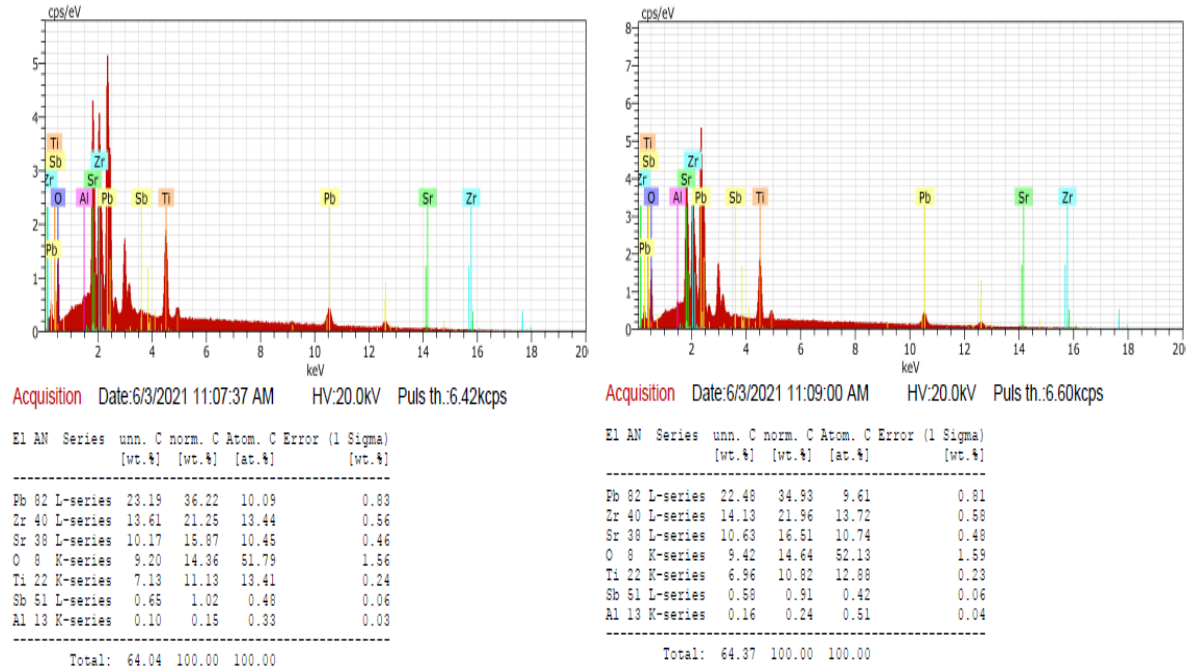


Figure III.14: EDS pour la composition PZT SAS 40%

Tableau III.4: les différentes valeurs d'EDS pour la composition : PZTSAS (x=0,4)
Pb_{0.6} Sr_{0.4} [(Zr_{0.52}, Ti_{0.43}) (Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}] O₃

Les éléments	Cof	composition nominale (at %)	composition EDS (at %)
Pb	0,6	12	10,09
Sr	0,4	8	10,45
Zr	0,52	10,4	13,44
Ti	0,43	8,6	13,41
Al	0,025	0,5	0,33
Sb	0,025	0,5	0,48

III.3. La densité (d)

La densité des pastilles frittées (1260 °C; 1280 °C) est déterminée à partir des mesures géométriques (diamètre et épaisseur).

Le frittage des échantillons riches en strontium nécessite des températures très élevées et peuvent dépasser 1300 °C. Malheureusement les fours disponibles aux laboratoires de l'université de Biskra présentent une température maximale de 1300 °C. Pour cette raison, on n'a pas pu faire le frittage de ces compositions.

Tableau III.5: Densité pour les échantillons (pour $x=0.2$ et $x=0.4$).

Echantillon		m_0 (g)	m_x (g)	Epaisseur (mm)	Diamètre (mm)	la perte %	Volume (cm ³)	Densité
T fritt = 1260 °C	$x=0,2$	1,204	1,083	1,869	12,662	7,442	0,235	4,603
	$x=0,4$	1,223	1,147	1,996	12,716	3,541	0,253	4,527
T fritt = 1280 °C	$x=0,2$	1,188	1,068	1,833	12,504	7,355	0,225	4,748
	$x=0,4$	1,191	1,147	2,05	12,634	1,015	0,257	4,464

REFERENCES

- [1] Chandratreya, S. S., Fulrath, R. M., & Pask, J. A. (1981). Reaction mechanisms in the formation of PZT solid solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 64(7), 422-425.
- [2] Pecchi, G., *et al.* (2008). Structural, magnetic and catalytic properties of perovskite type mixed oxides $\text{La Mn}_{1-y} \text{Co}_y \text{O}_3$ ($y = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$), *J of Mol .Ctaly. A., Chem.* 282, pp. 158-166.
- [3] Benzebeiri, D. Synthèse, étude structural et caractérisations des céramiques PZT de type pérovskite $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x [(\text{Zr}_{0.53}, \text{Ti}_{0.47})_{0.75} \text{Sb}_{0.25}] \text{O}_3$.

Conclusion Générale

Le travail effectué durant ce présent mémoire s'inscrit dans le cadre de l'élaboration des matériaux céramiques de structure pérovskite exempts de plomb dont l'importance est en train de devenir de plus en plus grande pour des raisons à la fois de santé publique et d'environnement.

L'objectif principal de ce travail repose essentiellement sur l'élaboration par voie solide et la caractérisation structurale et physicochimique des pérovskites de type $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x[(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.43})(\text{Al}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})_{0.05}]\text{O}_3$ avec $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ et 1 (Abrégée PZT-SAS).

Les solutions solides étudiées ont été élaborées par réaction chimique à l'état solide. Un traitement thermique a été appliqué sur ces compositions à température de calcination $1000\text{ }^\circ\text{C}$ puis $1100\text{ }^\circ\text{C}$ pour $x = 0, 2$, et 0.4 , et à $1300\text{ }^\circ\text{C}$ pour $x = 0.6, 0.8$ et 1 , avec une vitesse de chauffage $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ et un temps de maintien de 6h. Les échantillons calcinés ont été analysés par diffraction des rayons X sur poudre, et les résultats obtenus, après identification des phases, confirment la formation des phases pérovskites **PZT** de structure Tétraogonale (**T**) et Rhomboédrique (**R**). La coexistence des deux phases montre la frontière morpho tropique de phase (**FMP**) pour $x=0$ et structure cubique pour $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ et pour $x=1$ confirment la formation des phases pérovskites **PZT** de structure orthorhombique et deux phases cubique.

L'analyse IR pour les différentes compositions montre une bande de forte intensité entre $450 - 650\text{ cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations d'élongation de B-O de la structure pérovskite ABO_3 .

De point de vue morphologique le dopage par le Strontium favorise la décroissance de la taille des grains.

Résumé

L'objectif principal de ce travail repose sur la synthèse, la caractérisation structurale et physique d'un matériau céramique de type **PZT** et de structure pérovskite **ABO₃**. Une série de compositions de type **PZT** de formule générale **Pb_{1-x} Sr_x [(Zr_{0.52}, Ti_{0.43}) (Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}] O₃** où x prend les valeurs **0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 et 1** successivement, ont été élaborées par voie solide. Les échantillons sous forme de pastilles ont été frittés à **1260 °C** et **1280 °C** dans le but d'optimiser la température de frittage.

Mots clés : Méthode céramique, PZT-SAS, Pérovskite, FMP, DRX, MEB, EDS, FTIR.

Abstract

The main objective of our work is the synthesis, structural and physical characterization of a ceramic material of PZT type and perovskite structure **ABO₃**. A series of **PZT** type compositions with general formula **Pb_{1-x} Sr_x [(Zr_{0.52}, Ti_{0.43}) (Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}] O₃** where x takes the values **0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8** and **1** successively, were prepared by solid state process then sintered at **1260 °C** and **1280 °C** in order to optimize the sintering temperature.

Key words: Ceramic, PZT-SAS, Perovskite, MPB, PXRD, SEM, EDS and FTIR.

المخلص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو التحضير والتوصيف الهيكلي والفيزيائي لمادة خزفية جديدة من نوع **PZT** وبنية بيروفسكات **ABO₃**. سلسلة من التركيبات الخزفية ذات الصيغة **Pb_{1-x} Sr_x [(Zr_{0.52}, Ti_{0.43}) (Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}] O₃** حيث x تأخذ القيم **0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8** و **1** على التوالي تم تحضيرها بطريقة السيراميك وفي درجة حرارة تلييد مختلفة **1260 °C** و **1280 °C** من أجل تحديد درجة حرارة التلييد المثلى. **الكلمات المفتاحية :** السيراميك, PZT-SAS, بنية البيروفسكيت, FMP, انعراج الأشعة السينية على المساحيق, المجهر الالكتروني الماسح, EDS, التحليل الطيفي.