

Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم : الكيمياء الصناعية

Mémoire présentée en vue de l'obtention  
du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

**Titre :**

*Synthèse et caractérisation d'une céramique industrielle de type PLZT*

Présenté par :

**Kholladi Haider**

**Devant le jury composé de :**

**Président : Dr Bourmel Cherifa**

**Encadreur : Dr Sakri Adel**

**Examineur : Dr Ghebghoube Fatima**

**Promotion Juin 2015**

## **Remerciement**

Tout d'abord, je remercie **ALLAH** tout puissant de m'avoir donné la force et le courage pour réaliser ce travail.

Je tiens à remercier mon encadreur **Dr Sakri Adel**, pour son encouragement, son attention, sa patience et surtout ses orientations très avisées qui nous a aidé à poursuivre cette étude jusqu'à la dernière minute.

Un grand remerciement à **Dr Bouemel Cherifa**, pour les efforts extraordinaires afin de nous faire découvrir, ce qui expriment la fidélité qu'il ait envers leur étudiants et de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury.

Je voudrais également remercier très sincèrement **Dr Ghebghoube Fatima** enseignante à l'université de Biskra

Je tiens à remercier mes parents, mes sœurs et mes frères, les conseils et les encouragements qu'ils m'ont toujours prodigués ainsi que pour leur soutien tant moral que financier.

Dans ces dernières lignes je tiens à remercier mes cher amis **Mohamed Chems Eddine, Hichem, Fatima, Chahrazed, Selma**, pour les beaux souvenirs les belles moments qui on a passé ensemble.

Enfin je remercie toutes personnes qui ont de près ou de loin contribué à ce résultat.

*Je dédie humblement comme preuve d'amour de  
reconnaissance ce mémoire à tous ceux qui me sont  
chers :*

*À mes chers parents, pour leur amour, leur sacrifice,  
leur patience dont ils ont fait preuve à mon égard,*

*À mes frères et sœurs très chers :*

*Housseme, Nadine, Nessrine, Hiba*

*À ma grande mère*

*Haider*

## Résumé

L'objectif de ce travail consiste à préparer un matériau céramique piézoélectrique de type PLZT par voie solide à une température de calcination 800°C et à une température de frittage 1150°C. Pour la caractérisation structurale on a utilisé un diffractomètre des rayons X (DRX) de type Brucker D800. Les résultats obtenus montrent que la synthèse de PLZT par la méthode choisie (voie solide) est possible. On a trouvé aussi que l'augmentation de la température entre la calcination et le frittage provoque un changement remarquable de la nature et la structure du produit obtenu.

**Mot clé :** céramique piézoélectrique, calcination, frittage, PLZT, rayon X .

## المخلص

الهدف من هذا العمل هو اعداد مادة السيراميك كهروضغطية من نوع PLZT بواسطة المواد الصلبة عند درجة حرارة 800 درجة مئوية ودرجة الحرارة تلبد من 1150 درجة مئوية . لتوصيف الهيكلية قمنا باستخدام ديفراكتوميتر الأشعة السينية من نوع Brucker D800 . و أثبتت النتائج المحصل عليها على أن تركيب PLZT على الطريقة المتبعة (الطريقة الصلبة) ممكن . ووجدنا أيضا أن الزيادة في درجة الحرارة بين التكليل وتلبد يؤدي إلى تغيير ملحوظ في طبيعة وهيكل المنتج التي تم الحصول عليها .

**الكلمات المفتاحية :** السيراميك كهروضغطية , PLZT , التكليل , تلبد , الأشعة السينية.

## SOMMAIRE

Remerciement.....	i
Dédicace.....	ii
Résumé.....	iii
Sommaire.....	iv
Liste des figure.....	vii
Introduction générale.....	1
Références.....	3

***Chapitre I: Généralité sur les matériaux piézoélectriques***

I.1.Introduction.....	4
I.2.Définition de la piézoélectricité.....	4
I.3.Historique sur les matériaux piézoélectrique.....	5
I.4.Types des matériaux piézoélectriques .....	5
I. 4.1.Matériaux pyroélectriques.....	5
I.4.2.Matériaux ferroélectriques.....	6
I.5.Classification des céramiques piézoélectriques.....	6
I.5.1. Titanate de Baryum $BaTiO_3$ .....	6
I.5.2. Titanate de Plomb $PbTiO_3$ .....	6
I.5.3. Zirconate de Plomb $PbZrO_3$ .....	7
I.5.4. Zirconate – Titanate de Plomb PZT .....	7
I.6.Propriétés des céramiques Piézoélectriques .....	7
I.6.1.Effet directe et inverse de la piézoélectrique.....	7
A ) Effet direct de la piézo-électricité .....	7
A.1.Illustration du comportement d'une pastille piézo-électrique :.....	8
B ) Effet inverse de la piézo-électricité .....	8
I.6.2. Propriétés électro-optiques .....	8
I.6.3. Conversion électromécanique .....	9
I.6.4.Propriétés diélectriques .....	9
I. 7-Structure pérovskite .....	10

I.8. Applications des matériaux piézoélectriques .....	11
I.9. Autres exemples des applications.....	12
Références.....	15

## ***Chapitre II: Procédé de synthèse de céramique PLZT***

II.1. Introduction .....	17
II.2. Synthèse et caractérisation des poudres de PZT.....	17
II.2.1. Synthèse par voie solide.....	17
II.2.1.1. Mélange.....	18
II.2.1.2. Pesée et agitation.....;	18
II.2.1.3. Etuvage.....	18
II.2.1.4. Broyage.....	18
II.2.1.5. Chamottage ou calcination.....	18
II.2.1.6. Mise en forme.....	20
II.2.1.7. Frittage .....	20
II.2.1.8. Voie solide par activation mécanique (broyage sec) .....	21
II.2.1.9. Synthèse par voie solide présente quelques inconvénients.....	22
II.2.2. Synthèse par voie liquide .....	23
II.2.2.1. Synthèse par voie hydrothermale.....	23
II.2.2.2. Synthèse par pulvérisation ( spray drying ) et par lyophilisation (freeze drying ) .....	24
II.2.2.3. Synthèse par lyophilisation ( freeze drying ).....	24
II.2.2.4. Synthèse par pulvériser pyrolyse ( spray pyrolysis ).....	24
II.2.2.5. Méthode des sels fondus.....	24
II.2.2.6. Procédé sol-gel .....	25
II.2.2.7. Synthèse par coprécipitation .....	25
II.3. Caractérisation structurales des céramique calcinés et frittées.....	26
II.3.1. Densité des céramiques (d) .....	26
II.3.2. Porosité (p) .....	26
II.3.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	27
II.3.3.1. Principe d'obtention des spectres.....	27
II.3.3.2. Identification des phases.....	28

II.3.3.3. Spectres typiques des phases PZT .....	28
II.3.3.3.1. Analyse par diffraction des rayons X.....	28
II.3.3.3.2. Etude de la microstructure par microscopie électronique à balayage .....	29
Références.....	32
<b>Chapitre III: Partie expérimentale et résultat</b>	
III.1.Choix des matières premières .....	36
III.1.1.Matière de base .....	36
III.1.1.1.Oxyde de Plomb PbO.....	36
III.1.1.2.dioxyde de Titane TiO <sub>2</sub> .....	37
III.1.1.3.L'oxyde de Zirconium ZrO <sub>2</sub> .....	37
III.1.2. Dopants .....	38
III.1.2.1. Oxyde de zinc ZnO.....	38
III.1.2.2.Oxyde de lanthane.....	38
III.1.2.3.Trioxyle d'antimoine Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	39
III.2.Les étapes du procédé voie solide.....	39
III.3.Mélange et Broyage .....	40
III.4. Technique de caractérisation .....	43
III.4.1. Diffraction des Rayons X.....	43
III. 5. Résultats et discussion.....	45
III.5.1. Résultats de diffraction des rayons X.....	45
Références.....	50
Conclusion générale.....	51

## Liste des figures

- Figure I.1:** Représentation de l'effet direct et inverse de la piézoélectricité
- Figure I.2:** Effet direct de la piézoélectricité:
- Figure I.3:** Relations entre les propriétés thermiques, électriques et mécaniques d'un cristal
- Figure I.4:** Maille prototype de la pérovskite ABO
- Figure I.5:** Briquet
- Figure I.6:** Capteur de pression piézoélectrique
- Figure I.7:** Microphones
- Figure II.1 :** Représentation schématique des étapes de fabrication d'une céramique
- Figure II.2:** Cycle thermique de calcination
- Figure II.3:** Presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles
- Figure II.4:** Schéma des cycles de frittage
- Figure II.5:** Organigramme pour l'élaboration de poudres céramiques par voie solide, par activation mécanique
- Figure II.6:** Schéma a diffractomètre a compteur
- Figure II.7:** Spectres typiques de DRX des phases: a) Rhomboédrique (R) ;b) Tétraogonale (T)
- Figure II.8:** Spectres typiques de DRX des phases Tétraogonale +Rhombohédrique (T+R)
- Figure II.9:** Diverses émissions d'un échantillon en réponse à une excitation par un faisceau d'électrons
- Figure II.10:** Schéma du MEB
- Figure III.1:** Oxyde de plomb
- Figure III.2:** Dioxyde de Titane
- Figure III.3:** Oxyde de zirconium
- Figure III.4** Dioxyde de zirconium
- Figure III.5** Oxyde de lanthane
- Figure III.6** Trioxyde de diantimoine
- Figure III.7:** Différentes étapes de préparation des échantillons par la méthode voie solide
- Figure III. 8** L'étuve
- Figure III.9:** Mortier en verre
- Figure III.10** Four
- Figure III.11:** Presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles

**Figure III.12:** Mécanismes de transfert de matières

**Figure III.13:** Diffractomètre BRUCKERS D8 ADVANCE

**Figure III. 14:** diffractogramme des rayons X de PLZT préparé

**Figure III. 15:** diffractogramme des rayons X de PLZT préparé



# *Introduction générale*

## **Introduction générale**

À travers l'histoire de l'humanité, les premières civilisations se sont construites grâce à des matériaux naturels : le bois, la pierre, le cuir, l'os, la corne, le lin ou le chanvre. Mais plus récemment, l'émergence des matières plastiques, puis des composites, dans le bâtiment, l'automobile l'aéronautique, le sport ou le secteur militaire. Un objet naturel ou en matière plastique dépend des caractéristiques de la matière qui le constitue. Mais progressivement, les chercheurs et les ingénieurs ont eu le besoin d'utiliser des matériaux comportant eux-mêmes leurs propres fonctions. C'est l'avènement des matériaux intelligents, nés au début des années 1980 de travaux menés principalement aux États-Unis dans le domaine de l'aérospatiale. Grâce aux matériaux intelligents les fonctions sont inscrites dans la forme et dans la matière. Les matériaux deviennent adaptatifs et évolutifs. Cette révolution pour le XXI<sup>e</sup> siècle marque le grand retour de la chimie [1.2].

Depuis des années cinquante, l'industrie des microtechniques a connu un essor très important. Les techniques de fabrication ont évolué et ont ainsi permis une réduction du coût de production. Aujourd'hui, de nombreuses applications intégrant des dispositifs de taille réduite. En effet, les actionneurs et les capteurs sont une classe de cette dernière qui utilise les matériaux piézoélectriques comme éléments actifs dans l'imagerie médicale (échographie) et la vélocimétrie[3].

Les solutions solides de zircono-titanate de plomb ou les céramiques piézoélectriques de zirconate-titanate de Plomb appelées PZT de formule générale  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  sont utilisées dans de très nombreuses applications dans le monde de la technologie. Ces céramiques convertissent jusqu'à 70 % de l'énergie mécanique qu'elles reçoivent lorsqu'elles sont déformées en énergie électrique (et réciproquement). Cette propriété exceptionnelle est exploitée depuis plus de 50 ans dans de nombreuses application technologiques: sonores, sondes échographiques, injecteurs des moteurs diesels, capteurs divers, générateurs d'impulsion, actionneurs, dispositifs de positionnement et on trouve ses matériaux aussi dans divers domaines tel que la médecine, l'aéronautique, l'électronique, l'électrotechnique, ...etc [4.5].

L'objectif de ce travail consiste à synthétiser d'un nouveau matériau en céramique de type PLZT utilisant la formule suivante : 0,5PZS-0,5PLZT . Les échantillons ont été élaborés par voie solide à température de calcination ( 800 °C) et température de frittage (1150°C). Pour la caractérisation structurale on a fait une analyse de diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre des rayons X (DRX).

Ce mémoire comporte trois chapitres :

- ✓ Le premier chapitre est consacré à une présentation générale sur les matériaux piézoélectriques
- ✓ Le deuxième chapitre présentera Procédé de synthèse de céramique PLZT
- ✓ Le troisième chapitre présentera les techniques expérimentales pour l'élaboration des échantillons en céramiques PLZT
  1. Synthèse de PLZT
  2. Caractérisation structurale par DRX
  3. Résultat et discussion

en termine par une conclusion générale.

---

## Références

- [1]: **A.SAKRI**; " (1-x)Pb(Zn<sub>1/3</sub>,Sb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>– xPb<sub>0.98</sub>La<sub>0.02</sub>(Zr<sub>0.48</sub> ,Ti<sub>0.52</sub>)O<sub>3</sub> stabilité de la structure pérovskite et propriétés électromécaniques"; Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie, (2015).
- [2]: **J. Rosnay**; " les matériaux intelligents "; 278<sup>ème</sup> conférence de l'Université de tous les savoirs (CNAM), France ,(2000).
- [3]:**A.kharief**; " Synthèse, caractérisations et étude structurales céramiques PZT de type pérovskitePb<sub>1-x</sub>La<sub>2</sub>Ca<sub>x</sub> [(Zr<sub>Y</sub> Ti<sub>1-Y</sub>)<sub>0.75</sub> (Sb)<sub>0.25</sub>]O<sub>3</sub> "; mémoire de magistère; Université Mentouri de Constantine, (Algérie),(2012).
- [4]:**L.Hamzioui**; "Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire:Pb<sub>0.98</sub>Ca<sub>0.02</sub>[(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)<sub>0.98</sub>(Cr<sup>+3</sup><sub>0.5</sub>, Ta<sup>+5</sup><sub>0.5</sub>)<sub>0.02</sub>]O<sub>3</sub>";Thèse de Doctorat , Université Mohamed Khider – Biskra ,Algérie ,(2013).
- [5]: **E. Boucher**, Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique, Thèse de doctorat, Lyon, France, (2002).



# *Chapitre I:*

## *Généralité sur les matériaux piézoélectrique*

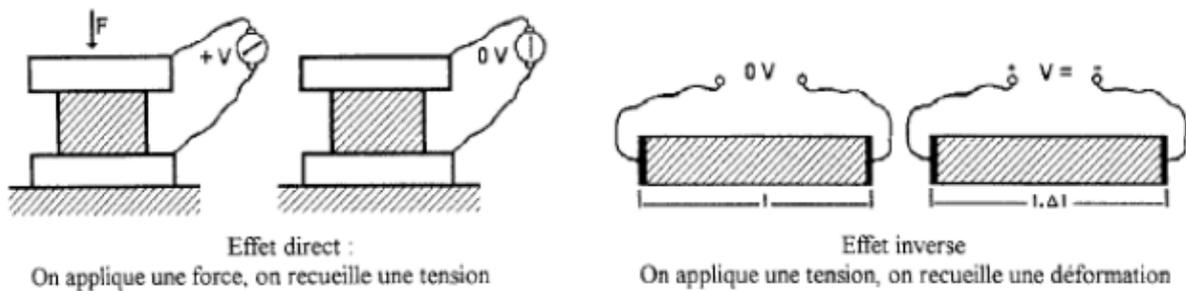
## I. Généralité sur les matériaux piézoélectriques

### I.1.Introduction

L'effet piézoélectrique a été découvert il y a plus d'un siècle , il intéresse toujours autant la communauté scientifique . En effet , c'est en 1880 que l'effet piézoélectrique est découvert sur le quartz par les frères Curie . En 1917 Langevin se sert de cristaux de quartz pour engendrer des ondes de pression , puis , la découverte dans les années 40 des sels piézoélectrique comme le BaTiO<sub>3</sub> permettent d'augmenter le couplage électromécanique (application pour les sonars ) . C'est dans les années 1950-1960 que de nouvelles céramiques, donnent un deuxième souffle a la piézoélectricité[1.2], les oxydes ternaires de plomb (PZT) permettent de réaliser un saut technologique qui n'a pas été renouvelé depuis . Les principaux atouts de ces matériaux résident dans d'excellentes propriétés piézoélectriques un fort coefficient de couplage électromécanique ce qui entraine une grande efficacité d'actionnement et une grande linéarité des propriétés . Dans un premier temps , ces matériau , sous forme de céramiques massives, étaient utilisés pour effectuer des micro déplacement ou des micro positionnements . Pour des raisons de réduction de taille des transducteurs , ces céramiques sont intégrées sous forme de films de plus en plus mince. Pour cela les techniques de dépôt en couche mince utilisées en microélectroniques ont été appliquées a ces céramiques . D'autre céramiques dérivées du PZT (céramiques dopées :PZNT , PMN-PT , PLZT...) présentent des propriétés supérieures au PZT [1].

### I.2.Définition de la piézoélectricité :

La piézoélectricité est l'aptitude de certains matériaux cristallins à produire une charge électrique proportionnelle à la contrainte mécanique qui les déforme (effet piézoélectrique direct). L'étude théorique et expérimentale de ce phénomène fut entreprise par les frères Pierre et Jacques Curie en 1880 [3,4]. L'effet piézoélectrique est réversible c'est à dire l'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique (l'effet piézoélectrique inverse)[3,5]. Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur des corps isolants, ils sont schématisés sur la Figure I.1 [3] .



**Figure I.1:** Représentation de l'effet direct et inverse de la piézoélectricité [3]

### I.3. Historique sur les matériaux piézoélectrique :

L'origine du mot piézoélectricité dérive du grec « pièzo » qui signifie pression. 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 le minéralogiste français l'Abbé René Juste Haïr parvint à l'observer le phénomène électrique résultat de l'action d'une pression mécanique sur certains matériaux cristallins (1817). Les études théoriques et expérimentales de Curie, à qui l'on attribue la preuve et la découverte de « l'effet piézoélectrique inverse » n sera suggéré théoriquement par le physicien Lippmann en 1881 et confirmé expérimentalement par les frères Curie dans la même année « l'effet piézoélectrique inverse » se manifeste par la déformation mécanique d'un matériau sous un champ électrique.

C'est surtout au cours de la première guerre mondiale (1916-1917) Qu'apparaîtront les applications industrielles des matériaux piézoélectriques comme générateur d'ondes ultrasonores pour la mesure et la détection sous-marine par Langevin, le contrôle des fréquences dans les oscillations radioélectriques en utilisant le quartz par Cady. Aujourd'hui, différentes applications sont utilisées telles que la téléphonie, l'automobile, l'aéronautique...etc [6].

### I.4. Types des matériaux piézoélectriques

#### I. 4.1. Matériaux pyroélectriques:

Ces matériaux possèdent un axe polaire unique et peuvent donc présenter une polarisation spontanée le long de cet axe qui dépend généralement de la température. Il y a 10 classes parmi les matériaux piézoélectriques qui sont pyroélectriques [6].

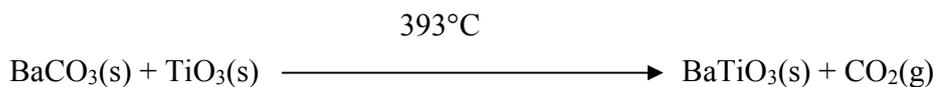
**I.4.2. Matériaux ferroélectriques :**

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 [7].

**I.5. Classification des céramiques piézoélectriques :****I.5.1. Titanate de Baryum BaTiO<sub>3</sub>**

Le Titanate de Baryum est le plus étudié des composés ferroélectriques. BaTiO<sub>3</sub> est un composé chimiquement et mécaniquement très stable qui possède des propriétés ferroélectriques dans un domaine de températures incluant la température ambiante [3,8].

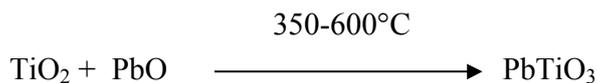
BaTiO<sub>3</sub> fait partie de la famille des pérovskites ABO [3,9], il possède des propriétés piézoélectriques. Il est largement utilisé dans les condensateurs à cause de son constant diélectrique élevé (supérieur à 1000). Sa température de Curie est de 393°C [3.10], il est préparé par chauffage à haute température.



Sa classe de symétrie à température ambiante est de 4mm (space group) [3,11].

**I.5.2. Titanate de Plomb PbTiO<sub>3</sub>**

Le titanate de Plomb est obtenu selon la réaction :

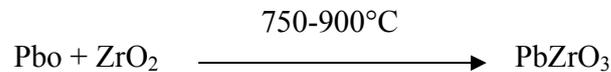


La réaction est accompagnée d'un faible dégagement de la chaleur. PbTiO<sub>3</sub> possède une température de Curie située à 490°C [3,12,13], il est ferroélectrique comme le BaTiO<sub>3</sub>. Au-dessus de la température de Curie il est para électrique et de symétrie cubique avec le paramètre de maille :  $a = 3.96 \text{ \AA}$  à  $T = 535^\circ\text{C}$ , alors qu'il est ferroélectrique à une température inférieure à la température de Curie et possède une symétrie quadratique et les paramètres de maille sont:

$$a = 3.894 \text{ \AA}, c = 4.14 \text{ \AA} \text{ et } c/a = 1.132$$

### I.5.3. Zirconate de Plomb $PbZrO_3$

Le Zirconate de Plomb est obtenu selon la réaction :



Le Zirconate de Plomb subit une transformation allotropique à  $230^\circ C$  qui sépare le domaine de stabilité de la variété anti ferroélectrique et la variété ferroélectrique, donc cette température est définie comme la température de Curie. La variété anti ferroélectrique est orthorhombique alors que la variété para électrique est cubique [3,14,15].

Les paramètres de maille de la variété orthorhombique sont :

$$a = 5.87 \text{ \AA}, b = 11.74 \text{ \AA}, c = 8.10 \text{ \AA}$$

### I.5.4. Zirconate – Titanate de Plomb PZT

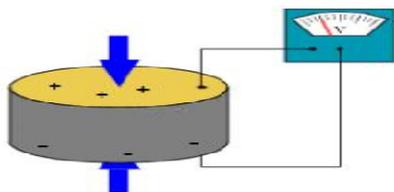
Les Zircono-Titanates de Plomb (PZT) sont préparés à partir d'un mélange binaire de  $PbTiO_3$  (ferroélectrique) et de  $PbZrO_3$  (anti ferroélectrique)[3,16]. Il faut savoir que ce mélange est miscible en toutes proportions. Les caractéristiques piézoélectriques et diélectriques des solutions solides  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  sont nettement supérieures à celles des composés initiaux. Les propriétés de ces PZT sont optimales au voisinage de la composition  $Zr/Ti = 0.48-0.52$  qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques [3, 17].

## I.6. Propriétés des céramiques Piézoélectriques

### I.6.1. Effet directe et inverse de la piézoélectricité :

#### A) Effet direct de la piézo-électricité

La piézoélectricité (du grec « piézein » presser, appuyer) est la propriété de certains corps de se polariser électriquement sous l'action d'une force : des charges apparaissent sur les faces du cristal [18]:



Effet direct de la piézoélectricité:

FORCE  $\Rightarrow$  DEFORMATION  $\Rightarrow$  TENSION

Figure I.2: Effet direct de la piézoélectricité:

**A.1. Illustration du comportement d'une pastille piézo-électrique :**

La force appliquée crée un signal électrique

**B ) Effet inverse de la piézo-électricité**

Inversement le cristal se déforme lorsqu'on lui applique une tension électrique : c'est l'effet inverse de la piézo-électricité.

Effet inverse de la piézo-électricité :

TENSION  $\Rightarrow$  DEFORMATION

Les frères Curie ont montré que le quartz soumis à une tension électrique, vibre à une fréquence très stable et bien définie.

C'est pour cette propriété que le quartz est utilisé pour fabriquer les montres et les horloges : en appliquant au quartz une tension provenant d'une pile, celui-ci vibre et permet la mesure du temps[18].

**I.6.2. Propriétés électro-optiques**

Un matériau est dit électro-optique s'il est susceptible de transformer un signal optique en une information électrique et vice versa.

Les matériaux PLZT, très purs, ont une très bonne qualité optique. Ils sont transparents dans le milieu optique. En France, le grand groupe Corning France (effectif de 700 personnes) est un des principaux utilisateurs de céramique dans les domaines de l'optique, avec la lunetterie et l'optique scientifique, et de l'optoélectronique avec la fibres et câbles optiques.[19]

Les céramiques PLZT présentent un effet Kerr important pour un matériau solide ainsi qu'une grande souplesse d'utilisation car la biréfringence induite par application du champ électrique peut être ajustée par la composition du poly cristal:  $Pb_{1-x}La_xZr_{0.65}Ti_{0.35}$ .

Ces composés sont tout à fait adaptés aux longueur d'onde laser classiques puisqu'ils sont transparents de 0.4 à 5  $\mu\text{m}$ . En outre, leur tension d'ouverture est relativement faible, de l'ordre de 100 à 200 volts pour une bande passante de quelques MHz. Ils trouvent des applications intéressantes comme le modulateur ligne qui comprend entre 10 et 100 modulateurs adressables individuellement ou les obturateurs de grandes dimensions ( 10 à 15 cm de diamètre ) [20] .

### I.6.3. Conversion électromécanique

Les propriétés des matériaux piézoélectriques changent sous l'influence de la température, de la contrainte et du champ électrique. Les variations se traduisent par des effets mécaniques, électriques ou thermiques. Les différentes relations thermodynamiques réversibles qui existent entre les propriétés électriques, thermiques et mécaniques d'un cristal sont représentées par le diagramme symbolique de la Figure I.3 [21,22].

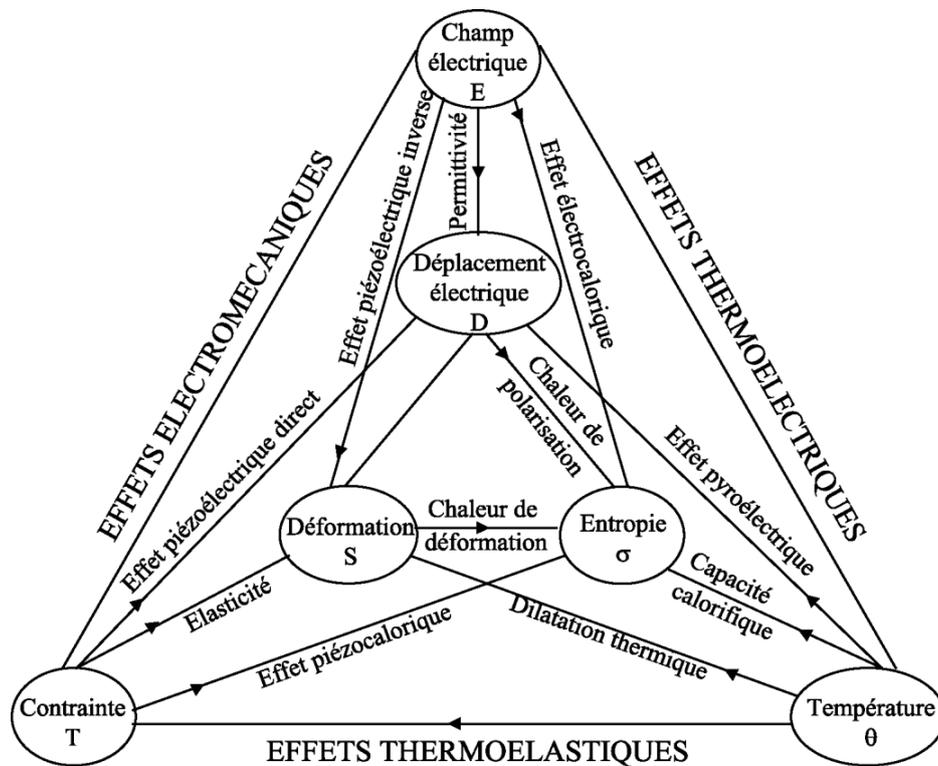


Figure I.3 : Relations entre les propriétés thermiques, électriques et mécaniques d'un cristal [21]

### I.6.4. Propriétés diélectriques

Les propriétés diélectrique d'un matériau sont conséquence des déplacements a courte distance des charges électriques qu'il comporte sous l'effet d'un champ électrique , continu ou alternatif. Le déplacement des charges électrique a pour conséquence le stockage d'une quantité d'électricité (d'une énergie électrique) [23] .

### I. 7. Structure pérovskite

Les matériaux ferroélectriques de type pérovskite forment une famille de composés de formule  $ABO_3$  dont la structure est apparentée à celle du titanate de calcium  $CaTiO_3$ . La phase prototype peut être décrite comme une simple maille cubique centrosymétrique avec un groupe spatial  $Pm3m (O_h)$ . La structure est caractérisée par un arrangement tridimensionnel d'octaèdres  $BO_6$  liés par leurs sommets. Le cation  $A^{n+}$  de grand rayon ionique, généralement mono ou bivalent, se place au sommet du cube tandis que le cation  $B^{m+}$ , de faible rayon ionique et qui est généralement tétra ou pentavalent, est localisé au centre. L'atome d'oxygène occupe le milieu des faces du cube (figure I.4).

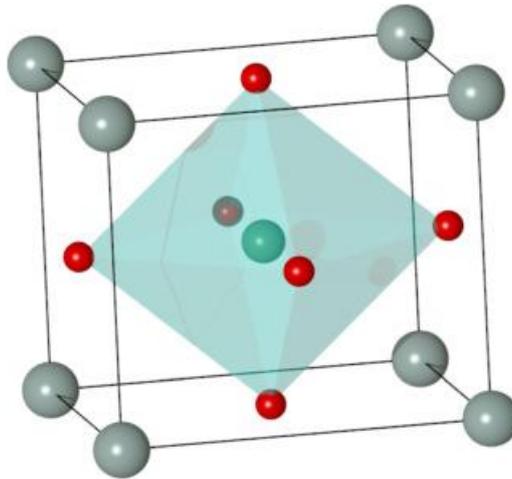


Figure I.4 : Maille prototype de la pérovskite  $ABO_3$  [24]

D'un point de vue thermodynamique, la stabilité de la structure pérovskite dépend de deux facteurs essentiels :

- La polarisabilité ou la covalence des liaisons chimiques
- Le facteur de tolérance 't' de Goldschmidt qui est fonction des rayons ioniques de  $A^{n+}$ ,  $B^{m+}$  et  $O^{2-}$  et qui s'exprime par la relation [24,25]:

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

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

Généralement, la structure pérovskite est stable pour t compris entre 0,9 et 1,1. Une grande déviation de t de l'unité empêche systématiquement la cristallisation du composé de formule

$ABO_3$  dans une structure pérovskite [24] .

### **I.8. Applications des matériaux piézoélectriques**

Les premières applications industrielles du phénomène piézoélectrique ont vu le jour pendant la première guerre mondiale (1916-1917), lorsque PAUL LANGEVIN a mis au point le générateur d'ondes ultrasonores, pour la mesure et la détection sous marine en utilisant le quartz.

les différentes application des matériaux piézoélectrique sont largement utilisées telles que la télécommunication, l'automobile l'aérodynamique...Il est possible de distinguer trois grandes classes d'application, selon qu'il s'agit d'effet piézoélectrique direct et/ ou effet inverse qui est mis en jeu. Quelque application des matériaux piézoélectriques sont données dans le tableau suivant en fonction de l'effet utilisé [26].

Tableau I.1: Application des matériaux piézoélectrique [26].

Application basées sur l'effet piézoélectrique direct	Application basées sur l'effet piézoélectrique inverse	Application basées sur deux effets
<p><b><u>Générateurs d'impulsion</u></b></p> <p><b><u>haute tension :</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Allumage des explosifs</li> <li>❖ Allumage des gaz</li> <li>❖ Brique</li> </ul>	<p><b><u>Traducteurs ultrasonores</u></b></p> <p><b><u>de puissance :</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Perçage et soudage ultrasonore</li> <li>❖ Nettoyage ultrasonore</li> <li>❖ Projecteur sonore</li> </ul>	<p><b><u>Traducteurs ultrasonores</u></b></p> <p><b><u>de faible puissance :</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Contrôle non destructif</li> <li>❖ Diagnostic médical</li> <li>❖ Lignes à retard</li> </ul>
<p><b><u>Capteur :</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Microphone, hydrophones</li> <li>❖ Télécommandes accéléromètres</li> <li>❖ Jauges et dureté de contraintes</li> </ul>	<p><b><u>Dispositifs de positionnement :</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Contrôle des petits mouvements en mécanique.</li> <li>❖ Actuateurs pour positionnement des miroirs.</li> </ul>	<p><b><u>Filtres électromécaniques :</u></b></p>
	Moteurs piézoélectrique	Capteurs sonores
	Imprimante à jet d'encre	

### I.9. Autres exemples des applications des matériaux piézoélectrique

L'effet piézo-électrique trouve un très grand nombre d'applications dans la vie quotidienne et dans l'industrie:

- ❖ Une application parmi les plus familières est le briquet: dans un briquet la force exercée sur le cristal piézo-électrique produit une tension électrique qui se décharge brutalement sous forme d'étincelles.



**Figure I.5:** Briquet

❖ Le Capteur de pression piézoélectrique est une application industrielle : ils sont notamment utilisés pour l'automobile (mesure de la pression des pneus...), l'aéronautique (mesure de la pression dans les tuyères...), ainsi que pour les mesures de niveau.



**Figure I.6:** Capteur de pression piézoélectrique

- La piézo-électricité est également utilisée en acoustique pour transformer des ondes acoustiques en signal électrique : microphones, haut-parleurs...



**Figure I.7:** Microphones

❖ Les Moteurs et actionneurs piézo-électriques utilisent l'effet inverse : transformation de la tension appliquée en déplacement.

On les trouve par exemple dans les autofocus d'appareil photo, dans les mécanismes de vitres électriques des voitures...[18].

## Références

- [1]: **C.Millon**; "Contribution à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystemes piézoélectriques"; Thèse de doctorat, L'institut national des sciences appliquées, Lyon, France, (2003)
- [2]: **B.Jaffe, S. Rothr, S.Marzullo**;" piezoelectric properties of lead zirconate titanate solid solution ceramic"; Journal of Applied Physics, Vol. 25,(1954)
- [3]: **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 Algeria (2013).
- [4]: **P. CURIE et J. CURIE** ;" Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémicèdre à faces inclinées";C.R. Acad. Sci. Vol. 91; Paris; France (1880) .
- [5]: **B.Guiffard**; "Elaboration et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type PZT fluoré"; Thèse de doctorat, Université de Lyon, France (1999).
- [6]: **A.kharief** ; " Synthèse, caractérisations et étude structurales céramiques PZT de type pérovskite  $Pb_{1-x}La_zCa_x [(Zr_Y Ti_{1-Y})_{0.75} (Sb)_{0.25}]O_3$  "; mémoire de magistère, Université Mentouri de Constantine, Algérie, (2012) .
- [7]: **H.LIDJICI**; "étude, élaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques"; thèse de doctorat , Université Mentouri-Constantine, Algeria ,( 2011) .
- [8]: **V. Jaffe, W . R. Cook, H. Jaffe**, "Piezoelectric ceramics " ,(London et New York)(1971).
- [9]: **C. Kittel**;" Physique de l'état solide"; édition Dunold(1983) .
- [10]: **N. W. Ashcroft, N. D. Mermin**; "Physique des solides, paris, Farnce", (2002).
- [11]: **R. Lévy et J. M. Jonathan**;" L'optique non linéaire et ses matériaux"; France ,(2000).
- [12]: **H. Terauch et S. Lida**, **J. phys. Society-Japan**. Vol 53n°5, (1984).
- [13]: **Y. Ichi and M. Takashinge, J . Phys. Society**. Japan 52 n°4,(1983).
- [14]: **F. Micheron**, Technique de l'ingénieur E 1890,(1982).
- [15]: **G. Tammann et H. Kalsing, Z. Anorg. Allgen. Chem.** 10[2],(1985).
- [16]: **A. Ballato**;"Piezoelectricity : old effect, New thrusts, IEEE trans. Ultrason"; Ferroelectric, Freq. Control 42(5),(1995).
- [17]: **B. Jaffe**;" Piezoelectric ceramics". London, Angleterre , Academic press,(1971).

- [18]: Disponible sur le site  
[https://www.google.fr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0CCEQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww2.ac-lyon.fr%2Fetab%2Fflycees%2Flyc-69%2Fdescartes%2FIMG%2Fpdf%2Fpoirel\\_2\\_-\\_piezo.pdf&ei=TEdFVfKpFMLfaIadgeAO&usg=AFQjCNFuzrqDB3gtRtXQR\\_Es8CL1btsl0w&bvm=bv.92291466,d.d2s,20/03/2015](https://www.google.fr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0CCEQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww2.ac-lyon.fr%2Fetab%2Fflycees%2Flyc-69%2Fdescartes%2FIMG%2Fpdf%2Fpoirel_2_-_piezo.pdf&ei=TEdFVfKpFMLfaIadgeAO&usg=AFQjCNFuzrqDB3gtRtXQR_Es8CL1btsl0w&bvm=bv.92291466,d.d2s,20/03/2015).
- [19]: Rapport les céramiques industrielles; Etude réalisée par le CARMA ; (1999).
- [20]: **J.P.Huignard**; "présentation de l'effet électro optique"; THOHSON-CSF. L.C.R ..  
 Domaine de Corbeville. F-91404 Orsay Cedex, France.
- [21]: **E.Boucher**; "Elaboration et caractérisation de céramique PZT BI-Substituée et Modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique" ; Thèse de doctorat , Institut national des sciences appliquées de Lyon, France , (2002).
- [22]: **S.B.LANG**; "Ferroelectrics and related phenomena"; New York : Gordon et Breach Science Publishers, (1974).
- [23]: **J.M.Haussonne**;"céramique pour l'électronique et l'électrotechnique"; Lausanne ,presses polythénique et universitaires Romandes, suisse.
- [24]: **F.B.Abdallâh** ;"Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire  $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3-x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  / Corrélations structures et propriétés"; Université Sciences et Technologies - Bordeaux ,France, (2013).
- [25]: **V. M. Goldschmidt**; "Geochemische Verteilungsgesetze der elemente. VII: Die Gesetze der Krystallochemie"Skifter utgitt av det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo, Shrifter Norskevidenskap-Akad. I. Matem.-Naturvid. Klasse, 2, 5–116 (1926).
- [26]: **A.HIZEBRY**;" Propagation de fissures dans les céramiques piézo-électrique de type PZT";Thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France,(2007).



# *Chapitre II :*

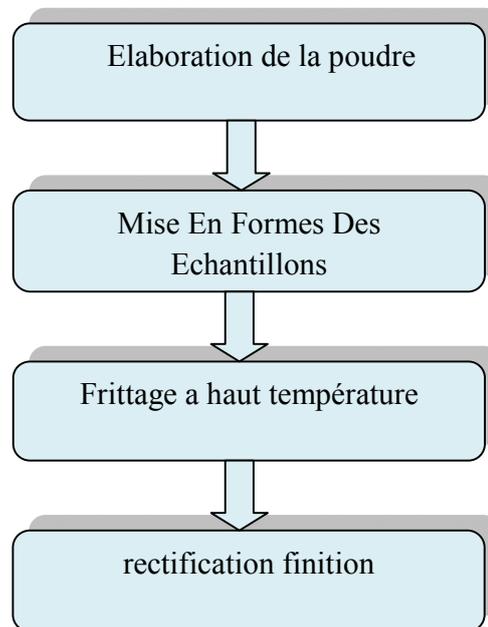
## *Procédé de synthèse de céramique PLZT*

## II. Procédé de synthèse de céramique PLZT

### II.1. Introduction

La fabrication des céramiques fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent se regrouper en quatre blocs comme il est montré dans la figure II.1.

L'élaboration de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes cruciales dans le procédé de fabrication des céramiques. En effet, les caractéristiques de la céramique dépendront d'une part de la pureté de l'homogénéité et de la distribution granulométrique de la poudre et d'autre part de la température et du temps de frittage[1].



**Figure II.1** : Représentation schématique des étapes de fabrication d'une céramique[1].

### II.2. Synthèse et caractérisation des poudres de PZT

Les différents procédés de fabrication des poudres peuvent être classés en deux catégories:

- les procédés par voie solide ;
- les procédés par voie liquide ou chimique[1].

#### II.2.1. Synthèse par voie solide

L'élaboration par voie solide est un procédé facile à mettre en œuvre et peu coûteux. C'est la méthode la plus directe [1,2] pour la préparation des solutions solides de PZT.

Ce procédé consiste à faire réagir à haute température un mélange pulvérulent

d'oxydes et/ou de carbonates des espèces à introduire. Il peut se décomposer en quelque étapes :

#### II.2.1.1. Mélange

Le mélange d'oxydes de départ ou de précurseurs s'effectue en milieu alcoolique dans des jarres d'agate à l'aide d'un broyeur. Les produits de départ sont généralement l'oxyde de plomb (PbO), l'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) et l'oxyde de titane ( $TiO_2$ ) [1].

#### II.2.1.2. 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  $\pm 0,0001$  gr. Puis l'étape d'homogénéisation de nos poudres est réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique avec la présence d'acétone ( $T_{eb}=56,05^\circ C$ ) [3].

#### II.2.1.3. Etuvage

Cette étape consiste à sécher le mélange obtenu à une température  $60^\circ C$  pendant un demi-jour jusqu'à l'évaporation d'acétone. Les composés sont de nouveau sous forme de poudre[3].

#### II.2.1.4. Broyage

Les grains formés à haute température se présentent sous formes d'agrégats qui devront être broyés. Ce broyage peut s'avérer difficile pour les composés mécaniquement durs et engendrer des défauts par contamination[1].

#### II.2.1.5. Chamottage ou calcination

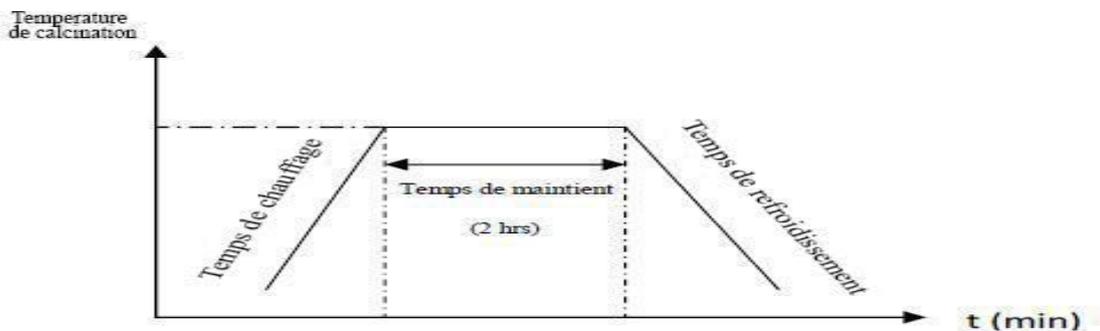
Est un traitement thermique qui a pour but de transformer un mélange des poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis [4,5], alors pour ce but la calcination des poudres est réalisée de  $850^\circ C$  à  $950^\circ C$  pendant 2 heures, par des phénomènes de diffusion en phase solide, le mélange des poudres réagissent pour donner la structure pérovskite. Cette opération se fait dans un four programmable permettant d'ajuster les principaux paramètres de traitement: la vitesse de montée de la température (le pas), la durée du palier thermique et la rampe de refroidissement. Après la calcination le mélange est broyé dans un mortier d'agate ou céramique pour réduire la taille des agglomérats qui sont formés pendant la calcination [4,6].

Un certain nombre de problèmes liés à cette technique peuvent survenir, ils sont énumérés dans le tableau II.1[4].

**Tableau II.1:** Problèmes causés par la calcination[4].

Problèmes possibles	Causes
Défauts d'homogénéité	Mélange mal préparé, particules de trop grande taille, mauvaise diffusion
Taille de grains trop élevée dans la chamotte	Apparition d'une phase liquide (température trop élevée), cristallisation des grains avec Grossissement
Nombreuses phases parasites (impuretés)	Défaut de précision des pesées, réaction incomplète(maintien en température trop bref ou température trop basse)
Mauvaise distribution des constituents	Mauvaise homogénéité du mélange, broyage inefficace
Impuretés extrinsèques	Pollution par le broyeur où la nacelle, four pollué par des oxydes volatils (Pb, Bi, Li) etc.) ou réaction avec l'humidité atmosphérique

Le cycle thermique de chaque opération de calcination est montré selon la figure suivante:

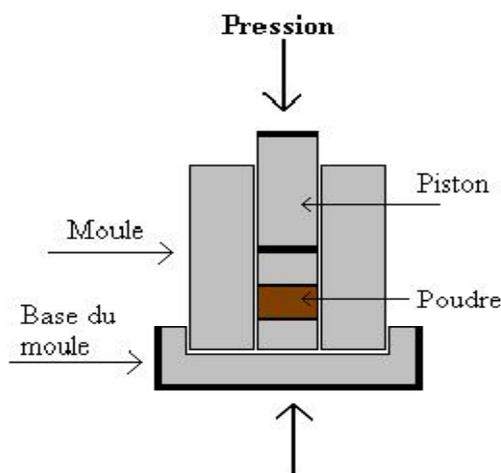


**Figure II.2:** Cycle thermique de calcination [7]

### II.2.1.6. Mise en forme

La poudre est comprimée en utilisant une presse hydrostatique (figure II.3) avec une pression de 4 tonnes/cm<sup>2</sup>, le produit issu de la compression est appelé (pièce a vert) ou (cru).

La compression permet de mettre en contact les particules de poudre et d'augmenter les points de contact entre les grains sous l'action d'une pression, par glissement, écrasement des agglomérats et fragmentation des grains les plus durs, cette étape donne une tenue mécanique au produit avant le frittage.[3,8] Les pastilles sont réalisées par un moule de 13mm de diamètre et 1mm d'épaisseur[3].



**Figure II.3:** Presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles[9]

### II.2.1.7. Frittage

Le frittage peut être défini comme la consolidation par action de la chaleur d'une agglomération granulaire plus ou moins compacte, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs de ses constituants il minimise l'énergie libre de surface d'un solide[3,10].

#### ❖ Condition de frittage

Le frittage des échantillons est une opération délicate, elle dépend essentiellement de deux paramètres, la température (cinétique et palie) et l'atmosphère de frittage, ces deux paramètres influents directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau[3,11].

Le gros problème qui se pose Lors de frittage de la céramique PZT, est la volatilité

de l'oxyde de plomb  $Pb_3O_4$  qui est très volatile [ $T \geq 900^\circ C$ ]. Alors, pour limiter cet effet il faut effectuer le frittage sous une atmosphère relativement riche en PbO pour minimiser la volatilisation qui rend le matériau non stœchiométrique. L'atmosphère de PbO dans l'enceinte de frittage a été maintenue avec la poudre de  $(PbZrO_3)$  [3,12,13].

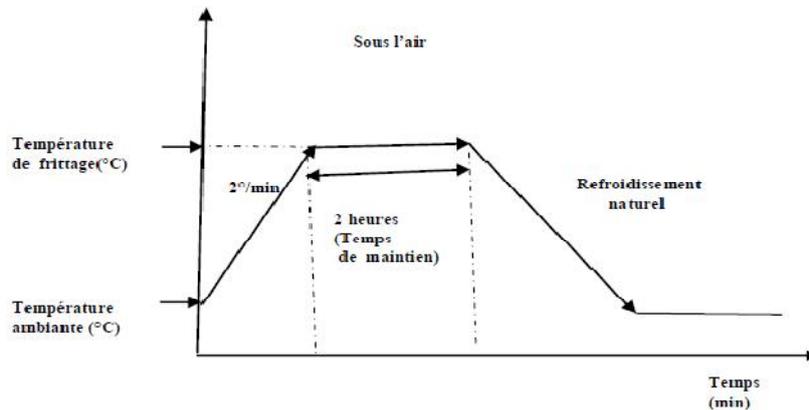


Figure II.4: Schéma des cycles de frittage [14].

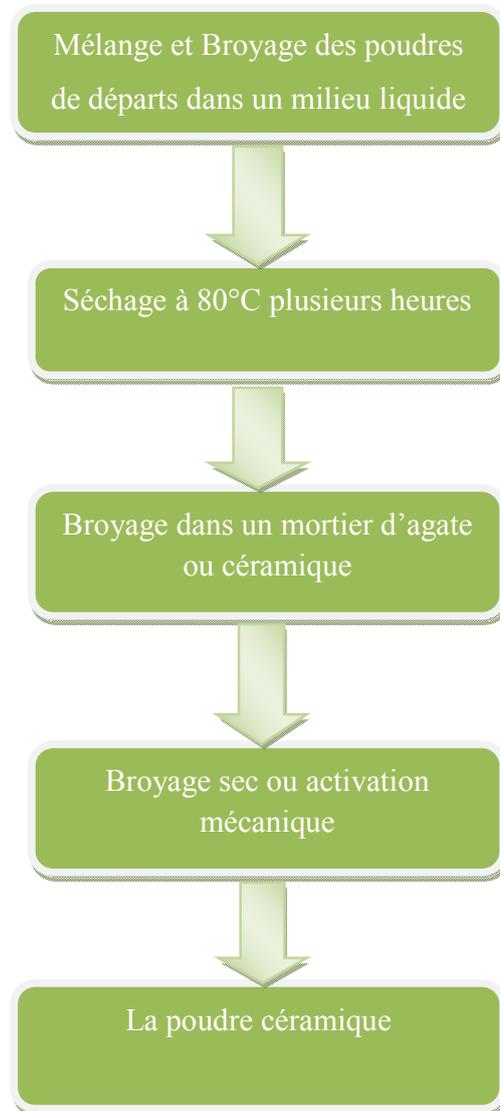
#### II.2.1.8. Voie solide par activation mécanique (broyage sec)

La technique d'activation mécanique ou broyage sec a été de grand succès pour la synthèse des poudres à base de plomb comme PMN, PZN et PZT, c'est une nouvelle technique qui est apparue en 1999 [9,6]. Elle est formée de la même étape que la synthèse par voie solide et utilise les mêmes matières premières, mais dans cette technique le mélange des poudres après séchage est soumis à un broyage sec de plusieurs heures ( $> 25$  heures), dans un broyeur planétaire à des billes vibrantes, cette opération s'appelle activation mécanique d'après Lee et Kong [9,15], ces derniers ont montré que les deux avantages principaux de cette méthode sont:

- ✓ la transformation de mélange des poudres en matériau PZT de structure pérovskite que se fait directement sans passage par les phases intermédiaires :  $PbTiO_3$ ,  $PbZrO_3$ .
- ✓ La réaction entre les oxydes est complète et la poudre obtenue a des particules très fine [9].

La synthèse par voie solide est le procédé industriel le plus largement employé puisqu'il est très économique, plus directe et les moyens utilisés peu-couteux .

La méthode par voie solide est illustrée dans organigrammes général suivant (la figure II.5).



**Figure II.5 :** Organigramme pour l'élaboration de poudres céramiques par voie solide, par activation mécanique[9] .

#### II.2.1.9. Inconvénients de synthèse par voie solide

la réaction est rarement complète et la poudre calcinée est généralement inhomogène en composition.

TiO<sub>2</sub> étant plus réactif que ZrO<sub>2</sub>, la phase PbTiO<sub>3</sub> apparaît dès 450°C dans le mélange réactionnel. Ce phénomène implique une diffusion solide-solide longue distance qui provoque des fluctuations de compositions [1,16]. Pour obtenir une poudre plus homogène, on peut

utiliser du  $ZrO_2$  très réactif fabriqué par voie liquide [1,17]. De plus la calcination à haute température des produits de départ favorise le départ des espèces volatiles telles que l'oxyde de plomb ( $PbO$ ) ce qui rend le PZT non stœchiométrique.

Malgré ces inconvénients, cette méthode est largement utilisée dans l'industrie pour la fabrication des PZT.

### II.2.2.Synthèse par voie liquide

Le procédé par voie liquide ou chimique est connu par sa fiabilité concernant l'homogénéité chimique. La poudre de PZT, obtenue dès 600 °C est homogène et formée de grains de faible taille ayant une distribution granulométrique étroite. Les principales techniques de fabrication apparentée à cette méthode sont énumérées ci-dessous.

Synthèse par voie hydrothermale [18,19].

Synthèse par atomisation « spray dring » et par lyophilisation « freeze dring » [18,20].

- ✓ Synthèse par « spray pyrolysis » [18,21].
- ✓ Méthode du Sels fondu [18,22].
- ✓ Procédé sol-gel [18,23-25].
- ✓ Synthèse par « freeze drying » ou lyophilisation [18,26].
- ✓ Synthèse par coprécipitation

La plupart de ces méthodes chimiques ne sont pas différentes du processus de l'état solide dans le terme des étapes réactionnels. De plus, ces méthodes contiennent des produits chimiques sensibles à l'environnement comme l'humidité et la lumière, mettant le processus difficile à traiter avec ces produits [18,27,28].

#### II.2.2.1. Synthèse par voie hydrothermique (hydrothermale)

La synthèse hydrothermale est caractérisée par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse en présence d'oxydes ou d'hydroxydes [1,29]. Typiquement, la réaction se produit vers 350°C et la pression à l'intérieur de l'autoclave peut atteindre 15 MPa. La synthèse hydrothermale de poudre de céramiques possède deux avantages principaux : l'élimination ou la minimisation de toute étape à haute température et l'utilisation de matières premières relativement peu coûteuses. Ce procédé est particulièrement approprié pour préparer les poudres de PZT.

### II.2.2.2. Synthèse par pulvérisation ( spray drying ) et par lyophilisation ( freeze drying )

Synthèse par « spray drying » ou atomisation [1,30] Le procédé par atomisation est basé sur une pulvérisation d'un jet vertical d'une solution contenant les éléments métalliques désirés. Cette méthode permet d'obtenir par refroidissement des poudres de précurseurs à grains fins. Cependant les particules (agglomérats) séchées au vaporisateur sont relativement grandes (2 à 3 mm) et doivent être calcinées sous atmosphère contrôlée. Par ce procédé, on peut également élaborer directement les poudres d'oxydes par chauffage sous atmosphère oxydante.

### II.2.2.3. Synthèse par lyophilisation ( freeze drying ) [1,31]

Le procédé par freeze drying utilise les propriétés de sublimation de la solution de départ préalablement congelée. L'étape de congélation s'effectue lentement, sous vide et à basse température. Elle permet le passage du solvant à l'état solide. Cette méthode conduit à la synthèse de poudres de précurseurs sphériques avec une grande surface spécifique. Ensuite les poudres devront être calcinées pour former les oxydes.

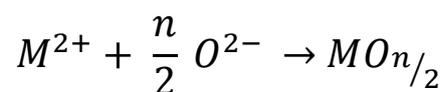
Ces deux techniques sont d'excellentes méthodes pour contrôler la composition et produisent des poudres fines et homogènes.

### II.2.2.4. Synthèse par pulvériser pyrolyse ( spray pyrolysis )

Cette technique diffère du séchage par atomisation et de la méthode de lyophilisation par l'absence de refroidissement de la solution de départ. La solution est pulvérisée dans une série de réacteurs puis séchée et calcinée à haute température pour former l'oxyde final. Les poudres de PZT obtenues après calcination sont constituées de grains sphériques de taille sub-micronique [1,32].

### II.2.2.5. Méthode des sels fondus

Ce procédé utilise comme solvant des sels fondus (KCl par exemple) au lieu de l'eau pour former l'oxyde [1,33]. Pour se former, l'oxyde final doit être thermodynamiquement plus stable que les oxydes de départ. Le composé désiré se forme grâce au transfert d'ions  $O^{2-}$  dans le milieu.



La réaction apparaît lors de la sursaturation des oxydes de départ dans le bain de sels fondus. La mobilité des espèces en présence dans le liquide et les petites distances de diffusion rendent la réaction relativement rapide. La vitesse de la réaction est contrôlée par la solubilité des oxydes dans les sels fondus et par les propriétés de transfert des ions en phase liquide. Le produit final est récupéré après dissolution en phase aqueuse du sel, filtration et séchage du résidu solide. Ce procédé a été employé pour élaborer des poudres de PZT en utilisant un mélange NaCl-KCl comme solvant. La réaction a lieu à 1000°C pendant une heure mais elle est inachevée car une analyse par RX montre la présence d'un peu de ZrO<sub>2</sub> dans le produit final. Cependant cette technique permet de bien contrôler la morphologie des poudres et a été utilisée pour préparer les poudres aciculaires de PZT [1,34]

#### II.2.2.6. Procédé sol-gel

Ce procédé consiste à former un solide à partir de précurseurs en solution [1,35,36,37]. Les précurseurs sont généralement des alkoxydes (organométalliques) de formule générale M(OR)<sub>n</sub>, où M est le métal et R le groupe alkyl. Cette technique de chimie douce (synthèse à basse température) met en jeu des réactions de polymérisation inorganique en phase aqueuse qui contribuent à la formation de deux états : le sol et le gel.

Le sol peut être défini comme une dispersion stable de précurseurs organométalliques dans un solvant. L'hydrolyse partielle de ce sol en milieu acide crée une structure tridimensionnelle appelée gel. Cette polymérisation évite tous les phénomènes de ségrégation. Le gel est ensuite séché pour former le xérogel puis calciné à température relativement basse pour obtenir l'oxyde désiré. Ce procédé est très souple car il est possible d'intervenir au cours du processus de gélification pour modifier la sphère de coordination du précurseur par une substitution d'un nouveau ligand. La synthèse sol-gel conduit à des poudres d'excellente qualité (chimiquement et géométriquement homogène) mais ce procédé est coûteux et difficile à mettre en œuvre.

#### II.2.2.7. Synthèse par coprécipitation

Ce procédé de coprécipitation est la technique « voie liquide » la plus ancienne utilisée pour la préparation d'oxydes mixtes [1,38]. Cette méthode consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces et à provoquer leur insolubilisation par effets d'ions communs. Le précipité est séparé de la phase aqueuse par filtration, séché puis décomposé thermiquement en oxyde mixte. La poudre de précurseurs peut être constituée d'hydroxydes,

d'oxalates et/ou de dioxalates [1,39,40,41]. La technique développée au Laboratoire de Génie Electrique et Ferroélectricité par L. Eyraud et P. Eyraud [1,42] repose sur la coprécipitation d'hydroxydes et d'oxalates multiples, à un PH bien déterminé.

### II.3. Caractérisation structurales des céramique calcinés et frittées

#### II.3.1. Densité des céramiques (d)

La densité des céramiques est définie comme la masse par unité de volume. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [3,43]. Les propriétés structurales et physiques d'une céramique sont liées à sa densité.

On applique la relation de l'équation suivante pour calculer la densité apparente des pastilles frittées :

$$d = \frac{m}{\pi \left(\frac{\Phi}{2}\right)^2 e}$$

**m** : masse de l'échantillon (g).

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

**Φ**: Diamètre de l'échantillon (cm).

#### II.3.2. 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 mécanique dépendent de leur porosité. Ce point constitue en effet un paramètre critique dans la technologie des céramiques de type PZT La porosité est exprimée par la relation :

$$P = 1 - \frac{d}{d_{thé}}$$

Où:

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

d<sub>thé</sub>: Densité théorique, sa valeur théorique (PZT pur) est 8,03[3].

### II.3.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre est une méthode commode pour identifier, différencier les diverses phases d'un mélange et déterminer leur domaine d'existence. La préparation des échantillons semble être un des paramètres essentiels à l'obtention des résultats reproductibles et de bonnes qualités, car les trois informations principales obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par l'échantillon [3,44-47]:

- La position des raies.
- L'intensité des raies.
- La forme des raies.

#### II.3.3.1. Principe d'obtention des spectres

La poudre, constituée d'une infinité de grains (cristallites), est bombardée par un faisceau de rayon X monochromatique de longueur d'onde connue produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fente Soller) et de fenêtre située avant et après l'échantillon. Ce dernier est placé sur un porte échantillon qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires (hkl).

Un détecteur mesure l'intensité de rayonnement (X) diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence ( $\Theta$ ), l'angle mesuré par le déplacement de compteur sera donc ( $2\Theta$ ). Un diaphragme à couteau permet d'éliminer l'effet parasite de faisceau incident dans les petits angles ( $2\Theta < 10^\circ$ ) le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme  $I = f(2\Theta)$ .

La Figure II.6 présente le schéma de DRX[3].

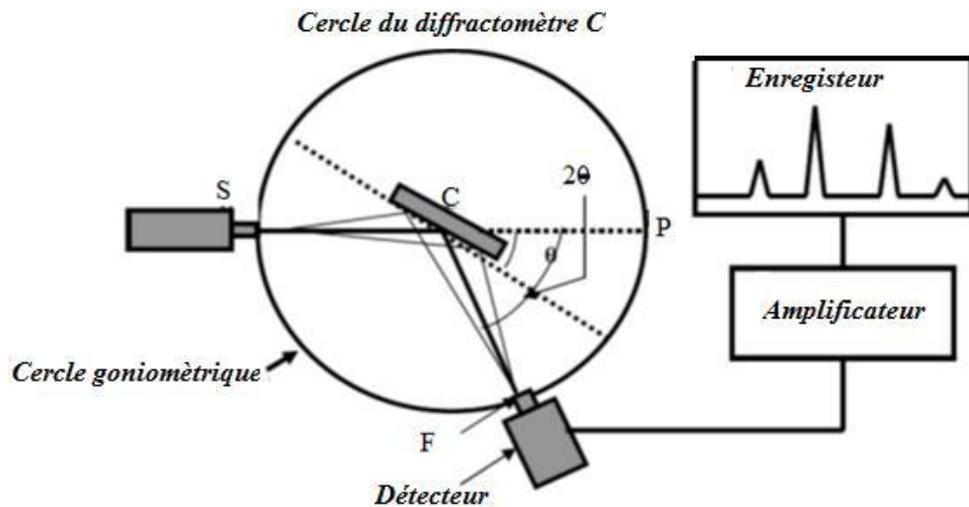


Figure II.6: Schéma a defractomètre a compteur [3].

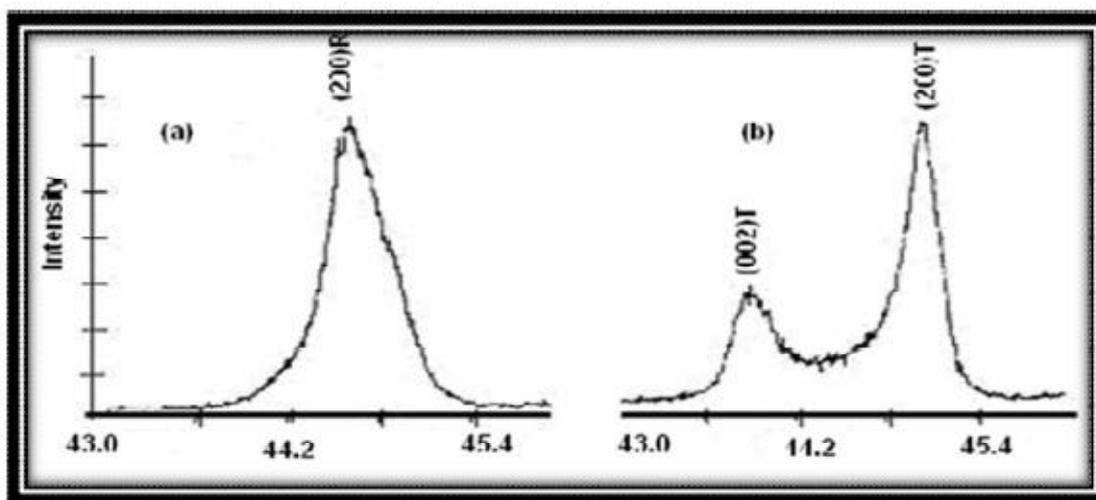
### II.3.3.2. Identification des phases

La méthode des poudres fournit une liste de valeurs ( $d_n, I_n$ ). Cette liste est caractéristique d'une espèce cristalline : celle des  $d_n$  est spécifique du réseau, celle de  $I_n$  est spécifique de la structure. Le diagramme de poudre constitue ainsi l'empreinte digitale de l'espèce cristalline, on peut l'utiliser pour son identification si on dispose d'un fichier de diagramme de toutes les espèces cristallines connues[14].

### II.3.3.3. Spectres typiques des phases PZT

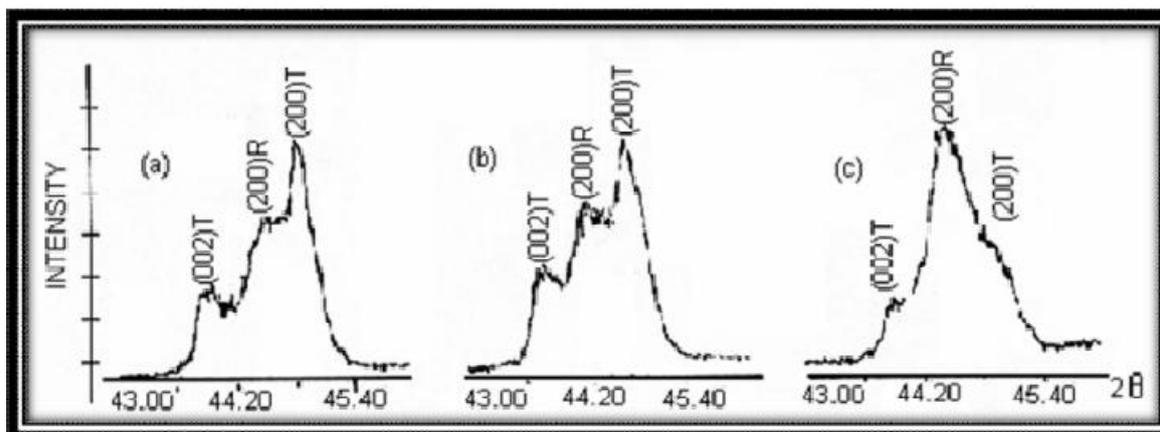
#### II.3.3.3.1. Analyse par diffraction des rayons X

La figure II.7 montre les spectres DRX typiques de la phase rhomboédrique (R) et la phase tétragonale (T), au-dessous de la température de Curie la structure de la céramique piézoélectrique de type PZT, se présente sous la forme de deux phases, l'une tétragonale (T) correspondant à la composition riche en  $PbTiO_3$ , l'autre rhomboédrique (R) correspondant à la composition riche en  $PbZrO_3$ . Dans la structure rhomboédrique (R), la raie (200) reste inchangé Figure II.7.a, alors que dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002) (figure II.7.b) [48,49,50].



**Figure II.7:** Spectres typiques de DRX des phases: a) Rhomboédrique (R) ; b) Tétragonale (T)[48].

La zone de la coexistence des deux phases (T+R) est caractérisée par des spectres qui résultent d'une superposition des spectres de deux phases. Les différentes allures qui caractérisent la frontière morpho tropique de phase peuvent être représentées par 3 types de diagramme de diffraction selon la figure II.8[48].



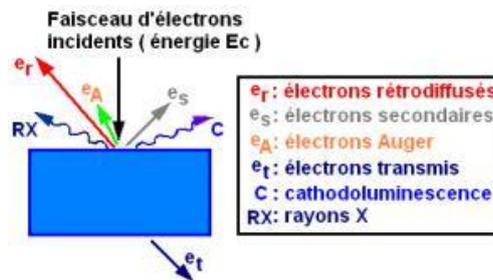
**Figure II.8:** Spectres typiques de DRX des phases Tétragonale +Rhombohédrique (T+R)[48].

### II.3.3.3.2. Etude de la microstructure par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique permettant de produire des images en haute résolution de la surface ou de la tranche d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électron-matière.

Le principe de fonctionnement est le suivant : dans une enceinte sous vide, un faisceau

d'électrons accélérés par un champ électrique et focalisés à l'aide des lentilles magnétiques balaye la surface de l'échantillon qui, en réponse, réémet, des électrons secondaires, rétrodiffusés, Auger et des rayons X (fig II.9).



**Figure II.9:** Diverses émissions d'un échantillon en réponse à une excitation par un faisceau d'électrons

De par leurs faibles énergies (environ 50 eV), les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Ils peuvent être facilement déviés avec une faible différence de potentiel et recueillis par les détecteurs pour former une image topographique de la surface de l'échantillon (taille des grains et microporosité des céramiques).

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons résultant de l'interaction quasi-élastique des électrons du faisceau primaire avec les noyaux des atomes de l'échantillon et qui sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine. Ils possèdent une énergie relativement élevée et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires (jusqu'à 30 keV).

Ce type d'électrons est généralement sensible au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. En effet, les zones formées d'atomes lourds ont la particularité de réémettre plus d'électrons que celles formées d'atomes légers et apparaissent ainsi plus brillantes. C'est le contraste de phase. Ainsi, les électrons rétrodiffusés peuvent fournir des images permettant une analyse chimique qualitative d'un échantillon (homogénéité chimique)[51].

La figure II.10 est une coupe schématique d'un microscope électronique à balayage. L'ensemble des éléments permettant d'obtenir un faisceau d'électrons focalisé au niveau de l'échantillon constitue la colonne électronique[7].

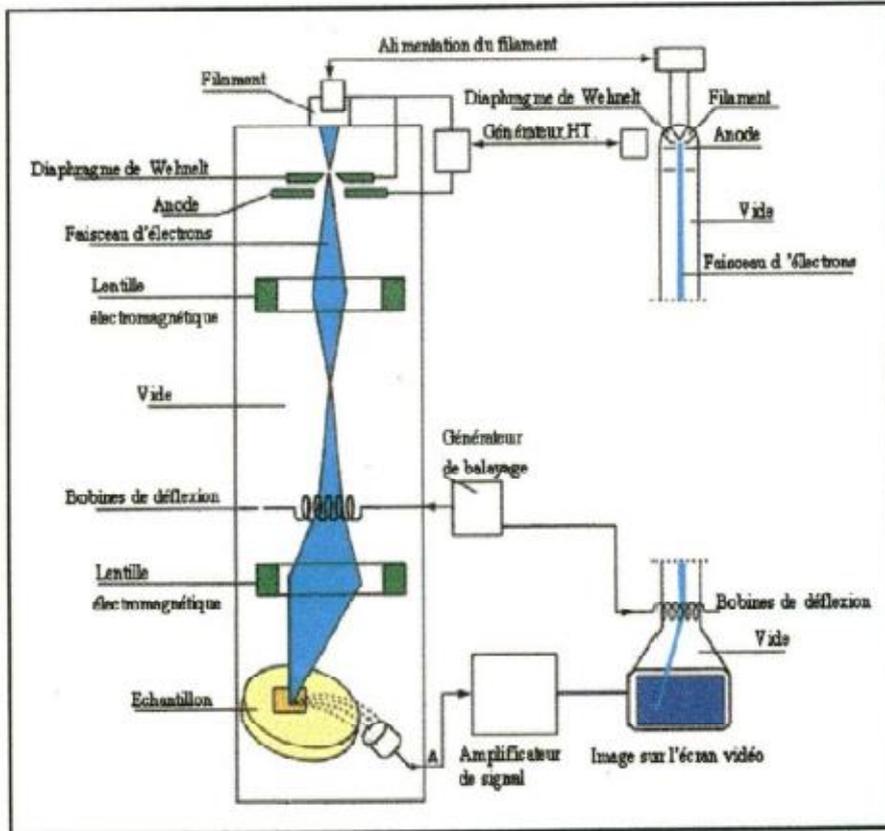


Figure II.10 Schéma du MEB[7].

## Références

- [1]: **E. Boucher**; "Elaboration et caractérisation de céramique PZT BI-Substituée et Modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique"; Thèse de doctorat ; Institut national des sciences appliquées de Lyon, France , (2002).
- [2]: **S.S CHANDRATREYA, R.M FULRATH, J.A,PASK** ; "Reaction mechanism in the formation of PZT solid solutions"; J. Amer. Ceram. Soc., vol. 64 n°7, 1981.
- [3]: **H. Menasra**;"  $Pb_{0.95}(La_{1-z}, Bi_z)_{0.05}[Zr_{0.6}, TiO_{0.4}]_{0.95}(Mn_{1/3}, Sb_{2/3})_{0.05}O_3$ "; thèse de doctorat; Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie, (2015).
- [4]:**A. kharief**; "Synthèse, caractérisations et étude structurales céramiques PZT de type pérovskite  $Pb_{1-x}La_zCa_x [(Zr_Y Ti_{1-Y})_{0.75} (Sb)_{0.25}]O_3$  "; mémoire de magistère; Université Mentouri de Constantine , Algérie,(2012) .
- [5]: **A. Aydi**; "Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule  $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$  (M =Ba,Ca)"; thèse de doctorat, universités de Limoges, France,(2005).
- [6]: **Lee, J. m. Xue, D. m. Wan et J. Wang**; " Effect of mechanical activation on the sintering and dielectric properties of oxide derived PZT"; Published by Elsevier Science Ltd, Vol. 47, No.9, (1999.)
- [7]: **F. KAHOUL**;" Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP)"; Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie,(2013).
- [8]: **L.J. Zivkovic, B. Stojanovic, C. R. Foschini, V. Paunovic, D. Mancic**; "Effects of Powder preparation and Sintering Science of sintering procedure on microstructure and dielectric properties of PLZT ceramics"; 35,(2003).
- [9]:**F.Z.FADIL**;" Synthèse et Caractérisation des matériaux PT: Mg et LN: Mg/Ho en vue de fabrication de fibre cristallines"; Thèse de doctorat, l'Université Sidi Mohamed Ben Abdallah de Fès l'Université de Lorraine, France, ( 2012).
- [10]: **G. Cizeron**;"Le frittage sous son aspect physico-chimique, L'industrie céramique"; vol 611 (10),(1968).
- [11]: **A. Bouzid**;" Contribution à la compréhension des phénomènes de dissipation d'énergie dans les céramiques piézoélectriques de type PZT : effets du dopage au potassium et au niobium"; thèse de doctorat, INSA de Lyon, France .

- [12]: **K. R. M. Rao, P. Rao, A. V. Komarneni** ; "Reactive PZT precursor powder by coprecipitation"; Mater. Lett., vol.28, (1996).
- [13]: **S. Kim, G. S. Lee, T. R. Shrout**;" Fabrication of fine-grain piezoelectric ceramics using reactive calcinations"; J. Mater. Sci., vol. 26, (1991).
- [14]:**M.ABBA** ; "Synthèse, caractérisation et étude des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT:  $Pb_{1-y} La_y [Zr_x Ti_z (Mo_{1/3} In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4} O_3$  "; Thèse de doctorat ; Université Mohamed Khider Biskra, Algérie , (2013).
- [15]: **L. B. Kong , J. Maa, W. Zhub et O. K. Tanb** ; Scripta mater. Vol 44, (2001).
- [16]: **A.P.SINGH, S.K.MISHRA, D.PANDEY, et . Low al**;" temperature synthesis of chemically homogeneous lead zirconate titanate ceramics (PZT) powders by a semi –wet method"; J. Mater. Sci, vol.28(1993).
- [17]: **S.VENKATARAMANI, J.V.BIGGERS**; "Reactivity of zirconia in calcining of lead zirconate-lead titanate composition prepared from mixed oxides"; Ceramic Bulletin, vol. 59 n°4, (1980).
- [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] : **R.A. Laudise** ;"Hydrothermal Synthesis of Crystal" ; J. Chem.Eng. News., Vol. 30; (1987).
- [20]: **S.K. Mishra, D. Pandey and A.P. Singh**; "Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  ceramics"; Appl. Phys. Lett, Vol. 69, (1996).
- [21]: **J.W. Kim et J.G. Heinrich**; "Influence of processing parameters on microstructure and ferroelectric properties of PZT-coated SiC fibers"; J. Euro. Ceram Vol. 25, (2005).
- [22]: **A. Benamira, A. Ringuede et V. Albin**; "Gadolinia-doped ceria mixed with alkali carbonates for solid oxide fuel cell applications: I. A thermal, structural and morphological insight"; J. Pow. Sour. Vol 196, (2011).
- [23]: **C. Fantozzi-Merle** ; "Etude de matériaux à base de liant hydraulique contenant des polluants"; Thèse de doctorat , L'institut national des sciences appliquées de Lyon, France , (2003).
- [24]: **A.C. Pierre** ; "Introduction aux procédés sol-gel", Ed. Septima; (1992).

- [25]: **C.J. Brinker et G.W. Scherer**; "the physics and chemistry of sol-gel processing", Academic Press, (1990).
- [26]: **R.W. Schwartz**; "Chemical Solution Deposition of Perovskite Thin Films"; Chemistry Of Materials, Vol. 9, (1997).
- [27]: **L.B. Kong et J. Ma**; "PZT ceramics formed directly from oxides via reactive sintering"; Mater. Lett., Vol. 51; (2001).
- [28]: **L.B. Kong, J. Ma, R.F. Zhang, W. Zhu et O.K. Tan**; "Lead zirconate titanate ceramics achieved by reaction sintering of PbO and high-energy ball milled (ZrTi)O<sub>2</sub> nanosized powders", Mater. Lett., Vol. 55, (2002).
- [29]: **R.A. LAUDISE**; "Hydrothermal synthesis of crystals"; J. Chem. Eng. News, vol. 9, 1987.
- [30]: **R. LAL, R.KRISHNAN, P.RAMAKRISHNAN**;" Preparation and characterization of submicron reactive PZT powders, material science and engineering";vol. 96, (1987).
- [31]: **R.W.SCHWARTZ, D.A. PAYNE, D.J. EICHORST**;" Precipitation and properties of PZT and PLZT powders, Ultrastructure Processing of advanced ceramics"; Ed pr Mackenzie J.D. et Ulrich D.R., John Wiley and Sons, (1988).
- [32]: **M.FABER, J. LANNUTH, P. GREIL**;" Preparation and characterization of PZT submicron powders using a spray pyrolysis process"; Ceramic Processing Science et Technology, vol. 51(1995).
- [33]: **A.BENAMIRA**;"Mise au point d'une synthèse, en milieu oxonitrates alcalins fondus, de poudres de hafnane pure ou stabilisée. Caractérisation, frittage et essais mécaniques"; Thèse Doctorat, Lyon, France : Université Claude Bernard Lyon 1, (1997).
- [34]: **T.KIMURA, A. TAKENAKA, T. MUFINE, et al**;" Preparation of needle-like TiZrO and PZT powders"; J. Mater. Sci., vol. 27, (1992).
- [35]: **S .REY**;" Elaboration de céramiques piézoélectriques pour réseaux d'échographie"; Thèse Matériaux Lyon : Institut National de Sciences Appliquées,(1992).
- [36]: **A.C. PIERRE**;" Introduction aux procédés sol-gel"; Paris France , Septima, (1992).
- [37]: **C. J. BRINKER, G. W. SCHERER**; "Sol-gel science : The physics and chemistry of sol-gel processing"; Bonston : Academic Press, (1990).
- [38]: **A.ROUSSET**; "Chimie douce et science des matériaux"; Actualité chimique, vol. 4; (2000).
- [39]: **J.CHOY, Y.HAN, S.KIM**; "Hydroxide co-precipitation route to the piezoelectric oxide Pb(Zr, Ti)O<sub>4</sub> (PZT)"; J. Mater Chem, vol. 5, n°1 (1995).

- [40]: **J.CHOY, Y.HAN, S.KIM**; "Oxalate coprecipitation route to the piezoelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  oxide"; *J. Mater Chem.*, vol. 7, n°9; (1997).
- [41]: **K.R.M.RAO, A.V.PRASADA RAO, S.KOMARNENI**;" Reactive PZT precursor powder by coprecipitation"; *Mater. Lett*, vol.28, (1996).
- [42]: **L.EYRAUD, P. EYRAUD, F. BAUER**;" Current research in the field of PZT ceramics and ferroelectric polymers"; *Adv. Ceram. Mater*, vol.1, n°3, (1986).
- [43]: **T.B.Weston, A.H.Webster**;"Variation in properties with composition in lead zirconate Titanate ceramics"; *J. Canad. Ceram. Soc*, Vol.36, (1967).
- [44]: **R. Ouahes**;" Elements de radiocristallographie";(1984).
- [45]: **R. Zachariaz, J. Ilczuc et D. Bochenek**;"Influence of the technology conditions on the mechanical and dielectric properties of the PZT- base piezoceramics trasducers solid state phenomens"; Vol.89, (2003).
- [46]: **D. Louer, E. J. Mittemeijer**;"Powder diffraction in materials science", UMR 6511,CNRS, Rennes ,France, (2000).
- [47]: **G. Berti, R. Deihez, S. Norval, B. Perplinski, E. Tolle, J. Verollet**;" Standardisation of X-ray powder diffraction methodes";*mater. Scien. From.*, Vol. 443- 444, (2004).
- [48]:**A.SAKRI**; "  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.48}, \text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$  stabilité de la structure pérovskite et propriétés électromécaniques"; Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie, (2015).
- [49]: **P. A. Gut et L. Benguigui**; "X-ray study of the PZT solid solutions near morphotropic phase transition"; *Solid State Communication*, Vol.15 (1974).
- [50]: **A. I. Kingon, P. J. Terblenché et J. B. Clark**; "Effect of Reactant Dispersion on Formation of PZT Solid Solutions", *Ceramic International*, Vol. 8, N °. 3 (1982).
- [51]:**F.B.Abdallâh** ;"Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire  $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3 - x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  / Corrélations structures et propriétés"; Université Sciences et Technologies - Bordeaux ,France, (2013).



*Chapitre III :*  
*Partie expérimentale et*  
*résultat*

### III. Partie expérimentale et résultat

#### III.1.Choix des matières premières

Les matières premières sont des oxydes (PbO,ZrO<sub>2</sub>,TiO<sub>2</sub>,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

**Tableau III.1.** Les produits utilisée pour la synthèse

Les matières premières	Pureté (%)	Masse molaire (g/mole)
PbO	98	223.19
ZrO <sub>2</sub>	99	123.22
TiO <sub>2</sub>	99	83.996
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98	325,8091
ZnO	99.9	81.38
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.9	291.50

#### III.1.1.Matière de base

##### III.1.1.1.Oxyde de Plomb PbO

L'Oxyde de Plomb est un solide jaune avec une structure orthorhombique ( $a = 5.489\text{Å}$ ,  $b = 4.755\text{Å}$ ,  $c = 5.891\text{Å}$ ) portant alors le nom massicot ou sous forme d'un solide rouge 40 (Litharge) de structure quadratique ( $a = 3.9729\text{Å}$ ,  $c = 5.0192\text{Å}$ ) et qui présente un point de fusion à  $880^{\circ}\text{C}$ . Il y a une transition de l'Oxyde rouge au jaune à  $587^{\circ}\text{C}$  [1,2,3].



**Figure III.1:** Oxyde de plomb

### III.1.1.2.dioxyde de Titane $\text{TiO}_2$

C'est une poudre blanche au froid et jaune au chaud. Il présente un point de fusion à  $2000^\circ\text{C}$  et un point d'ébullition à  $3000^\circ\text{C}$ . Le rutile  $\text{TiO}_2$  est de structure quadratique et de paramètres  $a=4.59 \text{ \AA}$  et  $c=2.96 \text{ \AA}$  [1,4].



**Figure III.2:** Dioxyde de Titane

### III.1.1.3.L'oxyde de Zirconium $\text{ZrO}_2$

Zirconia (Oxyde de Zirconium) de couleur blanche [1,2]. Il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion, une conductivité thermique basse et un coefficient de frottement bas [1,5].

La structure est de type fluorine. La maille est monoclinique de paramètres  $a = 5.14\text{\AA}$ ,  $b = 5.20\text{\AA}$  et  $c = 5.21\text{\AA}$ ,  $\beta = 80.45$ . Sa température de fusion est de  $2700 \text{ C}^\circ$ .

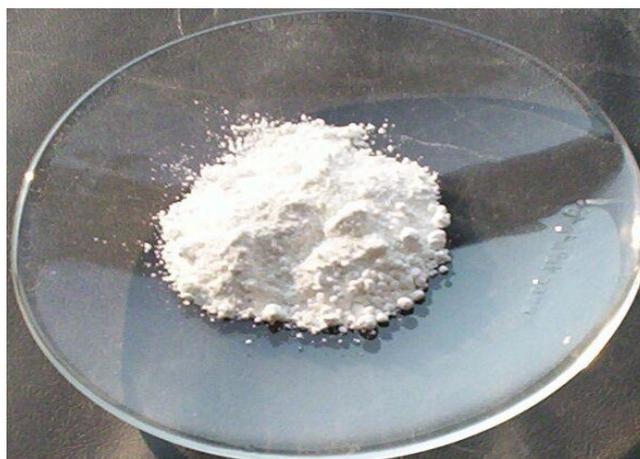


**Figure III.3:** Oxyde de zirconium

### III.1.2. Dopants

#### III.1.2.1. Oxyde de zinc ZnO

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule « 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, dans la formation d'eugénate, dans la composition d'aliments et de crèmes solaires[6] .



**Figure III.4:** Dioxyde de zirconium

#### III.1.2.2. Oxyde de lanthane

Oxyde de lanthane est  $\text{La}_2\text{O}_3$ , est un composé inorganique contenant l'élément des terres rares lanthane et de l'oxygène. Il est utilisé pour développer des matériaux ferroélectriques, en tant que composant de matériaux optiques, et il est une matière première pour certains catalyseurs[7].



**Figure III.5** Oxyde de lanthane

### III.1.2.3. Trioxyde d'antimoine $Sb_2O_3$

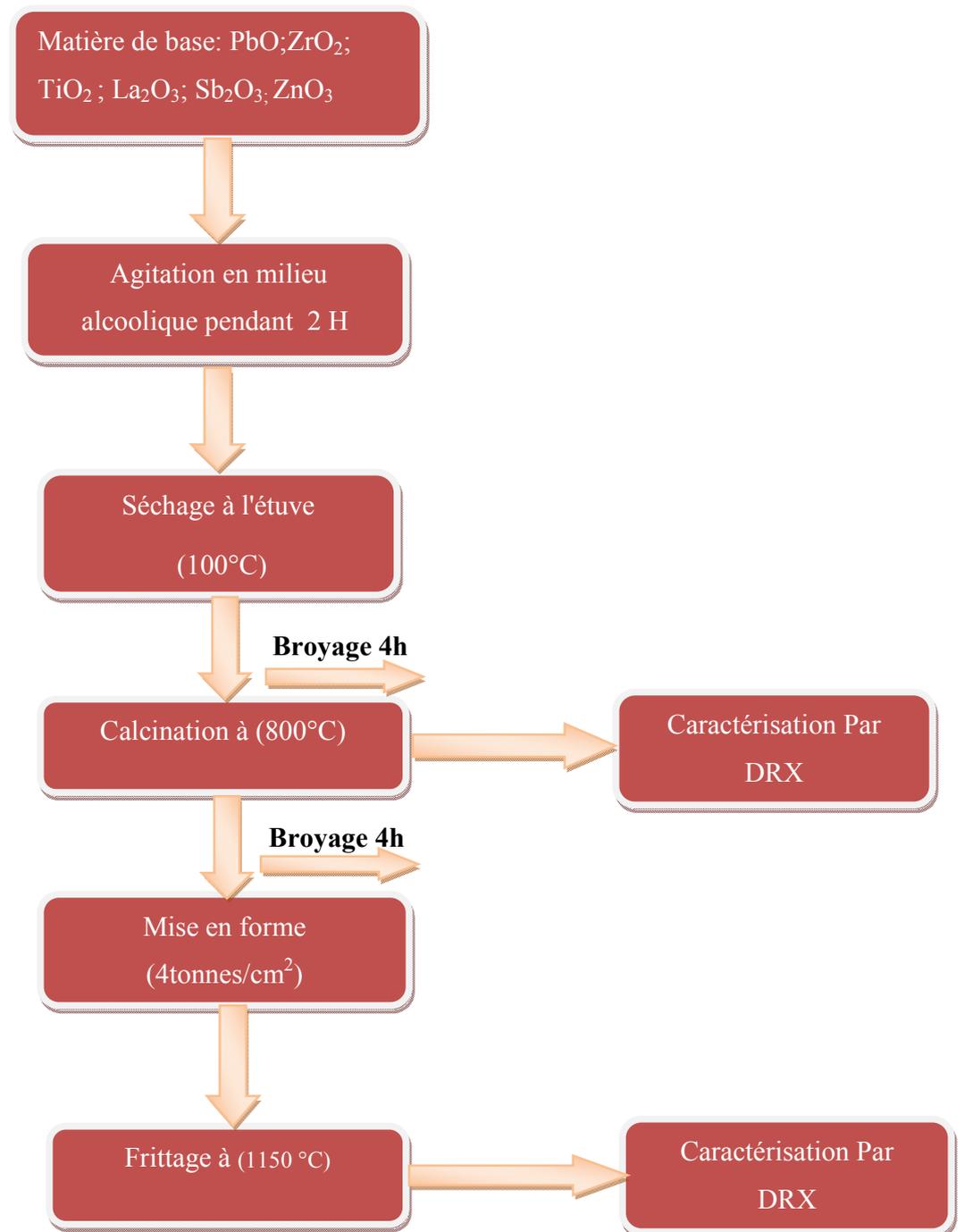
Le trioxyde d'antimoine, également appelé trioxyde de diantimoine ou oxyde d'antimoine(III), est un composé inorganique de formule  $Sb_2O_3$ . Il s'agit d'un oxyde d'antimoine se présentant au laboratoire sous la forme d'une poudre blanche, sa forme minérale étant la sénarmontite (cristaux cubiques incolores) ou la valentinite (cristaux orthorhombiques blancs)[8].



**Figure III.6** Trioxyde de diantimoine

### III.2. Les étapes du procédé voie solide

Les différentes étapes de synthèse sont représentées dans l'organigramme suivant (Figure III.7).



**Figure III.7:** Différentes étapes de préparation des échantillons par la méthode voie solide.

### III.3.Mélange et Broyage

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 opération uniforme des précurseur.

Les quantités des produits nécessaires pour la synthèse des échantillons sont mélangées en milieu alcoolique avec l'agitation pendant 2 heures. Puis le séchage du mélange obtenu dans une étuve à une température de 100°C. l'étuve utilisé est sous la marque "Binder"



**Figure III. 8:** L'étuve.

La poudre obtenue a été broyée à l'aide d'un mortier en verre pendant 4 heures. Le broyage permet d'obtenir d'une poudre très fine ce qui favorise la cinétique de la réaction.



**Figure III.9:** Mortier en verre

La calcination des poudres s'effectue dans un four de la marque "Heraeus". La durée de palier 800°C est de 2 heures.



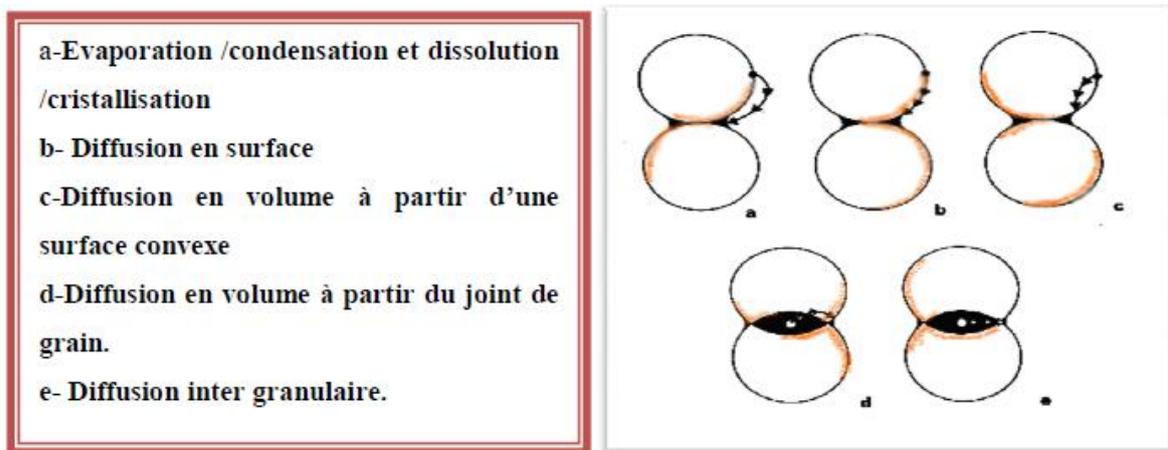
**Figure III.10:** Four

Après l'étape de calcination on a rebroyé manuellement les échantillons pendant 4 heures, le compactage est effectué à l'aide d'une presse de la marque "Specac". La presse utilisée est montrée dans la figure suivante:



**Figure III.11:** Presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles

Les pastilles obtenues à différentes pressions ont été met dans une étuve à 100°C pendant 2heures pour éliminer le maximum d'humidité avant d'être passés au frittage à température (1150°C) dans un four. Il faut noter que le frittage est l'ultime étape du cycle de préparation d'un matériau céramique de base PZT. Le frittage peut être définie comme la consolidation par action de la chaleur d'une agglomération granulaire plus ou moins compacte, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs de ses constituants il minimise de l'énergie libre de surface d'un solide et fait intervenir plusieurs mécanismes de transfert de matière comme le montre la figure suivante [9.10]:



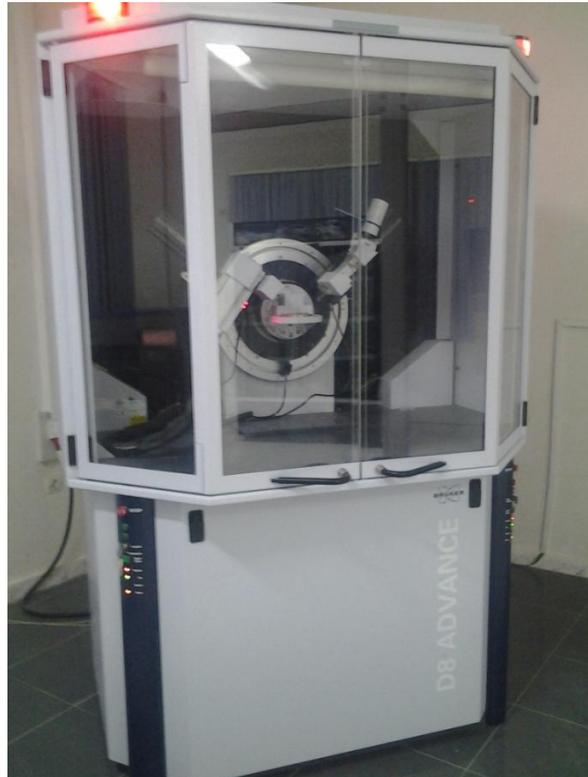
**Figure III.12:** Mécanismes de transfert de matières [9.11]

### III.4. Technique de caractérisation

#### III.4.1. Diffraction des Rayons X

Cette analyse permet d'obtenir un certain nombre d'information sur les caractéristiques structurales telles que les phases en présence, leur proportion et leur structure cristalline. Le principe de cette méthode est présenté en détaille dans Chapitre II.

L'analyse DRX d'échantillon calciné à 800°C et fritté à 1150C est effectuée à l'aide d'un diffractomètre BRUCKERS D8 ADVANCE (figure III.13)



**Figure III.13:** Diffractomètre BRUCKERS D8 ADVANCE.

### III. 5. Résultats et discussion

#### III.5.1. Résultats de diffraction des rayons X

La figure III.14 et la figure III.15 montrent le diffractogramme des rayons X de notre échantillon après calcination à 800°C et après le frittage à 1150°C respectivement. Les diffractogrammes montrent la présence d'une microstructure monophasique ( $\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9775}\text{O}_3$ ) pour la calcination et ( $\text{La}_{0.1}\text{O}_3\text{Pb}_{0.9}\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}$ ) pour le frittage. La phase rhomboédrique et la phase tétragonale est identifiés par l'analyse des pics qui est situé à l'angle de diffraction  $2\theta$  entre  $43^\circ$  et  $47^\circ$  suivant le plan (hkl) (200) rhomboédrique et (002) tétragonale conformément à la fiche JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards). On constate aussi que le pic le plus intense est situé à  $2\theta=29.5^\circ$

- **Calcination à 800°C**

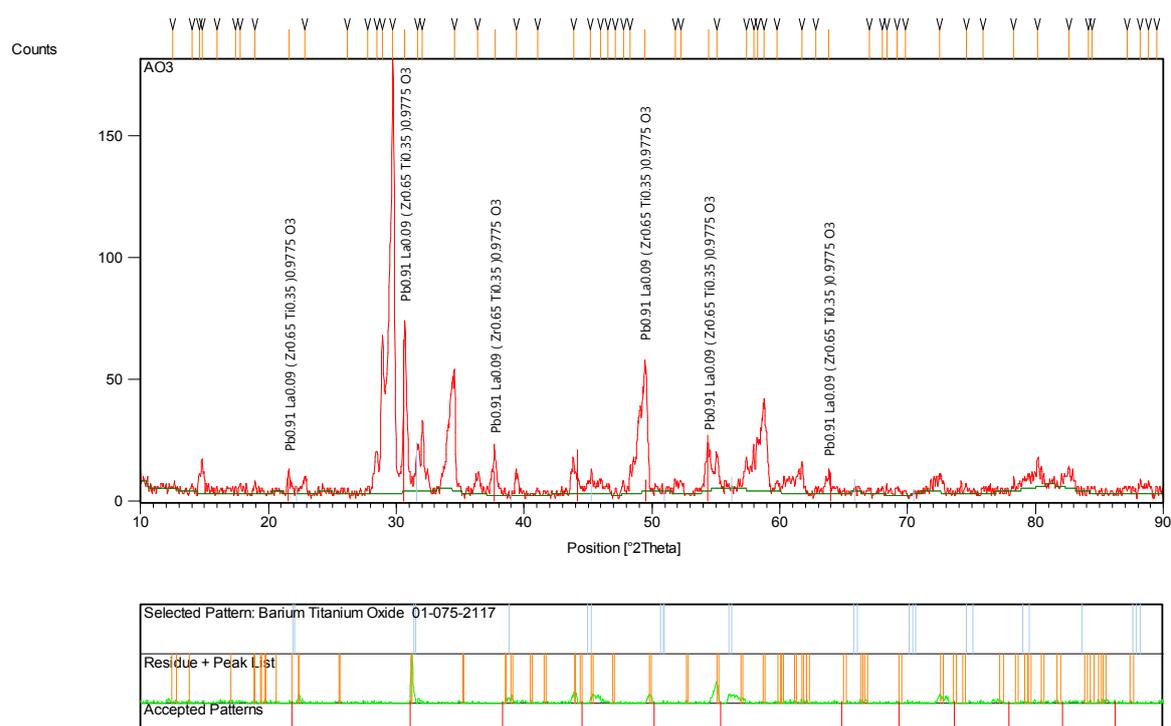


Figure III.14 : diffractogramme des rayons X de PLZT préparé

**Tableau III.2:** Identification des phases formées dans l'échantillon préparé (PLZT)

<b>2<math>\theta</math></b>	<b>Intensité pic</b>	<b>Produit</b>
21,5	12.5	$\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09} (\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9775}\text{O}_3$
30.5	75	$\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09} (\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9775}\text{O}_3$
38	25	$\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09} (\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9775}\text{O}_3$
49.5	59.375	$\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09} (\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9775}\text{O}_3$
54.1	28.125	$\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09} (\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9775}\text{O}_3$
64	12.5	$\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09} (\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9775}\text{O}_3$

**Tableau III.3:** Identification des phases présentant dans l'échantillon préparé selon les spectres typiques

<b>Interval 2<math>\theta</math></b>	<b>Intensité pic</b>	<b>Phase</b>
21-22	12,5	Rhombohedrique
43-45	18.75	
52-54	10.9375	

• Frittage à 1150°C

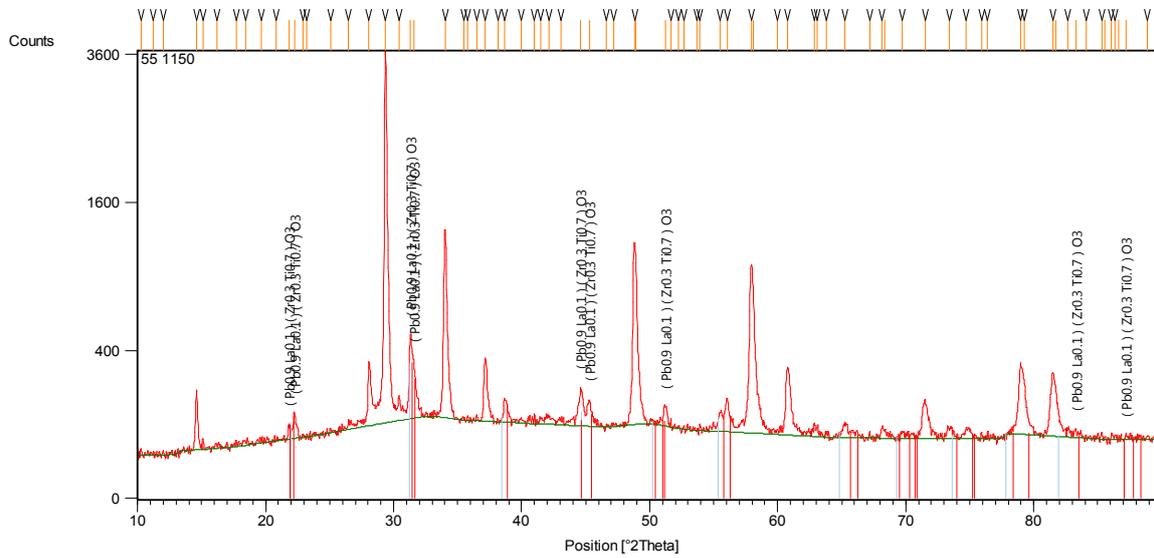


Figure III.15 : diffractogramme des rayons X de PLZT préparé

Tableau III.4: Identification des phases formées dans l'échantillon préparé (PLZT)

2θ	Intensité pic	Produit
21,5	168.421	$\text{La}_{0.1}\text{O}_3\text{Pb}_{0.9}\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}$
30.5	294.7368	$\text{La}_{0.1}\text{O}_3\text{Pb}_{0.9}\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}$
38	231.5789	$\text{La}_{0.1}\text{O}_3\text{Pb}_{0.9}\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}$
49.5	1500	$\text{La}_{0.1}\text{O}_3\text{Pb}_{0.9}\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}$
54.1	210.5263	$\text{La}_{0.1}\text{O}_3\text{Pb}_{0.9}\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}$
64	189.4736	$\text{La}_{0.1}\text{O}_3\text{Pb}_{0.9}\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}$

**Tableau III.5:** Identification des phase présentant dans l'échantillon préparé selon les spectres typiques

Interval 2 $\theta$	Intensité pic	Phase
21-22	210.5263	<b>Tétragonale</b>
43-45	315.7894	
52-54	200	

Les paramètres de maille sont déterminés par l'évolution de la position du pic de la phase formée à l'aide de logiciel X'pert Highscore (ou Xpowder). Le tableau III.7 et le tableau III.9 montrent les paramètres cristallins de notre échantillon PLZT après calcination à la température de 800°C et la température de frittage à 1150°C respectivement. Et les tableaux III.6 et III.8 montrent les paramètres cristallins selon la fiche JPCDS à 800°C et à 1150°C respectivement.

- **Calcination à 800°C**

**Tableau III.6 :** Paramètres cristallins de l'échantillon préparé type de PLZT selon la fiche JCPDS

Température	Paramètres de mailles						Type de phase
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Alfa (°)	Béta (°)	Gamma (°)	<b>Rhombohedrique</b>
800°C	5.7414	5.7414	7.1409	90.00	90.00	120.00	

**Tableau III.7:** Paramètres cristallins de l'échantillon préparé de type PLZT corrigée

Température	Paramètres de mailles corrigés			Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Volume de la maille (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	Space groupe
	a (Å)	b (Å)	c (Å)			
800°C	5.7686	5.7686	7.1521	7.99	237.99	R

- Frittage à 1150°C

**Tableau III.8 :** Paramètres cristallins de l'échantillon préparé type de PLZT selon la fiche JCPDS

Température	Paramètres de mailles						Type de phase
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Alfa (°)	Béta (°)	Gamma (°)	Tétragonale
1150°C	3,9826	3,9826	4,0521	90,0000	90,0000	90,0000	

**Tableau III.9:** Paramètres cristallins de l'échantillon préparé de type PLZT corrigée

Température	Paramètres de mailles corrigés			Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Volume de la maille (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	Space groupe	Space group number:	Z
	a (Å)	b (Å)	c (Å)					
1150°C	4.0040	4.0040	4.0611	7,99	95.1076	P4/mmm	123	1

## Références

- [1]: **F.KAHOUL**;" Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé détermination de la frontière morphotropique (FMP)"; Thèse de Doctorat; Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie,(2013).
- [2]: **C. DUVAL**, Technique de l'ingénieur A,(1982).
- [3]: **P. A. COX**;" the electronic structure and chemistry of solids", Oxford University Press, Oxford, Angleterre,(1987).
- [4]: **J. ANGENAULT**;"Symétrie et structure, cristalochimie du solide"; Paris, France, (2001).
- [5]: **S. KALPAKJIAN** et **S. R. SCHMID**, Manufacturing processes for engineering materials fourth edition, Prentice Hall, (2003).
- [6]: Disponible sur le site [http://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde\\_de\\_zinc](http://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_de_zinc), 11/04/2015
- [7]: Disponible sur le site [http://en.wikipedia.org/wiki/Lanthanum\\_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Lanthanum_oxide) ,11/04/2015
- [8]: Disponible sur le site [http://fr.wikipedia.org/wiki/Trioxysde\\_d'antimoine](http://fr.wikipedia.org/wiki/Trioxysde_d'antimoine), 11/04/2015
- [9]: **A. SAKRI**; "  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.48},\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$  stabilité de la structure pérovskite et propriétés électromécaniques"; Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie, (2015).
- [10]: **L. K. Ho** ; "Study of piezoelectric transducers in smart structure applications"; these de doctorat, université Polytechnique de Hong Kong, Chine (2005).
- [11]: **E. Boucher**; " Elaboration et caractérisation de céramique PZT BI-Substituée et Modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique "; Thèse de doctorat, institut National des Sciences Appliquées INSA de Lyon , France ,(2002).



# *Conclusion générale*

## **Conclusion générale**

Ce sujet de fin d'étude est s'intéressé à la synthèse d'un nouveau matériau de type céramique à base de PLZT selon la formule:0.5PZS-0.5PLZT où lantane est incorporé comme un dopant.

Notre travail expérimental comporte donc deux parties :

**La première partie** : consacrée à la préparation des échantillons selon la formule 0.5PZS-0.5PLZT. La méthode choisie pour élaborer notre produit est la méthode par voie solide dite méthode classique qui consiste à faire réagir à haute température un mélange pulvérulent d'oxydes. Les réactifs de départ sont l'oxyde de plomb (PbO), le dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) , l'oxyde de Lanthane ( $La_2O_3$ ), l'oxyde de Zinc (ZnO), l'oxyde d'antimoine ( $Sb_2O_3$ ) et dioxyde de titane ( $TiO_2$ ). Comme avantages de cette méthode on peut dire qu'elle est facile à mettre en œuvre et peu couteuse (appareillage).

**La deuxième partie** : La caractérisation structurale par diffraction des rayons X montre d'une façon très claire qu'on a réussie de préparer un matériau céramique de type PLZT. Ce qui concerne la température choisi soit pour la calcination ( $800^\circ C$ ) ou pour le frittage ( $1150^\circ C$ ) on peut dire ces deux températures favorise la cinétique de formation notre matériau PLZT.

Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم : الكيمياء الصناعية

Mémoire présentée en vue de l'obtention  
du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

**Titre :**

*Synthèse et caractérisation d'une céramique industrielle de type PLZT*

Présenté par :

**Kholladi Haider**

**Devant le jury composé de :**

**Président : Dr Bourmel Cherifa**

**Encadreur : Dr Sakri Adel**

**Examineur : Dr Ghebghoube Fatima**

**Promotion Juin 2015**

## **Remerciement**

Tout d'abord, je remercie **ALLAH** tout puissant de m'avoir donné la force et le courage pour réaliser ce travail.

Je tiens à remercier mon encadreur **Dr Sakri Adel**, pour son encouragement, son attention, sa patience et surtout ses orientations très avisées qui nous a aidé à poursuivre cette étude jusqu'à la dernière minute.

Un grand remerciement à **Dr Bouemel Cherifa**, pour les efforts extraordinaires afin de nous faire découvrir, ce qui expriment la fidélité qu'il ait envers leur étudiants et de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury.

Je voudrais également remercier très sincèrement **Dr Ghebghoube Fatima** enseignante à l'université de Biskra

Je tiens à remercier mes parents, mes sœurs et mes frères, les conseils et les encouragements qu'ils m'ont toujours prodigués ainsi que pour leur soutien tant moral que financier.

Dans ces dernières lignes je tiens à remercier mes cher amis **Mohamed Chems Eddine, Hichem, Fatima, Chahrazed, Selma**, pour les beaux souvenirs les belles moments qui on a passé ensemble.

Enfin je remercie toutes personnes qui ont de près ou de loin contribué à ce résultat.

*Je dédie humblement comme preuve d'amour de  
reconnaissance ce mémoire à tous ceux qui me sont  
chers :*

*À mes chers parents, pour leur amour, leur sacrifice,  
leur patience dont ils ont fait preuve à mon égard,*

*À mes frères et sœurs très chers :*

*Housseme, Nadine, Nessrine, Hiba*

*À ma grande mère*

*Haider*

## Résumé

L'objectif de ce travail consiste à préparer un matériau céramique piézoélectrique de type PLZT par voie solide à une température de calcination 800°C et à une température de frittage 1150°C. Pour la caractérisation structurale on a utilisé un diffractomètre des rayons X (DRX) de type Brucker D800. Les résultats obtenus montrent que la synthèse de PLZT par la méthode choisie (voie solide) est possible. On a trouvé aussi que l'augmentation de la température entre la calcination et le frittage provoque un changement remarquable de la nature et la structure du produit obtenu.

**Mot clé :** céramique piézoélectrique, calcination, frittage, PLZT, rayon X .

## المخلص

الهدف من هذا العمل هو اعداد مادة السيراميك كهروضغطية من نوع PLZT بواسطة المواد الصلبة عند درجة حرارة 800 درجة مئوية ودرجة الحرارة تلبد من 1150 درجة مئوية . لتوصيف الهيكلية قمنا باستخدام ديفراكتوميتر الأشعة السينية من نوع Brucker D800 . و أثبتت النتائج المحصل عليها على أن تركيب PLZT على الطريقة المتبعة (الطريقة الصلبة) ممكن . ووجدنا أيضا أن الزيادة في درجة الحرارة بين التكليل وتلبد يؤدي إلى تغيير ملحوظ في طبيعة وهيكل المنتج التي تم الحصول عليها .

**الكلمات المفتاحية :** السيراميك كهروضغطية , PLZT , التكليل , تلبد , الأشعة السينية.

## SOMMAIRE

Remerciement.....	i
Dédicace.....	ii
Résumé.....	iii
Sommaire.....	iv
Liste des figure.....	vii
Introduction générale.....	1
Références.....	3

***Chapitre I: Généralité sur les matériaux piézoélectriques***

I.1.Introduction.....	4
I.2.Définition de la piézoélectricité.....	4
I.3.Historique sur les matériaux piézoélectrique.....	5
I.4.Types des matériaux piézoélectriques .....	5
I. 4.1.Matériaux pyroélectriques.....	5
I.4.2.Matériaux ferroélectriques.....	6
I.5.Classification des céramiques piézoélectriques.....	6
I.5.1. Titanate de Baryum $BaTiO_3$ .....	6
I.5.2. Titanate de Plomb $PbTiO_3$ .....	6
I.5.3. Zirconate de Plomb $PbZrO_3$ .....	7
I.5.4. Zirconate – Titanate de Plomb PZT .....	7
I.6.Propriétés des céramiques Piézoélectriques .....	7
I.6.1.Effet directe et inverse de la piézoélectricité.....	7
A ) Effet direct de la piézo-électricité .....	7
A.1.Illustration du comportement d'une pastille piézo-électrique :.....	8
B ) Effet inverse de la piézo-électricité .....	8
I.6.2. Propriétés électro-optiques .....	8
I.6.3. Conversion électromécanique .....	9
I.6.4.Propriétés diélectriques .....	9
I. 7-Structure pérovskite .....	10

I.8. Applications des matériaux piézoélectriques .....	11
I.9. Autres exemples des applications.....	12
Références.....	15

## ***Chapitre II: Procédé de synthèse de céramique PLZT***

II.1. Introduction .....	17
II.2. Synthèse et caractérisation des poudres de PZT.....	17
II.2.1. Synthèse par voie solide.....	17
II.2.1.1. Mélange.....	18
II.2.1.2. Pesée et agitation.....;	18
II.2.1.3. Etuvage.....	18
II.2.1.4. Broyage.....	18
II.2.1.5. Chamottage ou calcination.....	18
II.2.1.6. Mise en forme.....	20
II.2.1.7. Frittage .....	20
II.2.1.8. Voie solide par activation mécanique (broyage sec) .....	21
II.2.1.9. Synthèse par voie solide présente quelques inconvénients.....	22
II.2.2. Synthèse par voie liquide .....	23
II.2.2.1. Synthèse par voie hydrothermale.....	23
II.2.2.2. Synthèse par pulvérisation ( spray drying ) et par lyophilisation (freeze drying ) .....	24
II.2.2.3. Synthèse par lyophilisation ( freeze drying ).....	24
II.2.2.4. Synthèse par pulvériser pyrolyse ( spray pyrolysis ).....	24
II.2.2.5. Méthode des sels fondus.....	24
II.2.2.6. Procédé sol-gel .....	25
II.2.2.7. Synthèse par coprécipitation .....	25
II.3. Caractérisation structurales des céramique calcinés et frittées.....	26
II.3.1. Densité des céramiques (d) .....	26
II.3.2. Porosité (p) .....	26
II.3.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	27
II.3.3.1. Principe d'obtention des spectres.....	27
II.3.3.2. Identification des phases.....	28

II.3.3.3. Spectres typiques des phases PZT .....	28
II.3.3.3.1. Analyse par diffraction des rayons X.....	28
II.3.3.3.2. Etude de la microstructure par microscopie électronique à balayage .....	29
Références.....	32
<b>Chapitre III: Partie expérimentale et résultat</b>	
III.1.Choix des matières premières .....	36
III.1.1.Matière de base .....	36
III.1.1.1.Oxyde de Plomb PbO.....	36
III.1.1.2.dioxyde de Titane TiO <sub>2</sub> .....	37
III.1.1.3.L'oxyde de Zirconium ZrO <sub>2</sub> .....	37
III.1.2. Dopants .....	38
III.1.2.1. Oxyde de zinc ZnO.....	38
III.1.2.2.Oxyde de lanthane.....	38
III.1.2.3.Trioxycide d'antimoine Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	39
III.2.Les étapes du procédé voie solide.....	39
III.3.Mélange et Broyage .....	40
III.4. Technique de caractérisation .....	43
III.4.1. Diffraction des Rayons X.....	43
III. 5. Résultats et discussion.....	45
III.5.1. Résultats de diffraction des rayons X.....	45
Références.....	50
Conclusion générale.....	51

## Liste des figures

- Figure I.1:** Représentation de l'effet direct et inverse de la piézoélectricité
- Figure I.2:** Effet direct de la piézoélectricité:
- Figure I.3:** Relations entre les propriétés thermiques, électriques et mécaniques d'un cristal
- Figure I.4:** Maille prototype de la pérovskite ABO
- Figure I.5:** Briquet
- Figure I.6:** Capteur de pression piézoélectrique
- Figure I.7:** Microphones
- Figure II.1 :** Représentation schématique des étapes de fabrication d'une céramique
- Figure II.2:** Cycle thermique de calcination
- Figure II.3:** Presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles
- Figure II.4:** Schéma des cycles de frittage
- Figure II.5:** Organigramme pour l'élaboration de poudres céramiques par voie solide, par activation mécanique
- Figure II.6:** Schéma a defractomètre a compteur
- Figure II.7:** Spectres typiques de DRX des phases: a) Rhomboédrique (R) ;b) Tétragonale (T)
- Figure II.8:** Spectres typiques de DRX des phases Tétragonale +Rhombohédrique (T+R)
- Figure II.9:** Diverses émissions d'un échantillon en réponse à une excitation par un faisceau d'électrons
- Figure II.10:** Schéma du MEB
- Figure III.1:** Oxyde de plomb
- Figure III.2:** Dioxyde de Titane
- Figure III.3:** Oxyde de zirconium
- Figure III.4** Dioxyde de zirconium
- Figure III.5** Oxyde de lanthane
- Figure III.6** Trioxyde de diantimoine
- Figure III.7:** Différentes étapes de préparation des échantillons par la méthode voie solide
- Figure III. 8** L'étuve
- Figure III.9:** Mortier en verre
- Figure III.10** Four
- Figure III.11:** Presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles

**Figure III.12:** Mécanismes de transfert de matières

**Figure III.13:** Diffractomètre BRUCKERS D8 ADVANCE

**Figure III. 14:** diffractogramme des rayons X de PLZT préparé

**Figure III. 15:** diffractogramme des rayons X de PLZT préparé



# *Introduction générale*

## **Introduction générale**

À travers l'histoire de l'humanité, les premières civilisations se sont construites grâce à des matériaux naturels : le bois, la pierre, le cuir, l'os, la corne, le lin ou le chanvre. Mais plus récemment, l'émergence des matières plastiques, puis des composites, dans le bâtiment, l'automobile l'aéronautique, le sport ou le secteur militaire. Un objet naturel ou en matière plastique dépend des caractéristiques de la matière qui le constitue. Mais progressivement, les chercheurs et les ingénieurs ont eu le besoin d'utiliser des matériaux comportant eux-mêmes leurs propres fonctions. C'est l'avènement des matériaux intelligents, nés au début des années 1980 de travaux menés principalement aux États-Unis dans le domaine de l'aérospatiale. Grâce aux matériaux intelligents les fonctions sont inscrites dans la forme et dans la matière. Les matériaux deviennent adaptatifs et évolutifs. Cette révolution pour le XXI<sup>e</sup> siècle marque le grand retour de la chimie [1.2].

Depuis des années cinquante, l'industrie des microtechniques a connu un essor très important. Les techniques de fabrication ont évolué et ont ainsi permis une réduction du coût de production. Aujourd'hui, de nombreuses applications intégrant des dispositifs de taille réduite. En effet, les actionneurs et les capteurs sont une classe de cette dernière qui utilise les matériaux piézoélectriques comme éléments actifs dans l'imagerie médicale (échographie) et la vélocimétrie[3].

Les solutions solides de zircono-titanate de plomb ou les céramiques piézoélectriques de zirconate-titanate de Plomb appelées PZT de formule générale  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  sont utilisées dans de très nombreuses applications dans le monde de la technologie. Ces céramiques convertissent jusqu'à 70 % de l'énergie mécanique qu'elles reçoivent lorsqu'elles sont déformées en énergie électrique (et réciproquement). Cette propriété exceptionnelle est exploitée depuis plus de 50 ans dans de nombreuses application technologiques: sonores, sondes échographiques, injecteurs des moteurs diesels, capteurs divers, générateurs d'impulsion, actionneurs, dispositifs de positionnement et on trouve ses matériaux aussi dans divers domaines tel que la médecine, l'aéronautique, l'électronique, l'électrotechnique, ...etc [4.5].

L'objectif de ce travail consiste à synthétiser d'un nouveau matériau en céramique de type PLZT utilisant la formule suivante : 0,5PZS-0,5PLZT . Les échantillons ont été élaborés par voie solide à température de calcination ( 800 °C) et température de frittage (1150°C). Pour la caractérisation structurale on a fait une analyse de diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre des rayons X (DRX).

Ce mémoire comporte trois chapitres :

- ✓ Le premier chapitre est consacré à une présentation générale sur les matériaux piézoélectriques
- ✓ Le deuxième chapitre présentera Procédé de synthèse de céramique PLZT
- ✓ Le troisième chapitre présentera les techniques expérimentales pour l'élaboration des échantillons en céramiques PLZT
  1. Synthèse de PLZT
  2. Caractérisation structurale par DRX
  3. Résultat et discussion

en termine par une conclusion générale.

---

## Références

- [1]: **A.SAKRI**; " (1-x)Pb(Zn<sub>1/3</sub>,Sb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>– xPb<sub>0.98</sub>La<sub>0.02</sub>(Zr<sub>0.48</sub>,Ti<sub>0.52</sub>)O<sub>3</sub> stabilité de la structure pérovskite et propriétés électromécaniques"; Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie, (2015).
- [2]: **J. Rosnay**; " les matériaux intelligents "; 278<sup>ème</sup> conférence de l'Université de tous les savoirs (CNAM), France ,(2000).
- [3]:**A.kharief**; " Synthèse, caractérisations et étude structurales céramiques PZT de type pérovskitePb<sub>1-x</sub>La<sub>2</sub>Ca<sub>x</sub> [(Zr<sub>Y</sub> Ti<sub>1-Y</sub>)<sub>0.75</sub> (Sb)<sub>0.25</sub>]O<sub>3</sub> "; mémoire de magistère; Université Mentouri de Constantine, (Algérie),(2012).
- [4]:**L.Hamzioui**; "Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire:Pb<sub>0.98</sub>Ca<sub>0.02</sub>[(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)<sub>0.98</sub>(Cr<sup>+3</sup>, Ta<sup>+5</sup><sub>0.5</sub>)<sub>0.02</sub>]O<sub>3</sub>";Thèse de Doctorat , Université Mohamed Khider – Biskra ,Algérie ,(2013).
- [5]: **E. Boucher**, Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique, Thèse de doctorat, Lyon, France, (2002).



*Chapitre I:*  
*Généralité sur les*  
*matériaux*  
*piézoélectrique*

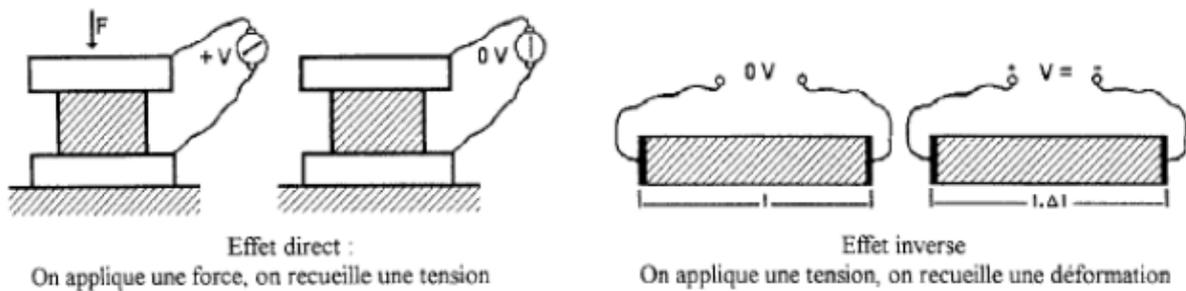
## I. Généralité sur les matériaux piézoélectriques

### I.1.Introduction

L'effet piézoélectrique a été découvert il y a plus d'un siècle , il intéresse toujours autant la communauté scientifique . En effet , c'est en 1880 que l'effet piézoélectrique est découvert sur le quartz par les frères Curie . En 1917 Langevin se sert de cristaux de quartz pour engendrer des ondes de pression , puis , la découverte dans les années 40 des sels piézoélectrique comme le BaTiO<sub>3</sub> permettent d'augmenter le couplage électromécanique (application pour les sonars ) . C'est dans les années 1950-1960 que de nouvelles céramiques, donnent un deuxième souffle a la piézoélectricité[1.2], les oxydes ternaires de plomb (PZT) permettent de réaliser un saut technologique qui n'a pas été renouvelé depuis . Les principaux atouts de ces matériaux résident dans d'excellentes propriétés piézoélectriques un fort coefficient de couplage électromécanique ce qui entraine une grande efficacité d'actionnement et une grande linéarité des propriétés . Dans un premier temps , ces matériau , sous forme de céramiques massives, étaient utilisés pour effectuer des micro déplacement ou des micro positionnements . Pour des raisons de réduction de taille des transducteurs , ces céramiques sont intégrées sous forme de films de plus en plus mince. Pour cela les techniques de dépôt en couche mince utilisées en microélectroniques ont été appliquées a ces céramiques . D'autre céramiques dérivées du PZT (céramiques dopées :PZNT , PMN-PT , PLZT...) présentent des propriétés supérieures au PZT [1].

### I.2.Définition de la piézoélectricité :

La piézoélectricité est l'aptitude de certains matériaux cristallins à produire une charge électrique proportionnelle à la contrainte mécanique qui les déforme (effet piézoélectrique direct). L'étude théorique et expérimentale de ce phénomène fut entreprise par les frères Pierre et Jacques Curie en 1880 [3,4]. L'effet piézoélectrique est réversible c'est à dire l'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique (l'effet piézoélectrique inverse)[3,5].Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur des corps isolants, ils sont schématisés sur la Figure I.1 [3] .



**Figure I.1:** Représentation de l'effet direct et inverse de la piézoélectricité [3]

### I.3. Historique sur les matériaux piézoélectrique :

L'origine du mot piézoélectricité dérive du grec « pièzo » qui signifie pression. 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 le minéralogiste français l'Abbé René Juste Haïr parvint à l'observer le phénomène électrique résultat de l'action d'une pression mécanique sur certains matériaux cristallins (1817). Les études théoriques et expérimentales de Curie, à qui l'on attribue la preuve et la découverte de « l'effet piézoélectrique inverse » n sera suggéré théoriquement par le physicien Lippmann en 1881 et confirmé expérimentalement par les frères Curie dans la même année « l'effet piézoélectrique inverse » se manifeste par la déformation mécanique d'un matériau sous un champ électrique.

C'est surtout au cours de la première guerre mondiale (1916-1917) Qu'apparaîtront les applications industrielles des matériaux piézoélectriques comme générateur d'ondes ultrasonores pour la mesure et la détection sous-marine par Langevin, le contrôle des fréquences dans les oscillations radioélectriques en utilisant le quartz par Cady. Aujourd'hui, différentes applications sont utilisées telles que la téléphonie, l'automobile, l'aéronautique...etc [6].

### I.4. Types des matériaux piézoélectriques

#### I. 4.1. Matériaux pyroélectriques:

Ces matériaux possèdent un axe polaire unique et peuvent donc présenter une polarisation spontanée le long de cet axe qui dépend généralement de la température. Il y a 10 classes parmi les matériaux piézoélectriques qui sont pyroélectriques [6].

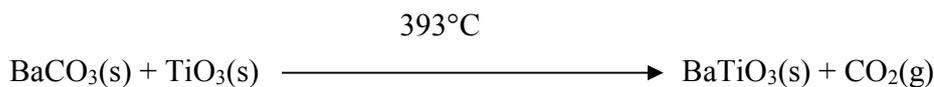
**I.4.2. Matériaux ferroélectriques :**

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 [7].

**I.5. Classification des céramiques piézoélectriques :****I.5.1. Titanate de Baryum BaTiO<sub>3</sub>**

Le Titanate de Baryum est le plus étudié des composés ferroélectriques. BaTiO<sub>3</sub> est un composé chimiquement et mécaniquement très stable qui possède des propriétés ferroélectriques dans un domaine de températures incluant la température ambiante [3,8].

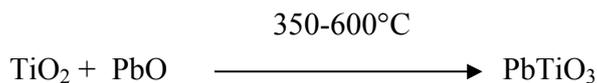
BaTiO<sub>3</sub> fait partie de la famille des pérovskites ABO [3,9], il possède des propriétés piézoélectriques. Il est largement utilisé dans les condensateurs à cause de son constant diélectrique élevé (supérieur à 1000). Sa température de Curie est de 393°C [3.10], il est préparé par chauffage à haute température.



Sa classe de symétrie à température ambiante est de 4mm (space group) [3,11].

**I.5.2. Titanate de Plomb PbTiO<sub>3</sub>**

Le titanate de Plomb est obtenu selon la réaction :

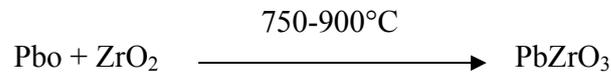


La réaction est accompagnée d'un faible dégagement de la chaleur. PbTiO<sub>3</sub> possède une température de Curie située à 490°C [3,12,13], il est ferroélectrique comme le BaTiO<sub>3</sub>. Au-dessus de la température de Curie il est para électrique et de symétrie cubique avec le paramètre de maille :  $a = 3.96 \text{ \AA}$  à  $T = 535^\circ\text{C}$ , alors qu'il est ferroélectrique à une température inférieure à la température de Curie et possède une symétrie quadratique et les paramètres de maille sont:

$$a = 3.894 \text{ \AA}, c = 4.14 \text{ \AA} \text{ et } c/a = 1.132$$

### I.5.3. Zirconate de Plomb $PbZrO_3$

Le Zirconate de Plomb est obtenu selon la réaction :



Le Zirconate de Plomb subit une transformation allotropique à  $230^\circ C$  qui sépare le domaine de stabilité de la variété anti ferroélectrique et la variété ferroélectrique, donc cette température est définie comme la température de Curie. La variété anti ferroélectrique est orthorhombique alors que la variété para électrique est cubique [3,14,15].

Les paramètres de maille de la variété orthorhombique sont :

$$a = 5.87 \text{ \AA}, b = 11.74 \text{ \AA}, c = 8.10 \text{ \AA}$$

### I.5.4. Zirconate – Titanate de Plomb PZT

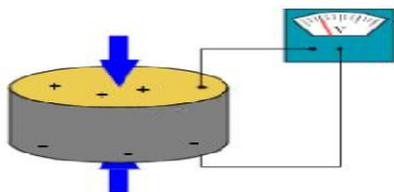
Les Zircono-Titanates de Plomb (PZT) sont préparés à partir d'un mélange binaire de  $PbTiO_3$  (ferroélectrique) et de  $PbZrO_3$  (anti ferroélectrique)[3,16]. Il faut savoir que ce mélange est miscible en toutes proportions. Les caractéristiques piézoélectriques et diélectriques des solutions solides  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  sont nettement supérieures à celles des composés initiaux. Les propriétés de ces PZT sont optimales au voisinage de la composition  $Zr/Ti = 0.48-0.52$  qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques [3, 17].

## I.6. Propriétés des céramiques Piézoélectriques

### I.6.1. Effet directe et inverse de la piézoélectricité :

#### A ) Effet direct de la piézo-électricité

La piézoélectricité (du grec « piézein » presser, appuyer) est la propriété de certains corps de se polariser électriquement sous l'action d'une force : des charges apparaissent sur les faces du cristal [18]:



Effet direct de la piézoélectricité:

FORCE  $\Rightarrow$  DEFORMATION  $\Rightarrow$  TENSION

Figure I.2: Effet direct de la piézoélectricité:

**A.1. Illustration du comportement d'une pastille piézo-électrique :**

La force appliquée crée un signal électrique

**B ) Effet inverse de la piézo-électricité**

Inversement le cristal se déforme lorsqu'on lui applique une tension électrique : c'est l'effet inverse de la piézo-électricité.

Effet inverse de la piézo-électricité :

$$\text{TENSION} \Rightarrow \text{DEFORMATION}$$

Les frères Curie ont montré que le quartz soumis à une tension électrique, vibre à une fréquence très stable et bien définie.

C'est pour cette propriété que le quartz est utilisé pour fabriquer les montres et les horloges : en appliquant au quartz une tension provenant d'une pile, celui-ci vibre et permet la mesure du temps[18].

**I.6.2. Propriétés électro-optiques**

Un matériau est dit électro-optique s'il est susceptible de transformer un signal optique en une information électrique et vice versa.

Les matériaux PLZT, très purs, ont une très bonne qualité optique. Ils sont transparents dans le milieu optique. En France, le grand groupe Corning France (effectif de 700 personnes) est un des principaux utilisateurs de céramique dans les domaines de l'optique, avec la lunetterie et l'optique scientifique, et de l'optoélectronique avec la fibres et câbles optiques.[19]

Les céramiques PLZT présentent un effet Kerr important pour un matériau solide ainsi qu'une grande souplesse d'utilisation car la biréfringence induite par application du champ électrique peut être ajustée par la composition du poly cristal:  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}$ .

Ces composés sont tout à fait adaptés aux longueur d'onde laser classiques puisqu'ils sont transparents de 0.4 à 5  $\mu\text{m}$ . En outre, leur tension d'ouverture est relativement faible, de l'ordre de 100 à 200 volts pour une bande passante de quelques MHz. Ils trouvent des applications intéressantes comme le modulateur ligne qui comprend entre 10 et 100 modulateurs adressables individuellement ou les obturateurs de grandes dimensions ( 10 à 15 cm de diamètre ) [20] .

### I.6.3. Conversion électromécanique

Les propriétés des matériaux piézoélectriques changent sous l'influence de la température, de la contrainte et du champ électrique. Les variations se traduisent par des effets mécaniques, électriques ou thermiques. Les différentes relations thermodynamiques réversibles qui existent entre les propriétés électriques, thermiques et mécaniques d'un cristal sont représentées par le diagramme symbolique de la Figure I.3 [21,22].

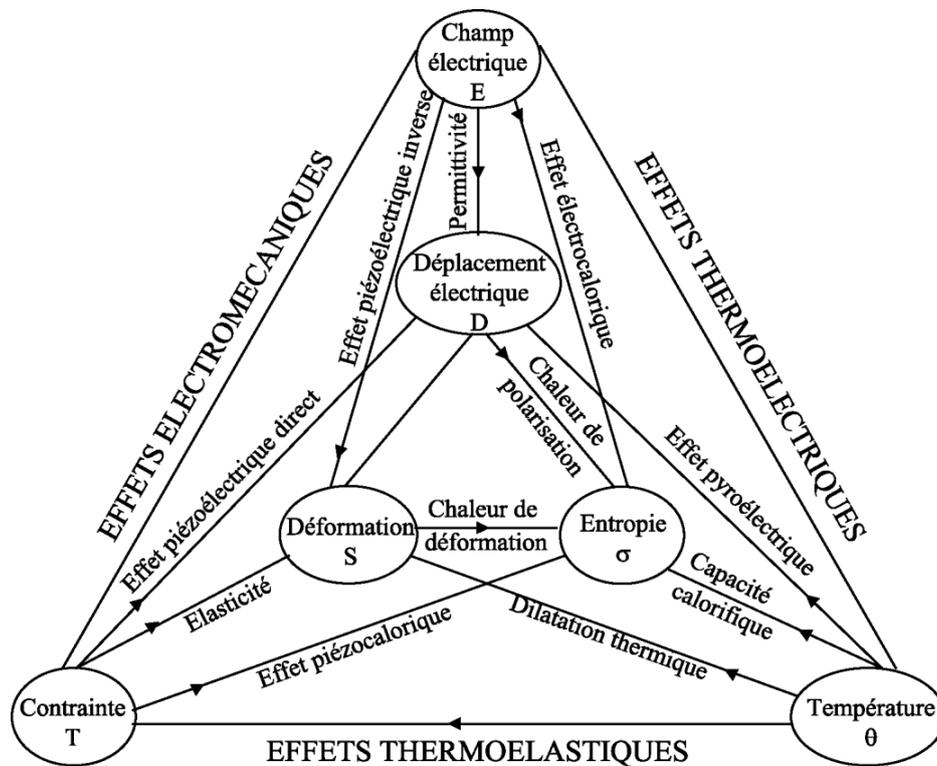


Figure I.3 : Relations entre les propriétés thermiques, électriques et mécaniques d'un cristal [21]

### I.6.4. Propriétés diélectriques

Les propriétés diélectrique d'un matériau sont conséquence des déplacements a courte distance des charges électriques qu'il comporte sous l'effet d'un champ électrique , continu ou alternatif. Le déplacement des charges électrique a pour conséquence le stockage d'une quantité d'électricité (d'une énergie électrique) [23] .

### I. 7. Structure pérovskite

Les matériaux ferroélectriques de type pérovskite forment une famille de composés de formule  $ABO_3$  dont la structure est apparentée à celle du titanate de calcium  $CaTiO_3$ . La phase prototype peut être décrite comme une simple maille cubique centrosymétrique avec un groupe spatial  $Pm\bar{3}m$  ( $O_h$ ). La structure est caractérisée par un arrangement tridimensionnel d'octaèdres  $BO_6$  liés par leurs sommets. Le cation  $A^{n+}$  de grand rayon ionique, généralement mono ou bivalent, se place au sommet du cube tandis que le cation  $B^{m+}$ , de faible rayon ionique et qui est généralement tétra ou pentavalent, est localisé au centre. L'atome d'oxygène occupe le milieu des faces du cube (figure I.4).

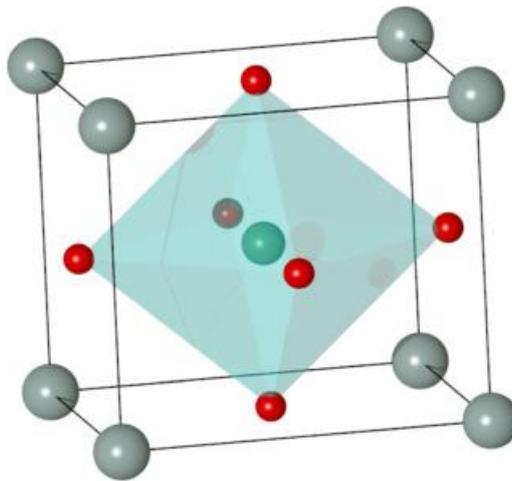


Figure I.4 : Maille prototype de la pérovskite  $ABO_3$  [24]

D'un point de vue thermodynamique, la stabilité de la structure pérovskite dépend de deux facteurs essentiels :

- La polarisabilité ou la covalence des liaisons chimiques
- Le facteur de tolérance 't' de Goldschmidt qui est fonction des rayons ioniques de  $A^{n+}$ ,  $B^{m+}$  et  $O^{2-}$  et qui s'exprime par la relation [24,25]:

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

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

Généralement, la structure pérovskite est stable pour t compris entre 0,9 et 1,1. Une grande déviation de t de l'unité empêche systématiquement la cristallisation du composé de formule

ABO<sub>3</sub> dans une structure pérovskite [24] .

### **I.8. Applications des matériaux piézoélectriques**

Les premières applications industrielles du phénomène piézoélectrique ont vu le jour pendant la première guerre mondiale (1916-1917), lorsque PAUL LANGEVIN a mis au point le générateur d'ondes ultrasonores, pour la mesure et la détection sous marine en utilisant le quartz.

les différentes application des matériaux piézoélectrique sont largement utilisées telles que la télécommunication, l'automobile l'aérodynamique...Il est possible de distinguer trois grandes classes d'application, selon qu'il s'agit d'effet piézoélectrique direct et/ ou effet inverse qui est mis en jeu. Quelque application des matériaux piézoélectriques sont données dans le tableau suivant en fonction de l'effet utilisé [26].

Tableau I.1: Application des matériaux piézoélectrique [26].

Application basées sur l'effet piézoélectrique direct	Application basées sur l'effet piézoélectrique inverse	Application basées sur deux effets
<p><b><u>Générateurs d'impulsion</u></b></p> <p><b><u>haute tension :</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Allumage des explosifs</li> <li>❖ Allumage des gaz</li> <li>❖ Brique</li> </ul>	<p><b><u>Traducteurs ultrasonores</u></b></p> <p><b><u>de puissance :</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Perçage et soudage ultrasonore</li> <li>❖ Nettoyage ultrasonore</li> <li>❖ Projecteur sonore</li> </ul>	<p><b><u>Traducteurs ultrasonores</u></b></p> <p><b><u>de faible puissance :</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Contrôle non destructif</li> <li>❖ Diagnostic médical</li> <li>❖ Lignes à retard</li> </ul>
<p><b><u>Capteur :</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Microphone, hydrophones</li> <li>❖ Télécommandes accéléromètres</li> <li>❖ Jauges et dureté de contraintes</li> </ul>	<p><b><u>Dispositifs de positionnement :</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Contrôle des petits mouvements en mécanique.</li> <li>❖ Actuateurs pour positionnement des miroirs.</li> </ul>	<p><b><u>Filtres électromécaniques :</u></b></p>
	Moteurs piézoélectrique	Capteurs sonores
	Imprimante à jet d'encre	

### I.9. Autres exemples des applications des matériaux piézoélectrique

L'effet piézo-électrique trouve un très grand nombre d'applications dans la vie quotidienne et dans l'industrie:

- ❖ Une application parmi les plus familières est le briquet: dans un briquet la force exercée sur le cristal piézo-électrique produit une tension électrique qui se décharge brutalement sous forme d'étincelles.



**Figure I.5:** Briquet

❖ Le Capteur de pression piézoélectrique est une application industrielle : ils sont notamment utilisés pour l'automobile (mesure de la pression des pneus...), l'aéronautique (mesure de la pression dans les tuyères...), ainsi que pour les mesures de niveau.



**Figure I.6:** Capteur de pression piézoélectrique

- La piézo-électricité est également utilisée en acoustique pour transformer des ondes acoustiques en signal électrique : microphones, haut-parleurs...



**Figure I.7:** Microphones

❖ Les Moteurs et actionneurs piézo-électriques utilisent l'effet inverse : transformation de la tension appliquée en déplacement.

On les trouve par exemple dans les autofocus d'appareil photo, dans les mécanismes de vitres électriques des voitures...[18].

## Références

- [1]: **C.Millon**; "Contribution à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystemes piézoélectriques"; Thèse de doctorat, L'institut national des sciences appliquées, Lyon, France, (2003)
- [2]: **B.Jaffe, S. Rothr, S.Marzullo**;" piezoelectric properties of lead zirconate titanate solid solution ceramic"; Journal of Applied Physics, Vol. 25,(1954)
- [3]: **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 Algeria (2013).
- [4]: **P. CURIE et J. CURIE** ;" Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémicèdre à faces inclinées";C.R. Acad. Sci. Vol. 91; Paris; France (1880) .
- [5]: **B.Guiffard**; "Elaboration et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type PZT fluoré"; Thèse de doctorat, Université de Lyon, France (1999).
- [6]: **A.kharief** ; " Synthèse, caractérisations et étude structurales céramiques PZT de type pérovskite  $Pb_{1-x}La_zCa_x [(Zr_Y Ti_{1-Y})_{0.75} (Sb)_{0.25}]O_3$  "; mémoire de magistère, Université Mentouri de Constantine, Algérie, (2012) .
- [7]: **H.LIDJICI**; "étude, élaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques"; thèse de doctorat , Université Mentouri-Constantine, Algeria ,( 2011) .
- [8]: **V. Jaffe, W . R. Cook, H. Jaffe**, "Piezoelectric ceramics " ,(London et New York)(1971).
- [9]: **C. Kittel**;" Physique de l'état solide"; édition Dunold(1983) .
- [10]: **N. W. Ashcroft, N. D. Mermin**; "Physique des solides, paris, Farnce", (2002).
- [11]: **R. Lévy et J. M. Jonathan**;" L'optique non linéaire et ses matériaux"; France ,(2000).
- [12]: **H. Terauch et S. Lida**, **J. phys. Society-Japan**. Vol 53n°5, (1984).
- [13]: **Y. Ichi and M. Takashinge, J . Phys. Society**. Japan 52 n°4,(1983).
- [14]: **F. Micheron**, Technique de l'ingénieur E 1890,(1982).
- [15]: **G. Tammann et H. Kalsing, Z. Anorg. Allgen. Chem.** 10[2],(1985).
- [16]: **A. Ballato**;"Piezoelectricity : old effect, New thrusts, IEEE trans. Ultrason"; Ferroelectric, Freq. Control 42(5),(1995).
- [17]: **B. Jaffe**;" Piezoelectric ceramics". London, Angleterre , Academic press,(1971).

- [18]: Disponible sur le site  
[https://www.google.fr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0CCEQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww2.ac-lyon.fr%2Fetab%2Fflycees%2Flyc-69%2Fdescartes%2FIMG%2Fpdf%2Fpoirel\\_2\\_-\\_piezo.pdf&ei=TEdFVfKpFMLfaIadgeAO&usg=AFQjCNFuzrqDB3gtRtXQR\\_Es8CL1btsl0w&bvm=bv.92291466,d.d2s,20/03/2015](https://www.google.fr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0CCEQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww2.ac-lyon.fr%2Fetab%2Fflycees%2Flyc-69%2Fdescartes%2FIMG%2Fpdf%2Fpoirel_2_-_piezo.pdf&ei=TEdFVfKpFMLfaIadgeAO&usg=AFQjCNFuzrqDB3gtRtXQR_Es8CL1btsl0w&bvm=bv.92291466,d.d2s,20/03/2015).
- [19]: Rapport les céramiques industrielles; Etude réalisée par le CARMA ; (1999).
- [20]: **J.P.Huignard**; "présentation de l'effet électro optique"; THOHSON-CSF. L.C.R ..  
 Domaine de Corbeville. F-91404 Orsay Cedex, France.
- [21]: **E.Boucher**; "Elaboration et caractérisation de céramique PZT BI-Substituée et Modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique" ; Thèse de doctorat , Institut national des sciences appliquées de Lyon, France , (2002).
- [22]: **S.B.LANG**; "Ferroelectrics and related phenomena"; New York : Gordon et Breach Science Publishers, (1974).
- [23]: **J.M.Haussonne**; "céramique pour l'électronique et l'électrotechnique"; Lausanne ,presses polythénique et universitaires Romandes, suisse.
- [24]: **F.B.Abdallah** ; "Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire  $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3-x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  / Corrélations structures et propriétés"; Université Sciences et Technologies - Bordeaux ,France, (2013).
- [25]: **V. M. Goldschmidt**; "Geochemische Verteilungsgesetze der elemente. VII: Die Gesetze der Krystallochemie" Skrifter utgitt av det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo, Shrifter Norskevidenskap-Akad. I. Matem.-Naturvid. Klasse, 2, 5–116 (1926).
- [26]: **A.HIZEBRY**; " Propagation de fissures dans les céramiques piézo-électrique de type PZT"; Thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France,(2007).



# *Chapitre II :*

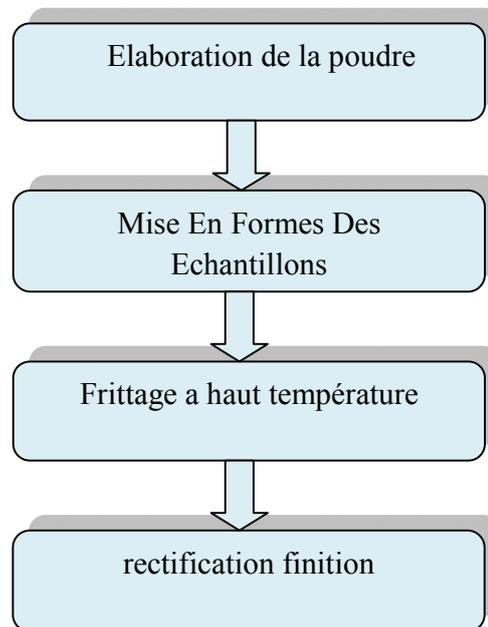
## *Procédé de synthèse de céramique PLZT*

## II. Procédé de synthèse de céramique PLZT

### II.1. Introduction

La fabrication des céramiques fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent se regrouper en quatre blocs comme il est montré dans la figure II.1.

L'élaboration de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes cruciales dans le procédé de fabrication des céramiques. En effet, les caractéristiques de la céramique dépendront d'une part de la pureté de l'homogénéité et de la distribution granulométrique de la poudre et d'autre part de la température et du temps de frittage[1].



**Figure II.1** : Représentation schématique des étapes de fabrication d'une céramique[1].

### II.2. Synthèse et caractérisation des poudres de PZT

Les différents procédés de fabrication des poudres peuvent être classés en deux catégories:

- les procédés par voie solide ;
- les procédés par voie liquide ou chimique[1].

#### II.2.1. Synthèse par voie solide

L'élaboration par voie solide est un procédé facile à mettre en œuvre et peu coûteux. C'est la méthode la plus directe [1,2] pour la préparation des solutions solides de PZT.

Ce procédé consiste à faire réagir à haute température un mélange pulvérulent

d'oxydes et/ou de carbonates des espèces à introduire. Il peut se décomposer en quelque étapes :

#### **II.2.1.1. Mélange**

Le mélange d'oxydes de départ ou de précurseurs s'effectue en milieu alcoolique dans des jarres d'agate à l'aide d'un broyeur. Les produits de départ sont généralement l'oxyde de plomb (PbO), l'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) et l'oxyde de titane ( $TiO_2$ ) [1].

#### **II.2.1.2. 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 ( $T_{eb}=56,05^{\circ}C$ ) [3].

#### **II.2.1.3. Etuvage**

Cette étape consiste à sécher le mélange obtenu à une température 60 °C pendant un demi-jour jusqu'à l'évaporation d'acétone. Les composés sont de nouveau sous forme de poudre[3].

#### **II.2.1.4. Broyage**

Les grains formés à haute température se présentent sous formes d'agrégats qui devront être broyés. Ce broyage peut s'avérer difficile pour les composés mécaniquement durs et engendrer des défauts par contamination[1].

#### **II.2.1.5. Chamottage ou calcination**

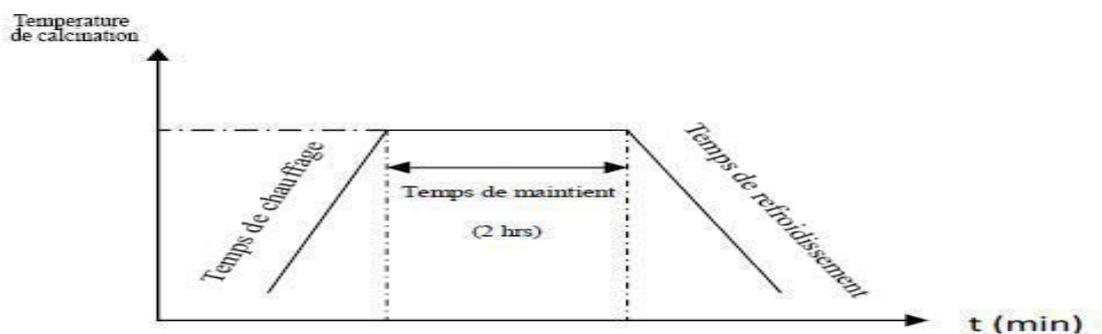
Est un traitement thermique qui a pour but de transformer un mélange des poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis [4,5], alors pour ce but la calcination des poudres est réalisée de 850 °C à 950 °C pendant 2 heures, par des phénomènes de diffusion en phase solide, le mélange des poudres réagissent pour donner la structure pérovskite. Cette opération se fait dans un four programmable permettant d'ajuster les principaux paramètres de traitement: la vitesse de montée de la température (le pas), la durée du palier thermique et la rampe de refroidissement. Après la calcination le mélange est broyé dans un mortier d'agate ou céramique pour réduire la taille des agglomérats qui sont formés pendant la calcination [4,6].

Un certain nombre de problèmes liés à cette technique peuvent survenir, ils sont énumérés dans le tableau II.1[4].

**Tableau II.1:** Problèmes causés par la calcination[4].

Problèmes possibles	Causes
Défauts d'homogénéité	Mélange mal préparé, particules de trop grande taille, mauvaise diffusion
Taille de grains trop élevée dans la chamotte	Apparition d'une phase liquide (température trop élevée), cristallisation des grains avec Grossissement
Nombreuses phases parasites (impuretés)	Défaut de précision des pesées, réaction incomplète(maintien en température trop bref ou température trop basse)
Mauvaise distribution des constituents	Mauvaise homogénéité du mélange, broyage inefficace
Impureties extrinsèques	Pollution par le broyeur où la nacelle, four pollué par des oxydes volatils (Pb, Bi, Li) etc.) ou réaction avec l'humidité atmosphérique

Le cycle thermique de chaque opération de calcination est montré selon la figure suivante:

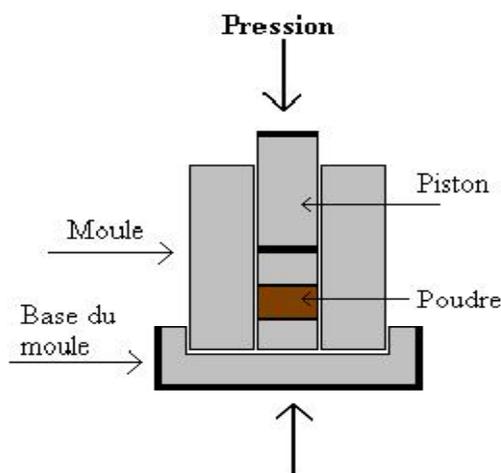


**Figure II.2:** Cycle thermique de calcination [7]

### II.2.1.6. Mise en forme

La poudre est comprimée en utilisant une presse hydrostatique (figure II.3) avec une pression de 4 tonnes/cm<sup>2</sup>, le produit issu de la compression est appelé (pièce a vert) ou (cru).

La compression permet de mettre en contact les particules de poudre et d'augmenter les points de contact entre les grains sous l'action d'une pression, par glissement, écrasement des agglomérats et fragmentation des grains les plus durs, cette étape donne une tenue mécanique au produit avant le frittage.[3,8] Les pastilles sont réalisées par un moule de 13mm de diamètre et 1mm d'épaisseur[3].



**Figure II.3:** Presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles[9]

### II.2.1.7. Frittage

Le frittage peut être défini comme la consolidation par action de la chaleur d'une agglomération granulaire plus ou moins compacte, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs de ses constituants il minimise l'énergie libre de surface d'un solide[3,10].

#### ❖ Condition de frittage

Le frittage des échantillons est une opération délicate, elle dépend essentiellement de deux paramètres, la température (cinétique et palie) et l'atmosphère de frittage, ces deux paramètres influents directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau[3,11].

Le gros problème qui se pose Lors de frittage de la céramique PZT, est la volatilité

de l'oxyde de plomb  $Pb_3O_4$  qui est très volatile [ $T \geq 900^\circ C$ ]. Alors, pour limiter cet effet il faut effectuer le frittage sous une atmosphère relativement riche en PbO pour minimiser la volatilisation qui rend le matériau non stœchiométrique. L'atmosphère de PbO dans l'enceinte de frittage a été maintenue avec la poudre de  $(PbZrO_3)$  [3,12,13].

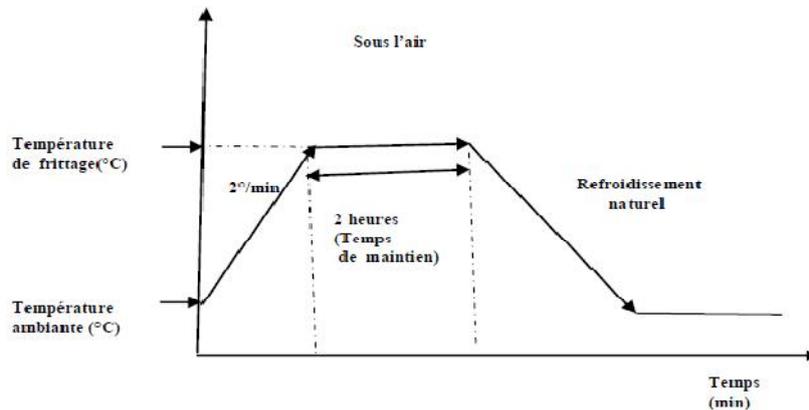


Figure II.4: Schéma des cycles de frittage [14].

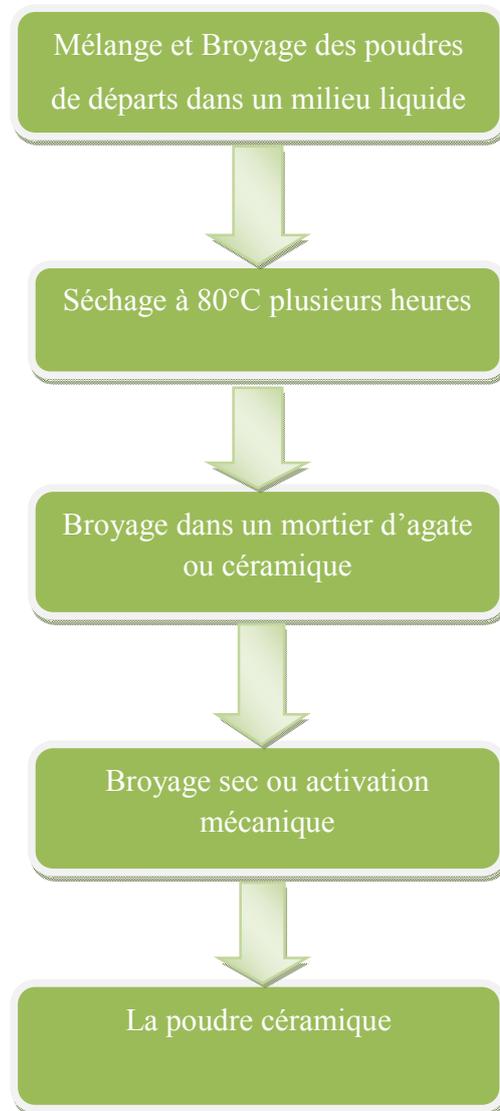
#### II.2.1.8. Voie solide par activation mécanique (broyage sec)

La technique d'activation mécanique ou broyage sec a été de grand succès pour la synthèse des poudres à base de plomb comme PMN, PZN et PZT, c'est une nouvelle technique qui est apparue en 1999 [9,6]. Elle est formée de la même étape que la synthèse par voie solide et utilise les mêmes matières premières, mais dans cette technique le mélange des poudres après séchage est soumis à un broyage sec de plusieurs heures ( $> 25$  heures), dans un broyeur planétaire à des billes vibrantes, cette opération s'appelle activation mécanique d'après Lee et Kong [9,15], ces derniers ont montré que les deux avantages principaux de cette méthode sont :

- ✓ la transformation de mélange des poudres en matériau PZT de structure pérovskite que se fait directement sans passage par les phases intermédiaires :  $PbTiO_3$ ,  $PbZrO_3$ .
- ✓ La réaction entre les oxydes est complète et la poudre obtenue a des particules très fine [9].

La synthèse par voie solide est le procédé industriel le plus largement employé puisqu'il est très économique, plus directe et les moyens utilisés peu-couteux .

La méthode par voie solide est illustrée dans organigrammes général suivant (la figure II.5).



**Figure II.5 :** Organigramme pour l'élaboration de poudres céramiques par voie solide, par activation mécanique[9] .

#### II.2.1.9. Inconvénients de synthèse par voie solide

la réaction est rarement complète et la poudre calcinée est généralement inhomogène en composition.

TiO<sub>2</sub> étant plus réactif que ZrO<sub>2</sub>, la phase PbTiO<sub>3</sub> apparaît dès 450°C dans le mélange réactionnel. Ce phénomène implique une diffusion solide-solide longue distance qui provoque des fluctuations de compositions [1,16]. Pour obtenir une poudre plus homogène, on peut

utiliser du  $ZrO_2$  très réactif fabriqué par voie liquide [1,17]. De plus la calcination à haute température des produits de départ favorise le départ des espèces volatiles telles que l'oxyde de plomb ( $PbO$ ) ce qui rend le PZT non stœchiométrique.

Malgré ces inconvénients, cette méthode est largement utilisée dans l'industrie pour la fabrication des PZT.

### II.2.2.Synthèse par voie liquide

Le procédé par voie liquide ou chimique est connu par sa fiabilité concernant l'homogénéité chimique. La poudre de PZT, obtenue dès 600 °C est homogène et formée de grains de faible taille ayant une distribution granulométrique étroite. Les principales techniques de fabrication apparentée à cette méthode sont énumérées ci-dessous.

Synthèse par voie hydrothermale [18,19].

Synthèse par atomisation « spray dring » et par lyophilisation « freeze dring » [18,20].

- ✓ Synthèse par « spray pyrolysis » [18,21].
- ✓ Méthode du Sels fondu [18,22].
- ✓ Procédé sol-gel [18,23-25].
- ✓ Synthèse par « freeze drying » ou lyophilisation [18,26].
- ✓ Synthèse par coprécipitation

La plupart de ces méthodes chimiques ne sont pas différentes du processus de l'état solide dans le terme des étapes réactionnels. De plus, ces méthodes contiennent des produits chimiques sensibles à l'environnement comme l'humidité et la lumière, mettant le processus difficile à traiter avec ces produits [18,27,28].

#### II.2.2.1. Synthèse par voie hydrothermique (hydrothermale)

La synthèse hydrothermale est caractérisée par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse en présence d'oxydes ou d'hydroxydes [1,29]. Typiquement, la réaction se produit vers 350°C et la pression à l'intérieur de l'autoclave peut atteindre 15 MPa. La synthèse hydrothermale de poudre de céramiques possède deux avantages principaux : l'élimination ou la minimisation de toute étape à haute température et l'utilisation de matières premières relativement peu coûteuses. Ce procédé est particulièrement approprié pour préparer les poudres de PZT.

### II.2.2.2. Synthèse par pulvérisation ( spray drying ) et par lyophilisation ( freeze drying )

Synthèse par « spray drying » ou atomisation [1,30] Le procédé par atomisation est basé sur une pulvérisation d'un jet vertical d'une solution contenant les éléments métalliques désirés. Cette méthode permet d'obtenir par refroidissement des poudres de précurseurs à grains fins. Cependant les particules (agglomérats) séchées au vaporisateur sont relativement grandes (2 à 3 mm) et doivent être calcinées sous atmosphère contrôlée. Par ce procédé, on peut également élaborer directement les poudres d'oxydes par chauffage sous atmosphère oxydante.

### II.2.2.3. Synthèse par lyophilisation ( freeze drying ) [1,31]

Le procédé par freeze drying utilise les propriétés de sublimation de la solution de départ préalablement congelée. L'étape de congélation s'effectue lentement, sous vide et à basse température. Elle permet le passage du solvant à l'état solide. Cette méthode conduit à la synthèse de poudres de précurseurs sphériques avec une grande surface spécifique. Ensuite les poudres devront être calcinées pour former les oxydes.

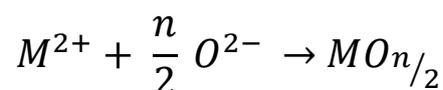
Ces deux techniques sont d'excellentes méthodes pour contrôler la composition et produisent des poudres fines et homogènes.

### II.2.2.4. Synthèse par pulvériser pyrolyse ( spray pyrolysis )

Cette technique diffère du séchage par atomisation et de la méthode de lyophilisation par l'absence de refroidissement de la solution de départ. La solution est pulvérisée dans une série de réacteurs puis séchée et calcinée à haute température pour former l'oxyde final. Les poudres de PZT obtenues après calcination sont constituées de grains sphériques de taille sub-micronique [1,32].

### II.2.2.5. Méthode des sels fondus

Ce procédé utilise comme solvant des sels fondus (KCl par exemple) au lieu de l'eau pour former l'oxyde [1,33]. Pour se former, l'oxyde final doit être thermodynamiquement plus stable que les oxydes de départ. Le composé désiré se forme grâce au transfert d'ions  $O^{2-}$  dans le milieu.



La réaction apparaît lors de la sursaturation des oxydes de départ dans le bain de sels fondus. La mobilité des espèces en présence dans le liquide et les petites distances de diffusion rendent la réaction relativement rapide. La vitesse de la réaction est contrôlée par la solubilité des oxydes dans les sels fondus et par les propriétés de transfert des ions en phase liquide. Le produit final est récupéré après dissolution en phase aqueuse du sel, filtration et séchage du résidu solide. Ce procédé a été employé pour élaborer des poudres de PZT en utilisant un mélange NaCl-KCl comme solvant. La réaction a lieu à 1000°C pendant une heure mais elle est inachevée car une analyse par RX montre la présence d'un peu de ZrO<sub>2</sub> dans le produit final. Cependant cette technique permet de bien contrôler la morphologie des poudres et a été utilisée pour préparer les poudres aciculaires de PZT [1,34]

#### II.2.2.6. Procédé sol-gel

Ce procédé consiste à former un solide à partir de précurseurs en solution [1,35,36,37]. Les précurseurs sont généralement des alkoxydes (organométalliques) de formule générale M(OR)<sub>n</sub>, où M est le métal et R le groupe alkyl. Cette technique de chimie douce (synthèse à basse température) met en jeu des réactions de polymérisation inorganique en phase aqueuse qui contribuent à la formation de deux états : le sol et le gel.

Le sol peut être défini comme une dispersion stable de précurseurs organométalliques dans un solvant. L'hydrolyse partielle de ce sol en milieu acide crée une structure tridimensionnelle appelée gel. Cette polymérisation évite tous les phénomènes de ségrégation. Le gel est ensuite séché pour former le xérogel puis calciné à température relativement basse pour obtenir l'oxyde désiré. Ce procédé est très souple car il est possible d'intervenir au cours du processus de gélification pour modifier la sphère de coordination du précurseur par une substitution d'un nouveau ligand. La synthèse sol-gel conduit à des poudres d'excellente qualité (chimiquement et géométriquement homogène) mais ce procédé est coûteux et difficile à mettre en œuvre.

#### II.2.2.7. Synthèse par coprécipitation

Ce procédé de coprécipitation est la technique « voie liquide » la plus ancienne utilisée pour la préparation d'oxydes mixtes [1,38]. Cette méthode consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces et à provoquer leur insolubilisation par effets d'ions communs. Le précipité est séparé de la phase aqueuse par filtration, séché puis décomposé thermiquement en oxyde mixte. La poudre de précurseurs peut être constituée d'hydroxydes,

d'oxalates et/ou de dioxalates [1,39,40,41]. La technique développée au Laboratoire de Génie Electrique et Ferroélectricité par L. Eyraud et P. Eyraud [1,42] repose sur la coprécipitation d'hydroxydes et d'oxalates multiples, à un PH bien déterminé.

### II.3. Caractérisation structurales des céramique calcinés et frittées

#### II.3.1. Densité des céramiques (d)

La densité des céramiques est définie comme la masse par unité de volume. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [3,43]. Les propriétés structurales et physiques d'une céramique sont liées à sa densité.

On applique la relation de l'équation suivante pour calculer la densité apparente des pastilles frittées :

$$d = \frac{m}{\pi \left(\frac{\Phi}{2}\right)^2 e}$$

**m** : masse de l'échantillon (g).

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

**Φ**: Diamètre de l'échantillon (cm).

#### II.3.2. 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 mécanique dépendent de leur porosité. Ce point constitue en effet un paramètre critique dans la technologie des céramiques de type PZT La porosité est exprimée par la relation :

$$P = 1 - \frac{d}{d_{thé}}$$

Où:

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

d<sub>thé</sub>: Densité théorique, sa valeur théorique (PZT pur) est 8,03[3].

### II.3.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre est une méthode commode pour identifier, différencier les diverses phases d'un mélange et déterminer leur domaine d'existence. La préparation des échantillons semble être un des paramètres essentiels à l'obtention des résultats reproductibles et de bonnes qualités, car les trois informations principales obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par l'échantillon [3,44-47]:

- La position des raies.
- L'intensité des raies.
- La forme des raies.

#### II.3.3.1.Principe d'obtention des spectres

La poudre, constituée d'une infinité de grains (cristallites), est bombardée par un faisceau de rayon X monochromatique de longueur d'onde connue produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fente Soller) et de fenêtre située avant et après l'échantillon. Ce dernier est placé sur un porte échantillon qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientation possibles des plans réticulaires (hkl).

Un détecteur mesure l'intensité de rayonnement (X) diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence ( $\Theta$ ), l'angle mesuré par le déplacement de compteur sera donc ( $2\Theta$ ). Un diaphragme à couteau permet d'éliminer l'effet parasite de faisceau incident dans les petits angles ( $2\Theta < 10^\circ$ ) le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme  $I = f(2\Theta)$ .

La Figure II.6 présente le schéma de DRX[3].

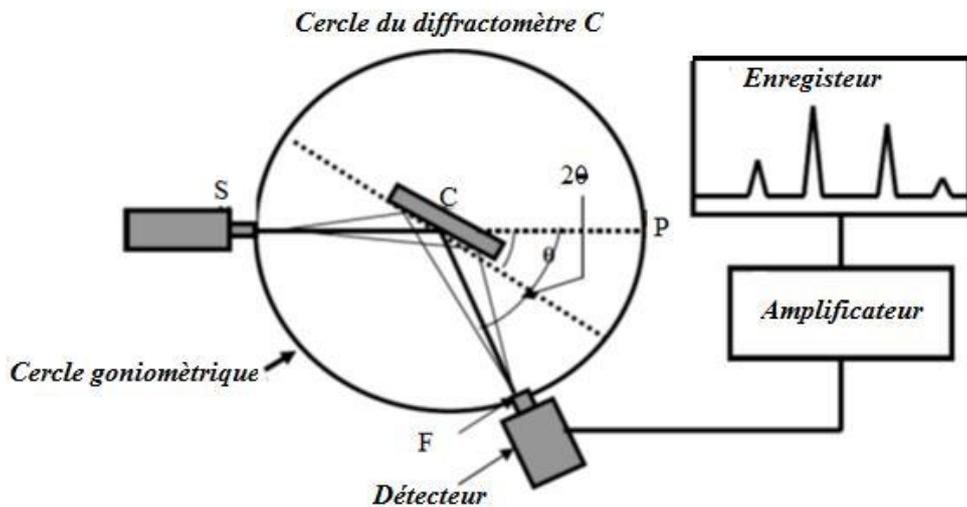


Figure II.6: Schéma d'un diffractomètre à compteur [3].

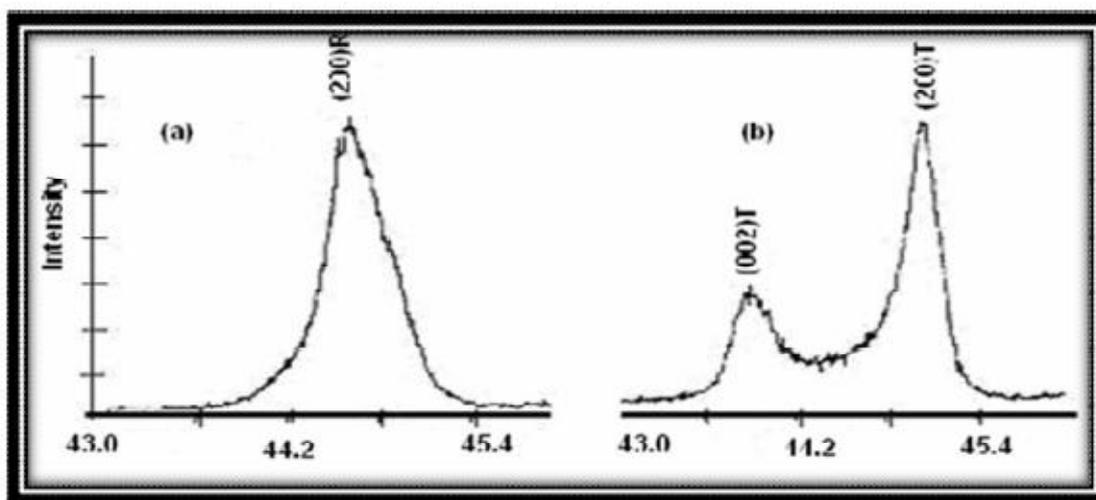
### II.3.3.2. Identification des phases

La méthode des poudres fournit une liste de valeurs ( $d_n, I_n$ ). Cette liste est caractéristique d'une espèce cristalline : celle des  $d_n$  est spécifique du réseau, celle de  $I_n$  est spécifique de la structure. Le diagramme de poudre constitue ainsi l'empreinte digitale de l'espèce cristalline, on peut l'utiliser pour son identification si on dispose d'un fichier de diagramme de toutes les espèces cristallines connues[14].

### II.3.3.3. Spectres typiques des phases PZT

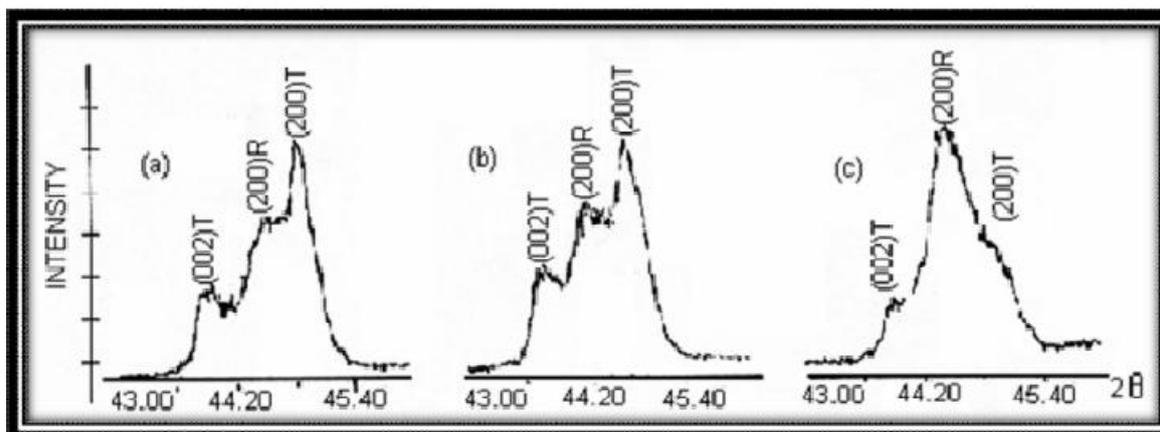
#### II.3.3.3.1. Analyse par diffraction des rayons X

La figure II.7 montre les spectres DRX typiques de la phase rhomboédrique (R) et la phase tétragonale (T), au-dessous de la température de Curie la structure de la céramique piézoélectrique de type PZT, se présente sous la forme de deux phases, l'une tétragonale (T) correspondant à la composition riche en  $PbTiO_3$ , l'autre rhomboédrique (R) correspondant à la composition riche en  $PbZrO_3$ . Dans la structure rhomboédrique (R), la raie (200) reste inchangé Figure II.7.a, alors que dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002) (figure II.7.b) [48,49,50].



**Figure II.7:** Spectres typiques de DRX des phases: a) Rhomboédrique (R) ; b) Tétraogonale (T)[48].

La zone de la coexistence des deux phases (T+R) est caractérisée par des spectres qui résultent d'une superposition des spectres de deux phases. Les différentes allures qui caractérisent la frontière morpho tropique de phase peuvent être représentées par 3 types de diagramme de diffraction selon la figure II.8[48].



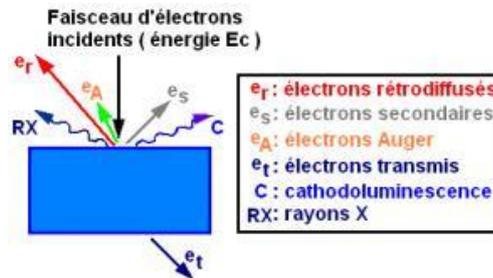
**Figure II.8:** Spectres typiques de DRX des phases Tétraogonale +Rhombohédrique (T+R)[48].

### II.3.3.3.2. Etude de la microstructure par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique permettant de produire des images en haute résolution de la surface ou de la tranche d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électron-matière.

Le principe de fonctionnement est le suivant : dans une enceinte sous vide, un faisceau

d'électrons accélérés par un champ électrique et focalisés à l'aide des lentilles magnétiques balaye la surface de l'échantillon qui, en réponse, réémet, des électrons secondaires, rétrodiffusés, Auger et des rayons X (fig II.9).



**Figure II.9:** Diverses émissions d'un échantillon en réponse à une excitation par un faisceau d'électrons

De par leurs faibles énergies (environ 50 eV), les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Ils peuvent être facilement déviés avec une faible différence de potentiel et recueillis par les détecteurs pour former une image topographique de la surface de l'échantillon (taille des grains et microporosité des céramiques).

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons résultant de l'interaction quasi-élastique des électrons du faisceau primaire avec les noyaux des atomes de l'échantillon et qui sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine. Ils possèdent une énergie relativement élevée et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires (jusqu'à 30 keV).

Ce type d'électrons est généralement sensible au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. En effet, les zones formées d'atomes lourds ont la particularité de réémettre plus d'électrons que celles formées d'atomes légers et apparaissent ainsi plus brillantes. C'est le contraste de phase. Ainsi, les électrons rétrodiffusés peuvent fournir des images permettant une analyse chimique qualitative d'un échantillon (homogénéité chimique)[51].

La figure II.10 est une coupe schématique d'un microscope électronique à balayage. L'ensemble des éléments permettant d'obtenir un faisceau d'électrons focalisé au niveau de l'échantillon constitue la colonne électronique[7].

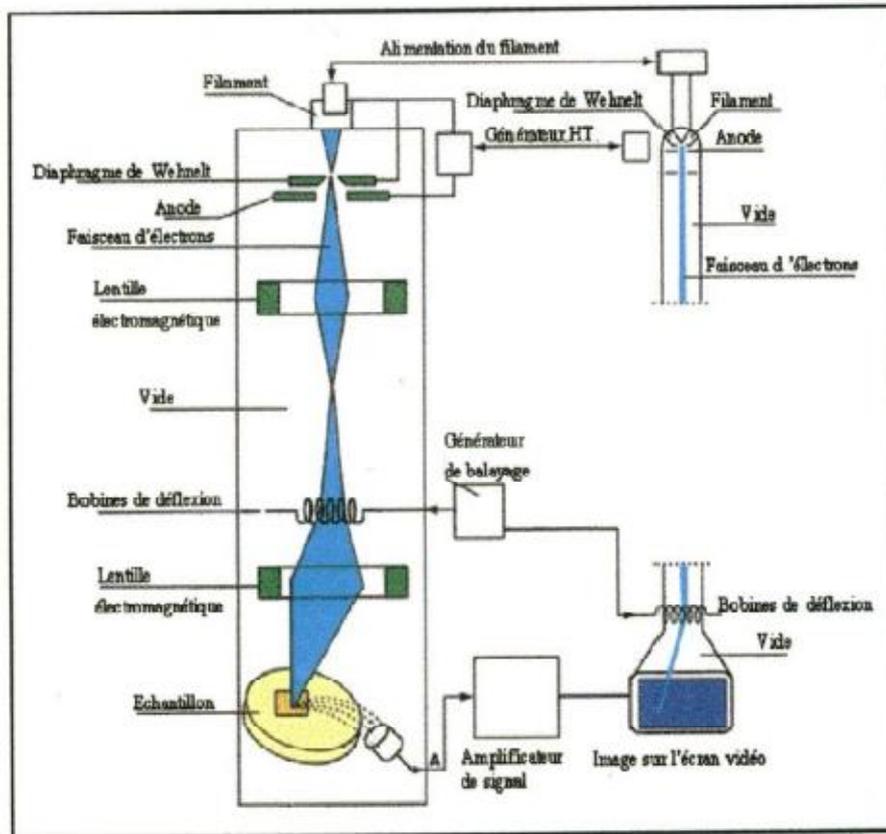


Figure II.10 Schéma du MEB[7].

## Références

- [1]: **E. Boucher**; "Elaboration et caractérisation de céramique PZT BI-Substituée et Modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique"; Thèse de doctorat ; Institut national des sciences appliquées de Lyon, France , (2002).
- [2]: **S.S CHANDRATREYA, R.M FULRATH, J.A,PASK** ; "Reaction mechanism in the formation of PZT solid solutions"; J. Amer. Ceram. Soc., vol. 64 n°7, 1981.
- [3]: **H. Menasra**;"  $Pb_{0.95}(La_{1-z}, Bi_z)_{0.05}[Zr_{0.6}, TiO_{0.4}]_{0.95}(Mn_{1/3}, Sb_{2/3})_{0.05}O_3$ "; thèse de doctorat; Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie, (2015).
- [4]:**A. kharief**; "Synthèse, caractérisations et étude structurales céramiques PZT de type pérovskite  $Pb_{1-x}La_zCa_x [(Zr_Y Ti_{1-Y})_{0.75} (Sb)_{0.25}]O_3$  "; mémoire de magistère; Université Mentouri de Constantine , Algérie,(2012) .
- [5]: **A. Aydi**; "Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule  $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$  (M =Ba,Ca)"; thèse de doctorat, universités de Limoges, France,(2005).
- [6]: **Lee, J. m. Xue, D. m. Wan et J. Wang**; " Effect of mechanical activation on the sintering and dielectric properties of oxide derived PZT"; Published by Elsevier Science Ltd, Vol. 47, No.9, (1999.)
- [7]: **F. KAHOUL**;" Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP)"; Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie,(2013).
- [8]: **L.J. Zivkovic, B. Stojanovic, C. R. Foschini, V. Paunovic, D. Mancic**; "Effects of Powder preparation and Sintering Science of sintering procedure on microstructure and dielectric properties of PLZT ceramics"; 35,(2003).
- [9]:**F.Z.FADIL**;" Synthèse et Caractérisation des matériaux PT: Mg et LN: Mg/Ho en vue de fabrication de fibre cristallines"; Thèse de doctorat, l'Université Sidi Mohamed Ben Abdallah de Fès l'Université de Lorraine, France, ( 2012).
- [10]: **G. Cizeron**;"Le frittage sous son aspect physico-chimique, L'industrie céramique"; vol 611 (10),(1968).
- [11]: **A. Bouzid**;" Contribution à la compréhension des phénomènes de dissipation d'énergie dans les céramiques piézoélectriques de type PZT : effets du dopage au potassium et au niobium"; thèse de doctorat, INSA de Lyon, France .

- [12]: **K. R. M. Rao, P. Rao, A. V. Komarneni** ; "Reactive PZT precursor powder by coprecipitation"; Mater. Lett., vol.28, (1996).
- [13]: **S. Kim, G. S. Lee, T. R. Shrout**;" Fabrication of fine-grain piezoelectric ceramics using reactive calcinations"; J. Mater. Sci., vol. 26, (1991).
- [14]:**M.ABBA** ; "Synthèse, caractérisation et étude des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT:  $Pb_{1-y} La_y [Zr_x Ti_z (Mo_{1/3} In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4} O_3$  "; Thèse de doctorat ; Université Mohamed Khider Biskra, Algérie , (2013).
- [15]: **L. B. Kong , J. Maa, W. Zhub et O. K. Tanb** ; Scripta mater. Vol 44, (2001).
- [16]: **A.P.SINGH, S.K.MISHRA, D.PANDEY, et . Low al**;" temperature synthesis of chemically homogeneous lead zirconate titanate ceramics (PZT) powders by a semi –wet method"; J. Mater. Sci, vol.28(1993).
- [17]: **S.VENKATARAMANI, J.V.BIGGERS**; "Reactivity of zirconia in calcining of lead zirconate-lead titanate composition prepared from mixed oxides"; Ceramic Bulletin, vol. 59 n°4, (1980).
- [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] : **R.A. Laudise** ;"Hydrothermal Synthesis of Crystal" ; J. Chem.Eng. News., Vol. 30; (1987).
- [20]: **S.K. Mishra, D. Pandey and A.P. Singh**; "Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  ceramics"; Appl. Phys. Lett, Vol. 69, (1996).
- [21]: **J.W. Kim et J.G. Heinrich**; "Influence of processing parameters on microstructure and ferroelectric properties of PZT-coated SiC fibers"; J. Euro. Ceram Vol. 25, (2005).
- [22]: **A. Benamira, A. Ringuede et V. Albin**; "Gadolinia-doped ceria mixed with alkali carbonates for solid oxide fuel cell applications: I. A thermal, structural and morphological insight"; J. Pow. Sour. Vol 196, (2011).
- [23]: **C. Fantozzi-Merle** ; "Etude de matériaux à base de liant hydraulique contenant des polluants" ; Thèse de doctorat , L'institut national des sciences appliquées de Lyon, France , (2003).
- [24]: **A.C. Pierre** ; "Introduction aux procédés sol-gel", Ed. Septima; (1992).

- [25]: **C.J. Brinker et G.W. Scherer**; "the physics and chemistry of sol-gel processing", Academic Press, (1990).
- [26]: **R.W. Schwartz**; "Chemical Solution Deposition of Perovskite Thin Films"; Chemistry Of Materials, Vol. 9, (1997).
- [27]: **L.B. Kong et J. Ma**; "PZT ceramics formed directly from oxides via reactive sintering"; Mater. Lett., Vol. 51; (2001).
- [28]: **L.B. Kong, J. Ma, R.F. Zhang, W. Zhu et O.K. Tan**; "Lead zirconate titanate ceramics achieved by reaction sintering of PbO and high-energy ball milled (ZrTi)O<sub>2</sub> nanosized powders", Mater. Lett., Vol. 55, (2002).
- [29]: **R.A. LAUDISE**; "Hydrothermal synthesis of crystals"; J. Chem. Eng. News, vol. 9, 1987.
- [30]: **R. LAL, R.KRISHNAN, P.RAMAKRISHNAN**;" Preparation and characterization of submicron reactive PZT powders, material science and engineering";vol. 96, (1987).
- [31]: **R.W.SCHWARTZ, D.A. PAYNE, D.J. EICHORST**;" Precipitation and properties of PZT and PLZT powders, Ultrastructure Processing of advanced ceramics"; Ed pr Mackenzie J.D. et Ulrich D.R., John Wiley and Sons, (1988).
- [32]: **M.FABER, J. LANNUTH, P. GREIL**;" Preparation and characterization of PZT submicron powders using a spray pyrolysis process"; Ceramic Processing Science et Technology, vol. 51(1995).
- [33]: **A.BENAMIRA**;"Mise au point d'une synthèse, en milieu oxonitrates alcalins fondus, de poudres de hafnane pure ou stabilisée. Caractérisation, frittage et essais mécaniques"; Thèse Doctorat, Lyon, France : Université Claude Bernard Lyon 1, (1997).
- [34]: **T.KIMURA, A. TAKENAKA, T. MUFINE, et al**;" Preparation of needle-like TiZrO and PZT powders"; J. Mater. Sci., vol. 27, (1992).
- [35]: **S .REY**;" Elaboration de céramiques piézoélectriques pour réseaux d'échographie"; Thèse Matériaux Lyon : Institut National de Sciences Appliquées,(1992).
- [36]: **A.C. PIERRE**;" Introduction aux procédés sol-gel"; Paris France , Septima, (1992).
- [37]: **C. J. BRINKER, G. W. SCHERER**; "Sol-gel science : The physics and chemistry of sol-gel processing"; Bonston : Academic Press, (1990).
- [38]: **A.ROUSSET**; "Chimie douce et science des matériaux"; Actualité chimique, vol. 4; (2000).
- [39]: **J.CHOY, Y.HAN, S.KIM**; "Hydroxide co-precipitation route to the piezoelectric oxide Pb(Zr, Ti)O<sub>4</sub> (PZT)"; J. Mater Chem, vol. 5, n°1 (1995).

- [40]: **J.CHOY, Y.HAN, S.KIM**; "Oxalate coprecipitation route to the piezoelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  oxide"; *J. Mater Chem.*, vol. 7, n°9; (1997).
- [41]: **K.R.M.RAO, A.V.PRASADA RAO, S.KOMARNENI**;" Reactive PZT precursor powder by coprecipitation"; *Mater. Lett*, vol.28, (1996).
- [42]: **L.EYRAUD, P. EYRAUD, F. BAUER**;" Current research in the field of PZT ceramics and ferroelectric polymers"; *Adv. Ceram. Mater*, vol.1, n°3, (1986).
- [43]: **T.B.Weston, A.H.Webster**;"Variation in properties with composition in lead zirconate Titanate ceramics"; *J. Canad. Ceram. Soc*, Vol.36, (1967).
- [44]: **R. Ouahes**;" Elements de radiocristallographie";(1984).
- [45]: **R. Zachariaz, J. Ilczuc et D. Bochenek**;"Influence of the technology conditions on the mechanical and dielectric properties of the PZT- base piezoceramics trasducers solid state phenomens"; Vol.89, (2003).
- [46]: **D. Louer, E. J. Mittemeijer**;"Powder diffraction in materials science", UMR 6511,CNRS, Rennes ,France, (2000).
- [47]: **G. Berti, R. Deihez, S. Norval, B. Perplinski, E. Tolle, J. Verollet**;" Standardisation of X-ray powder diffraction methodes";*mater. Scien. From.*, Vol. 443- 444, (2004).
- [48]:**A.SAKRI**; "  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.48}, \text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$  stabilité de la structure pérovskite et propriétés électromécaniques"; Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie, (2015).
- [49]: **P. A. Gut et L. Benguigui**; "X-ray study of the PZT solid solutions near morphotropic phase transition"; *Solid State Communication*, Vol.15 (1974).
- [50]: **A. I. Kingon, P. J. Terblenché et J. B. Clark**; "Effect of Reactant Dispersion on Formation of PZT Solid Solutions", *Ceramic International*, Vol. 8, N °. 3 (1982).
- [51]:**F.B.Abdallâh** ;"Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire  $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3 - x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  / Corrélations structures et propriétés"; Université Sciences et Technologies - Bordeaux ,France, (2013).



*Chapitre III :*  
*Partie expérimentale et*  
*résultat*

### III. Partie expérimentale et résultat

#### III.1.Choix des matières premières

Les matières premières sont des oxydes (PbO,ZrO<sub>2</sub>,TiO<sub>2</sub>,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

**Tableau III.1.** Les produits utilisée pour la synthèse

Les matières premières	Pureté (%)	Masse molaire (g/mole)
PbO	98	223.19
ZrO <sub>2</sub>	99	123.22
TiO <sub>2</sub>	99	83.996
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98	325,8091
ZnO	99.9	81.38
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.9	291.50

#### III.1.1.Matière de base

##### III.1.1.1.Oxyde de Plomb PbO

L'Oxyde de Plomb est un solide jaune avec une structure orthorhombique ( $a = 5.489\text{Å}$ ,  $b = 4.755\text{Å}$ ,  $c = 5.891\text{Å}$ ) portant alors le nom massicot ou sous forme d'un solide rouge 40 (Litharge) de structure quadratique ( $a = 3.9729\text{Å}$ ,  $c = 5.0192\text{Å}$ ) et qui présente un point de fusion à  $880^{\circ}\text{C}$ . Il y a une transition de l'Oxyde rouge au jaune à  $587^{\circ}\text{C}$  [1,2,3].



**Figure III.1:** Oxyde de plomb

### III.1.1.2.dioxyde de Titane $\text{TiO}_2$

C'est une poudre blanche au froid et jaune au chaud. Il présente un point de fusion à  $2000^\circ\text{C}$  et un point d'ébullition à  $3000^\circ\text{C}$ . Le rutile  $\text{TiO}_2$  est de structure quadratique et de paramètres  $a=4.59 \text{ \AA}$  et  $c=2.96 \text{ \AA}$  [1,4].



**Figure III.2:** Dioxyde de Titane

### III.1.1.3.L'oxyde de Zirconium $\text{ZrO}_2$

Zirconia (Oxyde de Zirconium) de couleur blanche [1,2]. Il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion, une conductivité thermique basse et un coefficient de frottement bas [1,5].

La structure est de type fluorine. La maille est monoclinique de paramètres  $a = 5.14\text{\AA}$ ,  $b = 5.20\text{\AA}$  et  $c = 5.21\text{\AA}$ ,  $\beta = 80.45$ . Sa température de fusion est de  $2700 \text{ C}^\circ$ .

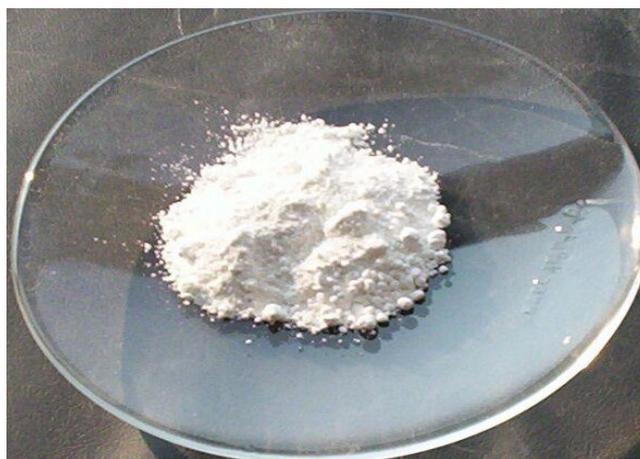


**Figure III.3:** Oxyde de zirconium

### III.1.2. Dopants

#### III.1.2.1. Oxyde de zinc ZnO

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule « 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, dans la formation d'eugénate, dans la composition d'aliments et de crèmes solaires[6] .



**Figure III.4:** Dioxyde de zirconium

#### III.1.2.2. Oxyde de lanthane

Oxyde de lanthane est  $\text{La}_2\text{O}_3$ , est un composé inorganique contenant l'élément des terres rares lanthane et de l'oxygène. Il est utilisé pour développer des matériaux ferroélectriques, en tant que composant de matériaux optiques, et il est une matière première pour certains catalyseurs[7].



**Figure III.5** Oxyde de lanthane

### III.1.2.3. Trioxyde d'antimoine $Sb_2O_3$

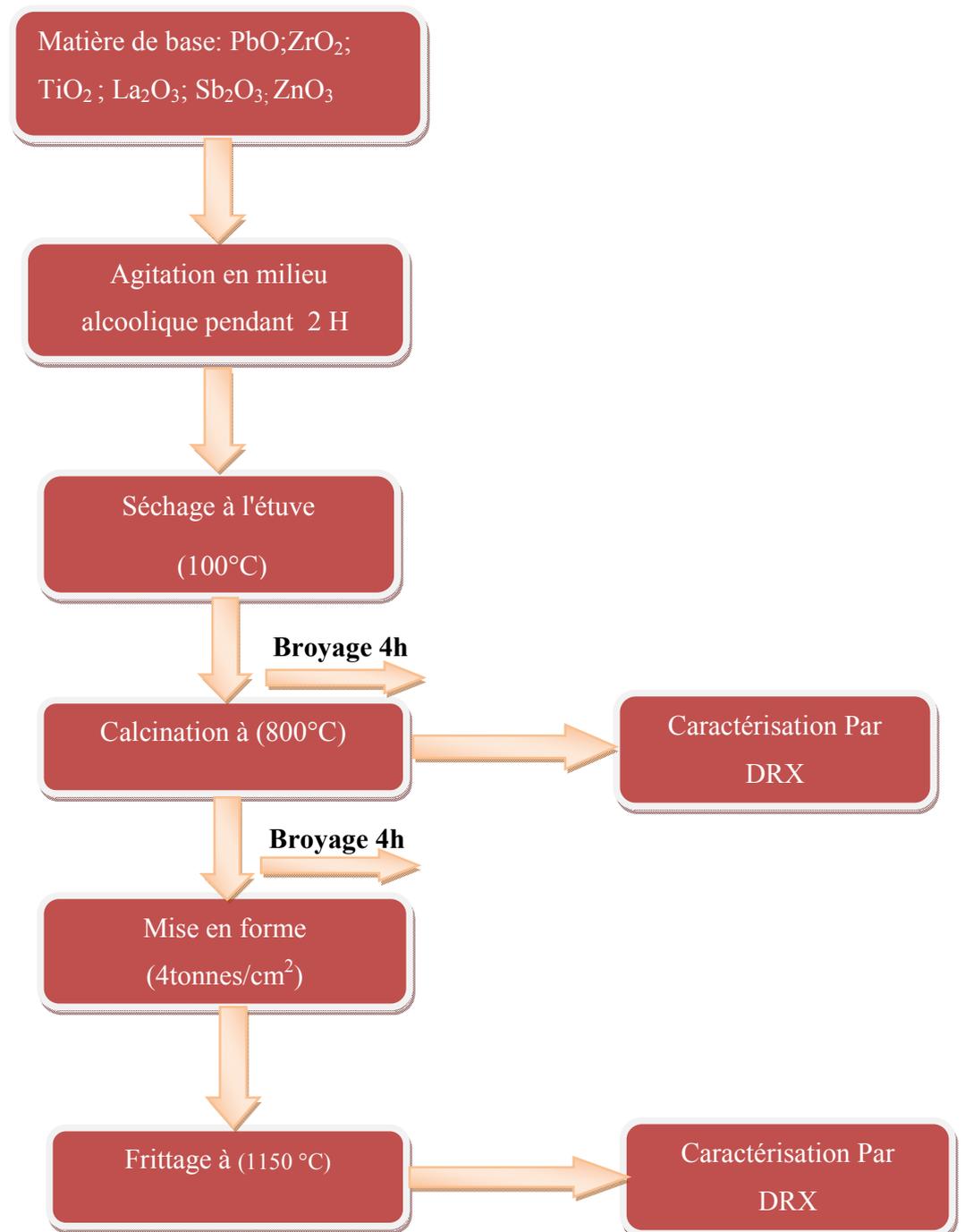
Le trioxyde d'antimoine, également appelé trioxyde de diantimoine ou oxyde d'antimoine(III), est un composé inorganique de formule  $Sb_2O_3$ . Il s'agit d'un oxyde d'antimoine se présentant au laboratoire sous la forme d'une poudre blanche, sa forme minérale étant la sénarmontite (cristaux cubiques incolores) ou la valentinite (cristaux orthorhombiques blancs)[8].



**Figure III.6** Trioxyde de diantimoine

### III.2. Les étapes du procédé voie solide

Les différentes étapes de synthèse sont représentées dans l'organigramme suivant (Figure III.7).



**Figure III.7:** Différentes étapes de préparation des échantillons par la méthode voie solide.

### III.3.Mélange et Broyage

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 opération uniforme des précurseur.

Les quantités des produits nécessaires pour la synthèse des échantillons sont mélangées en milieu alcoolique avec l'agitation pendant 2 heures. Puis le séchage du mélange obtenu dans une étuve à une température de 100°C. l'étuve utilisé est sous la marque "Binder"



**Figure III. 8:** L'étuve.

La poudre obtenue a été broyée à l'aide d'un mortier en verre pendant 4 heures. Le broyage permet d'obtenir d'une poudre très fine ce qui favorise la cinétique de la réaction.



**Figure III.9:** Mortier en verre

La calcination des poudres s'effectue dans un four de la marque "Heraeus". La durée de palier 800°C est de 2 heures.



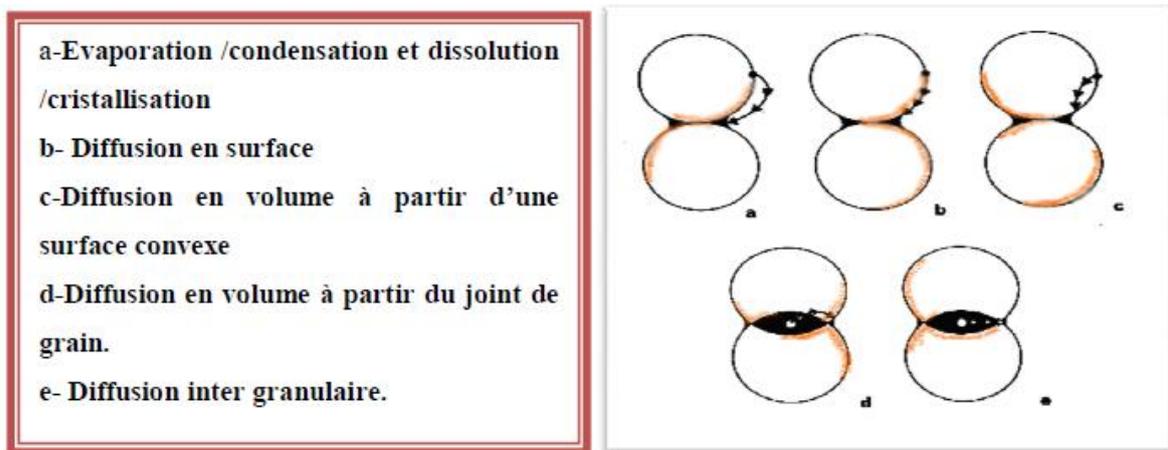
**Figure III.10:** Four

Après l'étape de calcination on a rebroyé manuellement les échantillons pendant 4 heures, le compactage est effectué à l'aide d'une presse de la marque "Specac". La presse utilisée est montrée dans la figure suivante:



**Figure III.11:** Presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles

Les pastilles obtenues à différentes pressions ont été met dans une étuve à 100°C pendant 2heures pour éliminer le maximum d'humidité avant d'être passés au frittage à température (1150°C) dans un four. Il faut noter que le frittage est l'ultime étape du cycle de préparation d'un matériau céramique de base PZT. Le frittage peut être définie comme la consolidation par action de la chaleur d'une agglomération granulaire plus ou moins compacte, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs de ses constituants il minimise de l'énergie libre de surface d'un solide et fait intervenir plusieurs mécanismes de transfert de matière comme le montre la figure suivante [9.10]:



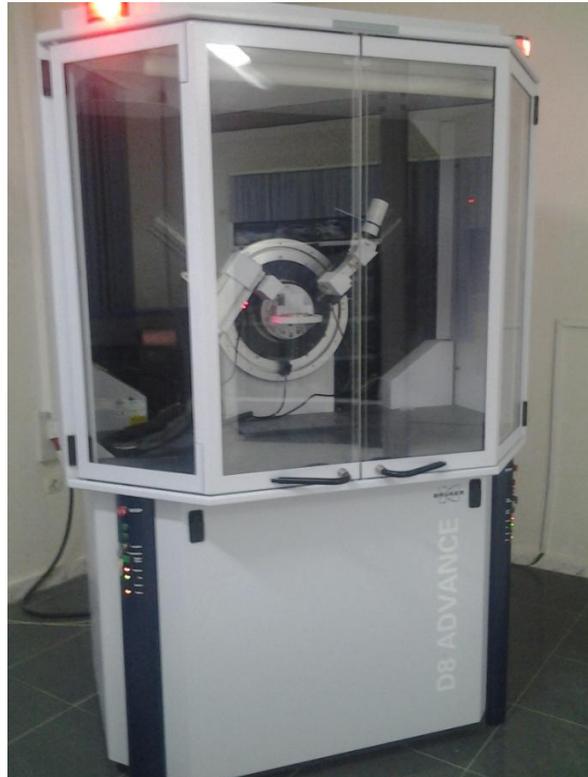
**Figure III.12:** Mécanismes de transfert de matières [9.11]

### III.4. Technique de caractérisation

#### III.4.1. Diffraction des Rayons X

Cette analyse permet d'obtenir un certain nombre d'information sur les caractéristiques structurales telles que les phases en présence, leur proportion et leur structure cristalline. Le principe de cette méthode est présenté en détaille dans Chapitre II.

L'analyse DRX d'échantillon calciné à 800°C et fritté à 1150C est effectuée à l'aide d'un diffractomètre BRUCKERS D8 ADVANCE (figure III.13)



**Figure III.13:** Diffractomètre BRUCKERS D8 ADVANCE.

### III. 5. Résultats et discussion

#### III.5.1. Résultats de diffraction des rayons X

La figure III.14 et la figure III.15 montrent le diffractogramme des rayons X de notre échantillon après calcination à 800°C et après le frittage à 1150°C respectivement. Les diffractogrammes montrent la présence d'une microstructure monophasique ( $\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9775}\text{O}_3$ ) pour la calcination et ( $\text{La}_{0.1}\text{O}_3\text{Pb}_{0.9}\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}$ ) pour le frittage. La phase rhomboédrique et la phase tétragonale est identifiés par l'analyse des pics qui est situé à l'angle de diffraction  $2\theta$  entre  $43^\circ$  et  $47^\circ$  suivant le plan (hkl) (200) rhomboédrique et (002) tétragonale conformément à la fiche JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards). On constate aussi que le pic le plus intense est situé à  $2\theta=29.5^\circ$

- **Calcination à 800°C**

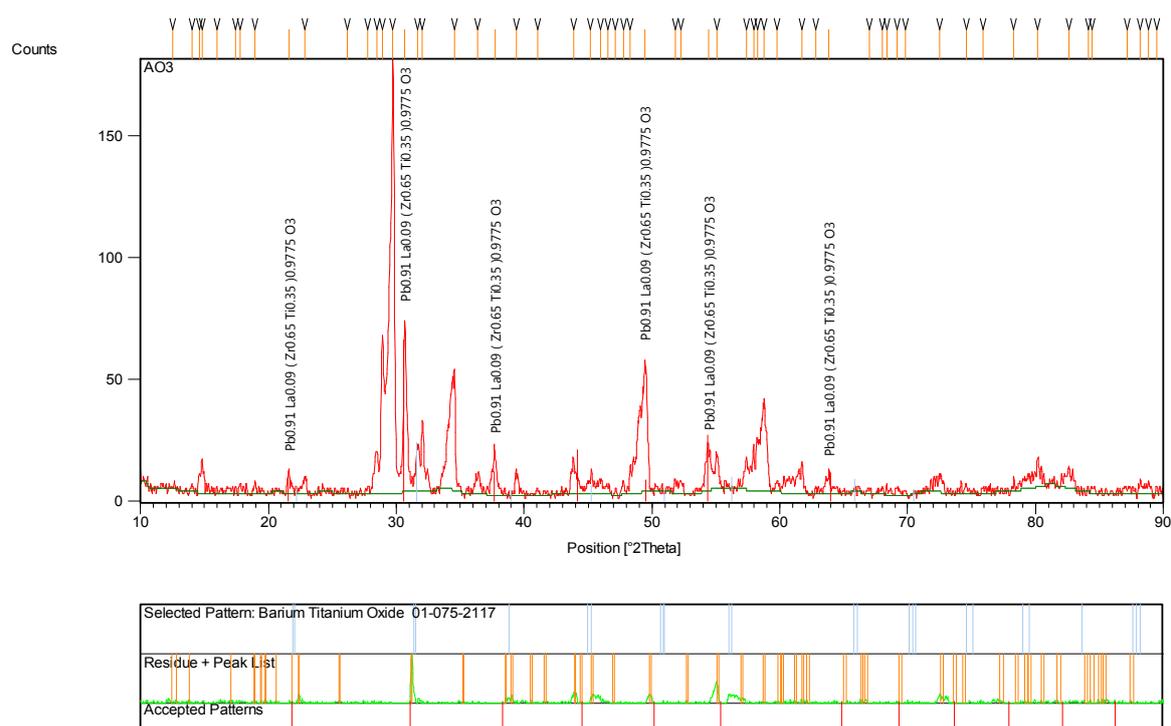


Figure III.14 : diffractogramme des rayons X de PLZT préparé

**Tableau III.2:** Identification des phases formées dans l'échantillon préparé (PLZT)

<b>2<math>\theta</math></b>	<b>Intensité pic</b>	<b>Produit</b>
21,5	12.5	$\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9775}\text{O}_3$
30.5	75	$\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9775}\text{O}_3$
38	25	$\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9775}\text{O}_3$
49.5	59.375	$\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9775}\text{O}_3$
54.1	28.125	$\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9775}\text{O}_3$
64	12.5	$\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9775}\text{O}_3$

**Tableau III.3:** Identification des phases présentant dans l'échantillon préparé selon les spectres typiques

<b>Interval 2<math>\theta</math></b>	<b>Intensité pic</b>	<b>Phase</b>
21-22	12,5	Rhombohedrique
43-45	18.75	
52-54	10.9375	

• Frittage à 1150°C

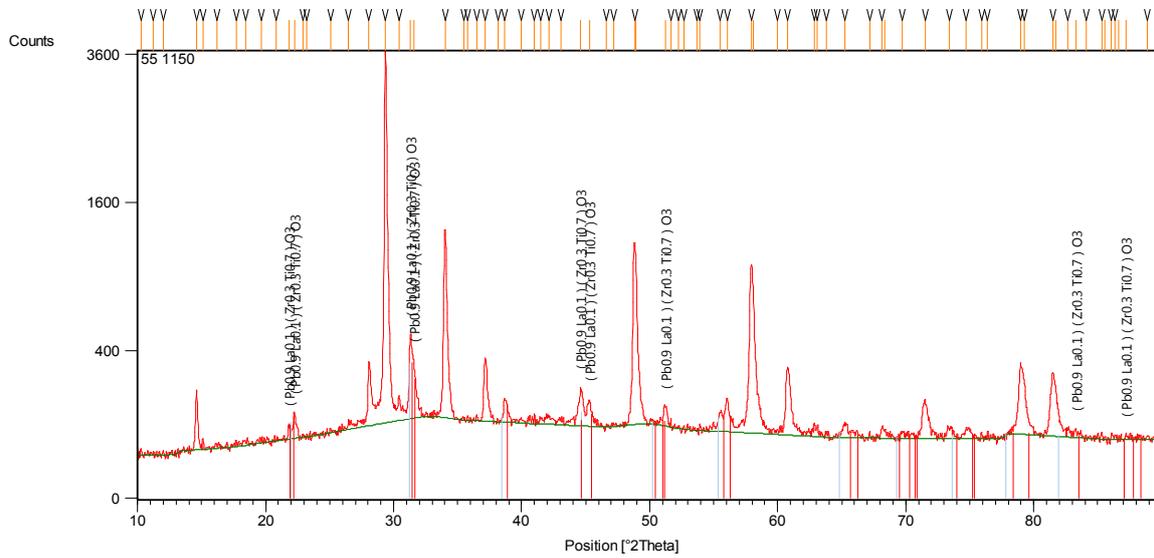


Figure III.15 : diffractogramme des rayons X de PLZT préparé

Tableau III.4: Identification des phases formées dans l'échantillon préparé (PLZT)

2θ	Intensité pic	Produit
21,5	168.421	$\text{La}_{0.1}\text{O}_3\text{Pb}_{0.9}\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}$
30.5	294.7368	$\text{La}_{0.1}\text{O}_3\text{Pb}_{0.9}\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}$
38	231.5789	$\text{La}_{0.1}\text{O}_3\text{Pb}_{0.9}\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}$
49.5	1500	$\text{La}_{0.1}\text{O}_3\text{Pb}_{0.9}\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}$
54.1	210.5263	$\text{La}_{0.1}\text{O}_3\text{Pb}_{0.9}\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}$
64	189.4736	$\text{La}_{0.1}\text{O}_3\text{Pb}_{0.9}\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}$

**Tableau III.5:** Identification des phase présentant dans l'échantillon préparé selon les spectres typiques

Interval 2 $\theta$	Intensité pic	Phase
21-22	210.5263	<b>Tétragonale</b>
43-45	315.7894	
52-54	200	

Les paramètres de maille sont déterminés par l'évolution de la position du pic de la phase formée à l'aide de logiciel X'pert Highscore (ou Xpowder). Le tableau III.7 et le tableau III.9 montrent les paramètres cristallins de notre échantillon PLZT après calcination à la température de 800°C et la température de frittage à 1150°C respectivement. Et les tableaux III.6 et III.8 montrent les paramètres cristallins selon la fiche JPCDS à 800°C et à 1150°C respectivement.

- **Calcination à 800°C**

**Tableau III.6 :** Paramètres cristallins de l'échantillon préparé type de PLZT selon la fiche JCPDS

Température	Paramètres de mailles						Type de phase
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Alfa (°)	Béta (°)	Gamma (°)	<b>Rhombohedrique</b>
800°C	5.7414	5.7414	7.1409	90.00	90.00	120.00	

**Tableau III.7:** Paramètres cristallins de l'échantillon préparé de type PLZT corrigée

Température	Paramètres de mailles corrigés			Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Volume de la maille (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	Space groupe
	a (Å)	b (Å)	c (Å)			
800°C	5.7686	5.7686	7.1521	7.99	237.99	R

- Frittage à 1150°C

**Tableau III.8 :** Paramètres cristallins de l'échantillon préparé type de PLZT selon la fiche JCPDS

Température	Paramètres de mailles						Type de phase
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Alfa (°)	Béta (°)	Gamma (°)	Tétragonale
1150°C	3,9826	3,9826	4,0521	90,0000	90,0000	90,0000	

**Tableau III.9:** Paramètres cristallins de l'échantillon préparé de type PLZT corrigée

Température	Paramètres de mailles corrigés			Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Volume de la maille (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	Space groupe	Space group number:	Z
	a (Å)	b (Å)	c (Å)					
1150°C	4.0040	4.0040	4.0611	7,99	95.1076	P4/mmm	123	1

---

## Références

- [1]: **F.KAHOUL**;" Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé détermination de la frontière morphotropique (FMP)"; Thèse de Doctorat; Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie,(2013).
- [2]: **C. DUVAL**, Technique de l'ingénieur A,(1982).
- [3]: **P. A. COX**;" the electronic structure and chemistry of solids", Oxford University Press, Oxford, Angleterre,(1987).
- [4]: **J. ANGENAULT**;"Symétrie et structure, cristalochimie du solide"; Paris, France, (2001).
- [5]: **S. KALPAKJIAN** et **S. R. SCHMID**, Manufacturing processes for engineering materials fourth edition, Prentice Hall, (2003).
- [6]: Disponible sur le site [http://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde\\_de\\_zinc](http://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_de_zinc), 11/04/2015
- [7]: Disponible sur le site [http://en.wikipedia.org/wiki/Lanthanum\\_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Lanthanum_oxide) ,11/04/2015
- [8]: Disponible sur le site [http://fr.wikipedia.org/wiki/Trioxysde\\_d'antimoine](http://fr.wikipedia.org/wiki/Trioxysde_d'antimoine), 11/04/2015
- [9]: **A. SAKRI**; " (1-x)Pb(Zn<sub>1/3</sub>,Sb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>– xPb<sub>0.98</sub>La<sub>0.02</sub>(Zr<sub>0.48</sub> ,Ti<sub>0.52</sub>)O<sub>3</sub> stabilité de la structure pérovskite et propriétés électromécaniques"; Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie, (2015).
- [10]: **L. K. Ho** ; "Study of piezoelectric transducers in smart structure applications"; these de doctorat, université Polytechnique de Hong Kong, Chine (2005).
- [11]: **E. Boucher**; " Elaboration et caractérisation de céramique PZT BI-Substituée et Modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique "; Thèse de doctorat, institut National des Sciences Appliquées INSA de Lyon , France ,(2002).



# *Conclusion générale*

## **Conclusion générale**

Ce sujet de fin d'étude est s'intéressé à la synthèse d'un nouveau matériau de type céramique à base de PLZT selon la formule:0.5PZS-0.5PLZT où lantane est incorporé comme un dopant.

Notre travail expérimental comporte donc deux parties :

**La première partie** : consacrée à la préparation des échantillons selon la formule 0.5PZS-0.5PLZT. La méthode choisie pour élaborer notre produit est la méthode par voie solide dite méthode classique qui consiste à faire réagir à haute température un mélange pulvérulent d'oxydes. Les réactifs de départ sont l'oxyde de plomb (PbO), le dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) , l'oxyde de Lanthane ( $La_2O_3$ ), l'oxyde de Zinc (ZnO), l'oxyde d'antimoine ( $Sb_2O_3$ ) et dioxyde de titane ( $TiO_2$ ). Comme avantages de cette méthode on peut dire qu'elle est facile à mettre en œuvre et peu couteuse (appareillage).

**La deuxième partie** : La caractérisation structurale par diffraction des rayons X montre d'une façon très claire qu'on a réussie de préparer un matériau céramique de type PLZT. Ce qui concerne la température choisi soit pour la calcination ( $800^\circ C$ ) ou pour le frittage ( $1150^\circ C$ ) on peut dire ces deux températures favorise la cinétique de formation notre matériau PLZT.