



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

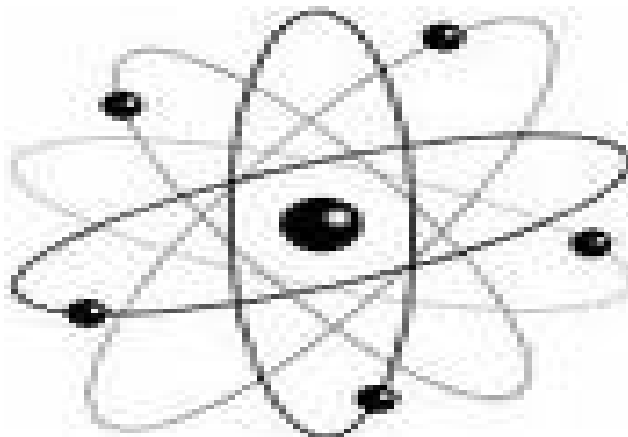


Département des Sciences de la Matière

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

Synthèse et caractérisation d'un matériau de structure pérovskite à base de plomb

Présenté par :

ABDELLI Romissa Kaouther

Devant le jury :

<i>Mme. Nora ABDESSALEM</i>	<i>M.C.A</i>	<i>Université de Biskra</i>	<i>Président</i>
<i>Mr. Abdelhek MEKLID</i>	<i>M.A.A</i>	<i>Université de Biskra</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Mme. Karima BOUNAB</i>	<i>M.C.B</i>	<i>Université de Biskra</i>	<i>Examineur</i>

2017-2018

Remerciements

Avant d'entamer ce mémoire je tiens à remercier avant tout Allah tout puissant qui m'a donné le courage et la patience durant toutes les années d'études et m'avoir donné la force et la foi d'arriver à ce moment-là.

*Je tiens d'abord à remercier «**Abdelhek MEKLID**», qui m'a honorée par son encadrement, pour sa direction, ses conseils, et aussi mes sincères remerciements aux membres jury. Et tous mes enseignants du département Sciences de la Matière durant mes années des études.*

*Je tiens aussi à remercier tous ceux qui nous ont aidées de près ou de loin pour réaliser ce travail, surtout les techniciens et ingénieurs de laboratoire de chimie et aussi **Mr. Ibrahim GASMI**, Ingénieur au laboratoire des rayons X, Université de Biskra pour l'analyse DRX.*

En fin j'adresse mes remerciements à ma famille et tous mes amis

Dédicace

Je dédie ce modeste travail au cœur plein de tendresse et l'amour à mes très chers parents qui sont sacrifient pour mon bonheur et ma réussite pendant mes études.

Mes chers frères et sœurs pour m'encourager.

A mon adorable sœur Radia qui m'a toujours aide et encouragé.

A ma grande famille chacun par son nom.

A toutes mes amies

A tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce mémoire.



Sommaire

Sommaire	i
Liste des Figures	iv
Liste des tableaux	viii
Introduction générale.....	1
Bibliographies	3

Chapitre 1 : Généralités sur les céramiques PZT

I.1 Introduction	4
I.2 Matériaux céramique	4
I.2.1 Définition.....	4
I.2.2 Propriétés générales des céramiques.....	4
I.2.2.1 Liaison chimiques	4
I.2.2.2 La microstructure	5
I.2.3 Propriétés physiques des céramiques.....	6
I.2.3.1 La diélectricité.....	6
I.2.3.2 La piézoélectricité	6
I.2.3.3 La pyroélectricité	7
I.2.3.4 Ferroélectriques.....	7
I.3 Les matériaux de la structure pérovskites	8
I.3.1 Présentation de la structure pérovskite ABX_3	8
I.3.2 Conditions de stabilité de la structure pérovskite	9
I.3.2.1 Condition d'électroneutralité.....	9
I.3.2.2 Condition stœchiométrique	9
I.3.2.3 Condition géométrique.....	9
I.4 Le PZT ou zirconate titanate de plomb	10
I.4.1 Introduction.....	10
I.4.2 Structure de la pérovskite PZT	10
I.4.3 Diagramme des phases de la solution solide PZT	11
I.4.4 Réaction chimique de formation PZT.....	13

I.4.5	Le dopage dans les céramiques de PZT.....	14
I.4.6	Applications des céramiques piézoélectriques	15
	Bibliographies	16

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

II.1	Introduction.....	19
II.2	Méthodes de préparation des oxydes mixtes	19
II.2.1	La méthode céramique	19
II.3	Procédure expérimentale.....	21
II.3.1	Produits de départ.....	21
II.3.1.1	Les produits de base	21
II.3.1.2	Les dopants.....	23
II.3.2	Mode de préparation des échantillons	25
II.3.2.1	Pesée et agitation	27
II.3.2.2	Etuvage.....	27
II.3.2.3	Broyage.....	27
II.3.2.4	Calcination.....	28
II.3.2.5	Rebroyage.....	29
II.3.2.6	La mise en forme	29
II.3.3	Frittage	30
II.4	Techniques de caractérisation structurales des poudres calcinées et céramiques frittées....	32
II.4.1	La densité	32
II.4.2	La porosité.....	33
II.4.3	Technique de diffraction des rayons X sur poudres	33
II.4.3.1	Diffractomètre Brucker-Axs type D8 Advance.....	35
II.4.4	Analyse par MEB	36
II.4.5	Spectroscopie infrarouge (IR)	37
II.4.6	Granulométrie laser	38
	Bibliographies	40

Chapiter 3 : Etude structurale et morphologique de la solution solide PZT-FZS

III.1 Introduction	42
III.2 Synthèse	42
III.3 Etude des critères de stabilité de la structure pérovskite	43
III.3.1 Condition d'électroneutralité.....	44
III.3.2 Condition stœchiométrique	44
III.3.3 Condition géométrique	45
III.4 Résultats et discussion	44
III.4.1 Etude morphologique des céramiques PZT-FZS	46
III.4.1.1 La densité	46
III.4.1.2 La porosité.....	47
III.4.1.3 MICROSTRUCTURE	49
a) La microscopie électronique à balayage (MEB)	49
b) Analyse spectrométrique dispersive en énergie (EDS).....	53
c) Caractérisation granulométrique	55
III.4.2 Caractérisation structurale des céramiques PZT-FZS	58
III.4.2.1 Analyse par diffraction des rayons X	58
a) les poudres PZT-FZS calcinées.....	58
b) Etude cristallographique des PZT-FZS.....	59
c) les poudres PZT-FZS frittés	60
III.4.2.2 Analyse des phases par spectrométrie infrarouge (IR).....	66
Bibliographies	69

Liste des Figures

Figure (I-1) :	Lustration des différents types de liaisons, ainsi la zone des liaisons concernant les céramiques et les verres.....	5
Figure (I-2) :	Microstructure typique d'une surface céramique.....	5
Figure (I-3) :	Effet piézoélectrique directe.....	6
Figure (I-4) :	Effet piézoélectrique inverse.....	7
Figure (I-5) :	(a) Maille élémentaire de la structure pérovskite idéale. (b) Arrangement tridimensionnel des octaèdres BX_6 de la structure pérovskite	8
Figure (I-6) :	Quelques élément occupes les sites A et B.....	8
Figure (I-7) :	Structure de la maille pérovskite cubique.....	10
Figure (I-8) :	Diagramme de phase du $Pb (Zr_x Ti_{1-x})O_3$, la région grise est la phase morphotropique	12
Figure (I-9) :	Les déformations possibles de la structure PZT.....	12
Figure (I-10) :	Diagramme de phase dans le système $PbO : TiO_2 - PbO : ZrO_2$ en fonction de la température.....	13
Figure (I-11) :	Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs.....	14
Figure (II-1) :	La poudre de monoxyde de plomb PbO	21
Figure (II-2) :	Oxyde de Zirconium ZrO_2	22
Figure (II-3) :	Oxyde de titane TiO_2	23
Figure (II-4) :	L'oxyde de fer Fe_2O_3	23
Figure (II-5) :	L'oxyde de Zinc ZnO	24
Figure (II-6) :	Trioxyle d'Antimoine Sb_2O_3	24
Figure (II-7) :	Les principales d'étapes de préparation des céramiques de PZT.....	26
Figure (II-8) :	Etuve.....	27

Figure (II-9) :	Un mortier en verre.....	28
Figure (II-10) :	Cycle thermique de calcination.....	28
Figure (II-11) :	Rebroyage après la calcination.....	29
Figure (II-12) :	La presse et le moule utilisée pour la préparation des pastilles.....	29
Figure (II-13) :	Schéma de principe de la compression uni-axiale.....	30
Figure (II-14) :	Dispositif de frittage	31
Figure (II-15) :	Cycle thermique de frittage	31
Figure (II-16) :	Les étapes de frittage	32
Figure (II-17) :	Pied à coulisse électronique.....	32
Figure (II-18) :	Principe de la loi de Bragg.....	34
Figure (II-19) :	Principe du diffractomètre à poudre.....	35
Figure (II-20) :	Diffractomètre BRUKER-AXS type ADVANCE D8.....	35
Figure (II-21) :	Le microscope électronique à balayage de type TESCAN-VEGA3.....	36
Figure (II-22) :	Le schéma d'un microscope électronique à balayage.....	37
Figure (II-23) :	Schéma de principe du spectrophotomètre FTIR et Spectromètre infrarouge FTIR utilisé.....	38
Figure (II-24) :	Principe de fonctionnement du granulométrie Laser et Granulométrie laser.....	39
Figure (III-1) :	Evolution de la densité en fonction de la température de frittage.....	46
Figure (III-2) :	Evolution de la densité en fonction du taux de Zirconium.....	47
Figure (III-3) :	Evolution de la porosité en fonction du taux de Zirconium pour tous les échantillons frittés à 1180 °C.....	48
Figure (III-4) :	Evolution de la porosité et la densité en fonction du taux de Zirconium pour tous les échantillons frittés à 1180 °C.....	49
Figure (III-5) :	Micrographes du MEB pour l'échantillon N°4 (2/52/46) à différentes température de frittage : (1)-1100°C, (2)-1150°C, (3)-1180°C et (4)-1190°C.....	50

Figure (III-6) :	Micrographes du MEB pour les quatre compositions frittées à 1180°C : (a)- 2/49/49 ; (b)-2/50/48 ; (c)-2/51/47 ; (d)-2/52/46.	51
Figure (III-7) :	L'évolution de la taille moyenne des grains pour l'échantillon N° 4 (2/52/46) à différentes température de frittage.....	52
Figure (III-8) :	L'évolution de la taille des grains en fonction en fonction du taux de zirconium pour toutes les compositions PZT-FZS fritté à 1180°C.....	52
Figure (III-9) :	Les spectres de l'eds pour tous les échantillons frittés à 1180 °C.	54
Figure (III-10) :	Distribution granulométrique des particules pour tous échantillons PZT- FZS calciné à 900 °C	56
Figure (III-11) :	Distribution granulométrique des particules pour tous échantillons PZT- FZS frittés à 1180 °C	57
Figure (III-12) :	Diffractogramme pour tous échantillons PZT-FZS calciné à 900°C....	58
Figure (III-13) :	Courbe de diffraction typique des phases : tétragonale (T) et rhomboédrique (R).	59
Figure (III-14) :	Les différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R).....	60
Figure (III-15.a) :	Le diffractogramme de PZT-FZS (2/49/49) frittés à 1180 °C.	61
Figure (III-15.b) :	Le diffractogramme de PZT-FZS (2/50/48) frittés à 1180 °C.	62
Figure (III-15.c) :	Le diffractogramme de PZT-FZS (2/51/47) frittés à 1180 °C.....	62
Figure (III-15.d) :	Le diffractogramme de PZT-FZS (2/52/46) frittés à 1180 °C.	63
Figure (III-16) :	Les Diagrammes de rayons X pour tous échantillons PZT-FZS frittés à 1180 °C.....	63
Figure (III-17) :	Evolution des paramètres de maille en fonction du taux en zirconium des compositions frittés à 1180°C.	66

- Figure (III-18.a) :** Spectre d'absorption IR de la composition (2 /49/49) à les températures ambiante, de calcination 900 °C et de frittage optimale 1180 °C 67
- Figure (III-18.b) :** Spectre d'absorption IR de la composition (2 /50/48) à les températures ambiante, de calcination 900 °C et de frittage optimale 1180 °C... 67
- Figure (III-18.c) :** Spectre d'absorption IR de la composition (2 /51/47) à les températures ambiante, de calcination 900 °C et de frittage optimale 1180 °C... 68
- Figure (III-18.d) :** Spectre d'absorption IR de la composition (2 /52/46) à les températures ambiante, de calcination 900 °C et de frittage optimale 1180 °C... 68

Liste des tableaux

Tableau (I-1):	Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.....	10
Tableau (I-2):	Les substitutions donneurs et accepteurs connu dans la pérovskite PZT.....	15
Tableau (II-1):	les avantages et les inconvénients.	20
Tableau (II-2) :	Les principales caractéristiques cristalochimiques de monoxyde de plomb PbO.....	21
Tableau (II-3):	Caractéristiques des produits de départs.....	25
Tableau (III-1):	Différentes compositions préparées pour notre étude.	42
Tableau (III-2):	Rayons ioniques et pourcentage des éléments composant les Matrices préparés.....	43
Tableau (III-3):	Les conditions d'électroneutralité.	43
Tableau (III-4):	La condition stœchiométrique	44
Tableau (III-5):	La condition géométrique	44
Tableau (III-6):	Les masses nécessaires des oxydes pour les différentes compositions....	45
Tableau (III-7):	Les caractéristiques des courbes de la distribution granulométrique pour tous les échantillons PZT-FZS calciné à 900 °C.....	55
Tableau (III-8):	Région de coexistence des phases Tétragonale – Rhomboédrique l'indexation des plans correspondant.	60
Tableau (III-9):	Nature des phases cristallographiques de tous les échantillons fritté à 1180 °C.....	64

Tableau (III-10): Paramètre cristallins réels de maille d'après la fiche JCPDS (Logiciel X'PERT high score)64

Tableau (III-11): Paramètres cristallins corrigé de l'échantillon préparé de type PZT65

Introduction générale

Introduction générale

Les composées à base d'oxyde de formule générale $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ de structure pérovskite (ABO_3) appelées PZT présentent des propriétés particulièrement intéressantes. Elles sont ferroélectriques dans une grande gamme de températures y compris à température ambiante en fait, ce sont des matériaux qui se prêtent bien aux investigations expérimentales et qui entrent dans la fabrication industrielle de nombreux composants électroniques comme dispositifs à haute fréquence, résonateurs, transducteurs électromécaniques, capteurs, condensateurs électriques, moteurs piézoélectriques etc... Ceci est grâce à leurs propriétés diélectrique très intéressantes et à leurs couplage électromécanique [1].

Les céramiques piézoélectriques $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ attestent de l'importance de ces matériaux au voisinage de la frontière morphotropique de phase où coexistent les deux phases et exhibent les valeurs les plus élevés de la constante diélectrique et du facteur de couplage. Cette frontière sépare les deux phases ferroélectriques, l'une tétragonale et l'autre rhomboédrique [2]. Des études ont montré que les dopants conduisent au déplacement de cette frontière [3]. En fait un changement quelconque par dopage au moyen d'oxydes métalliques ou par substitution des éléments, déplace la frontière morphotropique vers la droite ou vers la gauche. Cependant la zone de coexistence des deux phases ferroélectriques est sensible aux additifs. Bien qu'il y ait de nombreux travaux sur la localisation de la frontière morphotropique de phase, il existe des controverses considérables au sujet de la nature et la composition exacte de cette frontière.

Les propriétés de ces matériaux dépendent de leur microstructure qui, elle-même, est entièrement déterminée par la composition chimique et par le cycle de leur élaboration. Ces propriétés sont généralement améliorées par l'ajout d'un plusieurs cations qui vont se substituer au Pb^{+2} en site (A) et/ou au couple ($\text{Zr}^{+4}/\text{Ti}^{+4}$) en site (B) de la pérovskite.

Notre objectif est donc d'élaborer, synthétiser et de caractériser un nouveau matériau en céramique substitués de formule générale :

$0.02\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5},\text{Zn}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3 - x\text{PbZrO}_3 - (0,98-x)\text{PbTiO}_3$; abrégée dans la suite PZT-FZS.

Ce mémoire est subdivisé comme suit :

Chapitre 1 nous avons expliquée de manière simplifié les notions de base concernant les céramiques piézoélectrique, la structure de la maille pérovskite et les solutions solides PZT.

Nous entamerons le deuxième chapitre par la méthode utilisé pour préparer notre échantillon PZT-FZS, ainsi une présentation des techniques de caractérisations.

Dans le troisième chapitre, nous interprétons les résultats de la caractérisation structurale de $0,02\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5},\text{Zn}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3 - x\text{PbZrO}_3 - (0,98-x)\text{PbTiO}_3$ en fonction de la température de frittage et la concentration de zircon à l'aide de plusieurs techniques expérimentales.

Enfin, nous clôturerons ce mémoire par une conclusion générale, l'ensemble des résultats obtenus sera récapitulé et discuté.

Références

- [1] **M. Abba, Z. Necira, N. Abdessalem, A. Meklid, H. Menasra, A. Boutarfaia.** *Elaboration et Caractérisation Dielectrique D'un Matériau Ferroélectrique De Type PZT Dope.* 2013, Journal of Fundamental and Applied Sciences, Vol. 5, pp. 221-230.
- [2] **Fares Kahoul, Louanes Hamzioui, Ahmed Boutarfaia.** *Synthèse et caractérisation de nouvelles céramiques PZT-SFN.* Ouargla: 2012, International Days of Organometallic Chemistry and Catalysis JICOC, pp. 58-67.
- [3] **X. P Jiang.** *The influence of PbZr_{0.3}/PbTi_{0.3} ratio on diffuse phase transition of Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbZr_{0.3}-PbTi_{0.3} system near the morphotropic phase boundary.* June 2000, Materials Letters, Vol. 44, pp. 219-222.

Chapitre 1 :

Généralités sur les céramique PZT

I. Généralités sur les céramique PZT

I.1 Introduction

Les premiers matériaux piézoélectriques à base de zircono-titanate de plomb (PZT) ont été élaborés dès 1954. Les excellentes propriétés piézoélectriques de ces céramiques ont été mises en évidence par Jaffe, Roth et Mazullo [1].

Aujourd'hui les PZT entrent dans la fabrication de nombreux transducteurs

Ferroélectriques. En effet, ils ont remplacé les céramiques de titanate de baryum (BaTiO_3) dans de nombreux cas, parce qu'ils sont plus performants [2].

I.2 Matériaux céramique

I.2.1 Définition

La racine grecque du mot céramique est « **Kéramos** » qui signifie « argile ». C'est un produit issu de la cuisson d'une terre argileuse qui peut être émaillée ou vitrifiée en surface pour donner des produits céramiques: la faïence, de la porcelaine...etc. .

Une céramique est un matériau solide de synthèse et qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration [3].

I.2.2 Propriétés générales des céramiques

I.2.2.1 Liaison chimiques

On différencie les céramiques à caractère majoritairement covalent et celles à caractère majoritairement ionique dans leurs liaisons atomiques. Donc on a une association de deux liaisons ioniques et covalentes dit : liaisons iono-covalentes [4].

Les céramiques iono-covalentes, montre une bande de valence remplie et une bande de conduction entièrement vide, d'où leur propriétés d'isolants.

Les liaisons iono-covalentes son des liaisons particulièrement stables et fortes, ce qui rend les températures de fusion des céramiques très élevées [4].

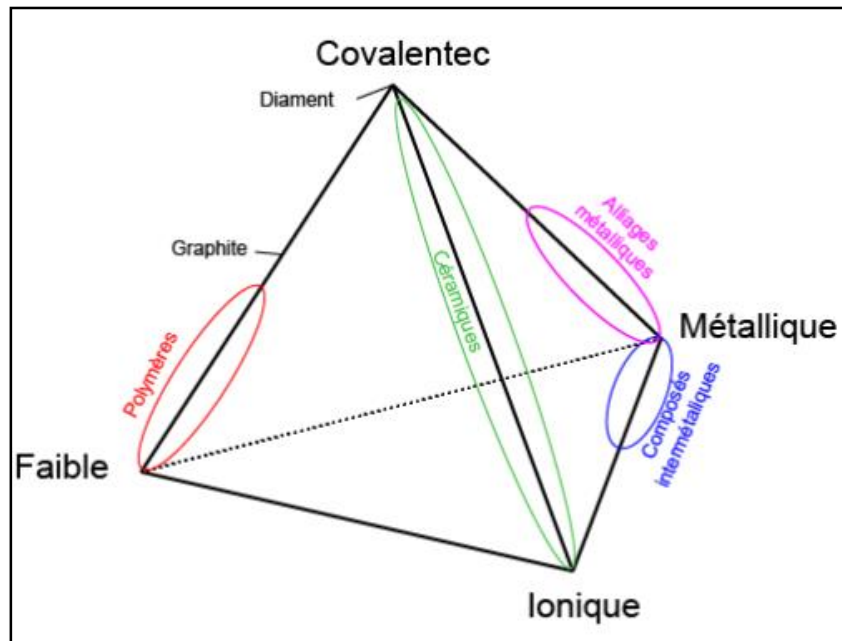


Figure (I-1) : Illustration des différents types de liaisons, ainsi la zone des liaisons concernant les céramiques et les verres. [5]

I.2.2.2 La microstructure

La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones appelées (joints de grains) comme illustré en (Figure I-2) [6].

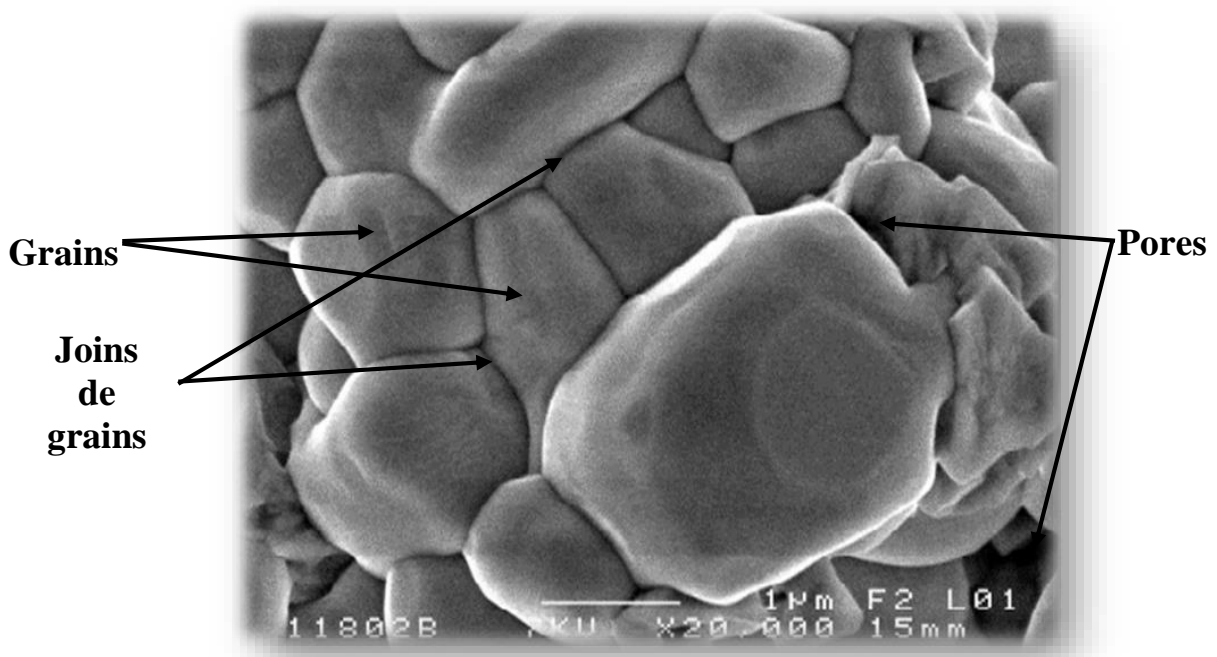


Figure (I-2) : Microstructure typique d'une surface céramique.

I.2.3 Propriétés physiques des céramiques

I.2.3.1 La diélectricité

Un diélectrique est un ensemble d'atomes ou de molécules constitués d'électrons (négatifs) et de noyaux (positifs), l'ensemble est électriquement neutre. C'est un milieu qui ne peut pas conduire le courant électrique. A ce titre, on l'appelle parfois isolant électrique. On compte parmi ces milieux le verre et de nombreux plastiques.

Malgré l'impossibilité des milieux diélectriques à conduire le courant, ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques. En effet, et sous l'effet d'un champ électrique extérieur, il se produit un très faible déplacement des charges négatives et positives. Les électrons présents dans un milieu diélectriques ne peuvent pas, par définition, se déplacer sur des grandes distances. Ils peuvent par contre présenter des mouvements d'amplitude très petite à l'échelle macroscopique, mais qui peuvent être à l'origine de nombreux phénomènes. Ces mouvements sont souvent des mouvements d'oscillation autour du noyau : le nuage électronique peut être déformé et ainsi créer un dipôle électrostatique. Il en va de même pour le déplacement global des atomes au sein du matériau (ils créent également des dipôles) [7].

I.2.3.2 La piézoélectricité

Etymologiquement, le préfixe "**piézo**" provient du grec et signifie serrer ou presser. La piézoélectricité est l'apparition, dans certains diélectriques anisotropes naturels ou artificiels, sous l'effet d'une contrainte mécanique de direction convenable, d'une polarisation électrique (ou de la variation d'une polarisation déjà existante) et sur leurs surfaces, de charges électriques. Le signe de ces charges s'inverse avec le sens de la contrainte appliquée. C'est l'effet appelé direct [8].

Effet direct de la piézo-électricité :

FORCE \Rightarrow DEFORMATION \Rightarrow TENSION



Figure (I-3) : Effet piézoélectrique direct. [9]

L'effet piézoélectrique est réversible. Un matériau piézoélectrique soumis à un champ électrique se déforme sous l'action des forces internes. Cette déformation change de sens avec le sens du champ électrique appliqué. C'est l'effet appelé inverse, parfois qualifié de réciproque ou de converse [8].

Effet inverse de la piézo-électricité :

TENSION \Rightarrow DEFORMATION



Figure (I-4) : Effet piézoélectrique inverse. [9]

I.2.3.3 La pyroélectricité

Il existe des cristaux pour lesquels la polarisation spontanée est si rigide qu'il est impossible de la changer sensiblement par application d'un champ électrique. Lorsque la polarisation spontanée n'est pas réversible par application d'un champ électrique, la substance ne fait pas partie du sous group des ferroélectriques. Cette polarisation spontanée varie avec la température, en ce cas une brusque variation de la température fait apparaître une polarisation transitoire car les charges de compensation ne sont pas très mobiles. C'est le phénomène de pyroélectricité [10].

I.2.3.4 La Ferroélectricité

La plupart des cristaux pyroélectriques possèdent une polarisation spontanée PS dans certains domaines de température et la direction de cette PS peut être inversée par l'application d'un champ électrique externe. Ces cristaux sont nommés cristaux ferroélectriques.

Un matériau ferroélectrique possède un moment diélectrique permanent. C'est-à-dire que, même en l'absence du champ électrique appliqué, le centre de gravité des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives et conduit à l'existence d'un moment dipolaire permanent implique en particulier que le cristal ne possède pas de centre de symétrie [11].

I.3 Les matériaux de la structure pérovskites

I.3.1 Présentation de la structure pérovskite ABX_3

La pérovskite minérale est le titanate de calcium, avec la formule chimique $CaTiO_3$, sa structure idéale a le groupe spatial P_{m-3m} . La plupart des matériaux ferroélectriques importants sur le plan commercial ont une structure cristalline apparentée à la pérovskite [12].

La plupart des composés de formule générale ABX_3 ou A et B sont des cations métalliques et X un anion, possèdent la structure pérovskite. Dans la maille élémentaire cubique de la structure pérovskite idéale, les plus gros (cations A) sont placés aux sommets du cube, le plus petit (cation B) au centre du cube, et les anions X situés au centre de chaque face du cube forment un octaèdre régulier. La structure pérovskite apparaît comme un enchainement d'octaèdres BX_6 dans les trois dimensions de l'espace. Les sites anioniques X peuvent être occupés par l'oxygène ou par un élément halogène comme le fluor, le chlore, le brome ou l'iode [13]. (Figure I-5) [12].

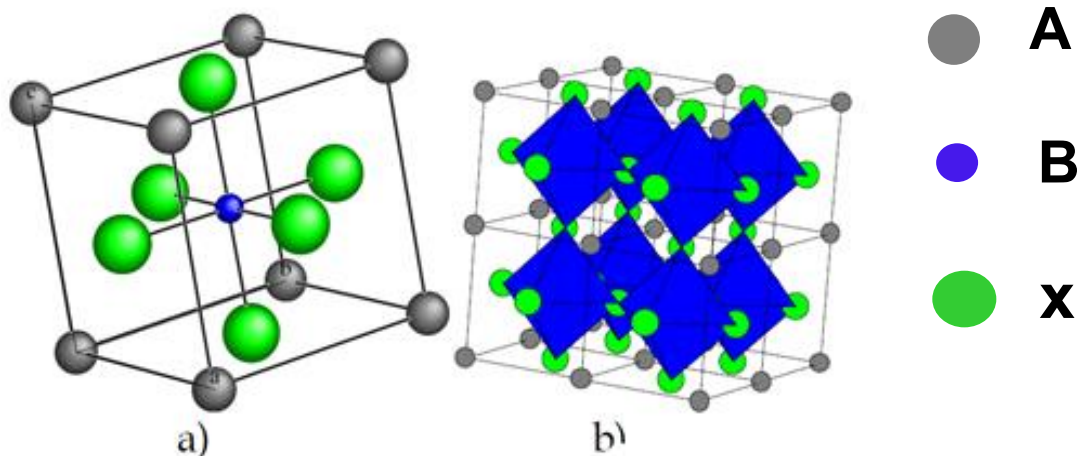


Figure (I-5) : (a) Maille élémentaire de la structure pérovskite idéale. (b) Arrangement tridimensionnel des octaèdres BX_6 de la structure pérovskite.

On distingue donc deux grandes classes de pérovskites qui se différencient par la nature chimique de l'anion : les **pérovskites oxygénées** ABO_3 et les **pérovskites halogénées** [14].

Les sites A peuvent être occupés par une vingtaine d'éléments chimiques (principalement Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Y^{3+} , La^{3+} et les terres rares). Près de cinquante éléments peuvent se placer en position B (Ti , Sn , W , Zr , Nb , $Ta \dots$) [14].

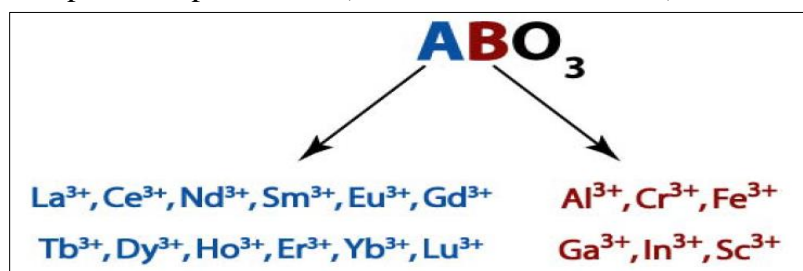


Figure (I-6) : Quelques éléments occupent les sites A et B

I.3.2 Conditions de stabilité de la structure pérovskite

Toute solution possède la structure pérovskite, doit satisfaire les conditions suivantes:

I.3.2.1 Condition d'électroneutralité

Soit le composé suivant :



Les cations A et B doivent satisfaire ;

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

X_{A_i} : étant la fraction molaire en cation A_i .

X_{B_j} : étant la fraction molaire en cation B_j .

n_{A_i} : nombre de valence du cation.

n_{B_j} : nombre de valence du cation.

I.3.2.2 Condition Stœchiométrique

$$\sum_{i=1}^K X_{A_i} = 1 ; 0 \leq X_{A_i} \leq 1 ;$$

$$\sum_{j=1}^l X_{B_j} = 1 ; 0 \leq X_{B_j} \leq 1 ;$$

I.3.2.3 Condition Géométrique

Les rayons des actions doivent obéir à la relation :

$$t_G = \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \right) \frac{r_A + r_O}{r_B + r_O}$$

$$r_A = \sum_{i=1}^K X_{A_i} \cdot R_{A_i} : \text{Moyenne des rayons des atomes } A_i$$

$$r_B = \sum_{j=1}^l X_{B_j} \cdot R_{B_j} : \text{Moyenne des rayons des atomes } B_j$$

En fonction de la valeur du facteur de tolérance on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau suivant [15].

Tableau I-1: Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.

T < 0,75 ilménite	0,75 < t < 1,06 Pérovskite			T > 1,06 hexagonal
	0,75 < t < 0,96 distorsion orthorhombique	0,96 < t < 0,99 distorsion rhomboédrique	0,99 < t < 1,06 Cubique	

I.4 Le PZT ou Zirconate Titanate de Plomb

I.4.1 Introduction

Les zircono-titanates de plomb de formule générale $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ ont été largement développés pour leurs bonnes propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques. A température ambiante, la solution solide complète entre $PbTiO_3$ et $PbZrO_3$ contient deux phases ferroélectriques, une phase tétragonale sur le côté riche en titane du diagramme de phase, et une phase rhomboédrique sur le côté riche en zirconium [16].

I.4.2 Structure de la pérovskite PZT

La formule générale d'une pérovskite est ABO_3 . A est un cation de grand rayon (Pb pour le PZT), bivalent et de coordinence 12, B est un cation de rayon plus faible (Zr et Ti pour le PZT), tétravalent et de coordinence 6. Dans un arrangement cubique, A occupé les sommets, B le milieu du cube et l'oxygène le centre des 6 faces. La (Figure I-7) est une représentation de la maille pérovskite cubique avec le Pb à l'origine [10].

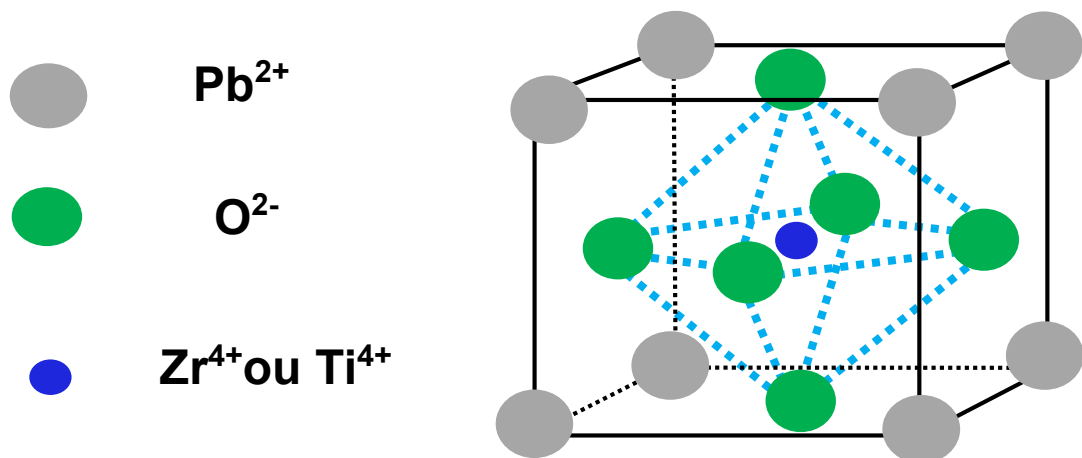


Figure (I-7) : Structure de la maille pérovskite cubique.

I.4.3 Diagramme des phases de la solution solide PZT

On peut considérer que la solution solide de PZT est un mélange binaire de PbTiO_3 matériau ferroélectrique et PbZrO_3 matériau non ferroélectrique. Le mélange de ces compositions miscibles en toutes proportions, forme une solution solide de PZT. La (**Figure I-8**) montre le diagramme binaire de phase du PbTiO_3 et PbZrO_3 proposé par Jaffe en fonction de pourcentage et de la température [17]. La maille pérovskite peut être varié suivant la température et le rapport Zr/Ti. Au-dessus de la température de Curie, c'est dans la phase cubique que le PZT cristallise quel que soit la composition, la ligne de température de Curie (T_c) représente la frontière entre la phase para-électrique cubique de groupe ponctuelle $m\bar{3}m$ et la phase ferroélectrique où le PZT possède un moment dipolaire permanent. Ces distorsions dans la structure sont schématisées sur la (**Figure I-9**). Nous pouvons classer cette phase en fonction du taux de zirconium noté x dans la formule générale : $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ [18].

- Pour $x > 0,55$, nous sommes dans le domaine riche en zirconium et la phase de cristallisation une structure rhomboédrique de groupe ponctuel $R\bar{3}m$.
- Pour $x < 0,45$, nous sommes dans le domaine riche en titane et cette fois la phase de cristallisation présente une structure quadratique de groupe ponctuel $P4mm$.
- Pour une valeur de x entre 0,45 et 0,55 nous avons un mélange des deux structures (quadratique / rhomboédrique) qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques, cette phase se nommée la frontière morphotropique de phase (FMP), dans cet intervalle les propriétés piézoélectriques du PZT sont les meilleures, et cette frontière dépend du procédé d'élaboration.

Dans la région où Zr/Ti est compris entre 100/0 et 94/6; la solution solide adopte une symétrie orthorhombique, cette phase ne présente pas l'effet piézoélectrique

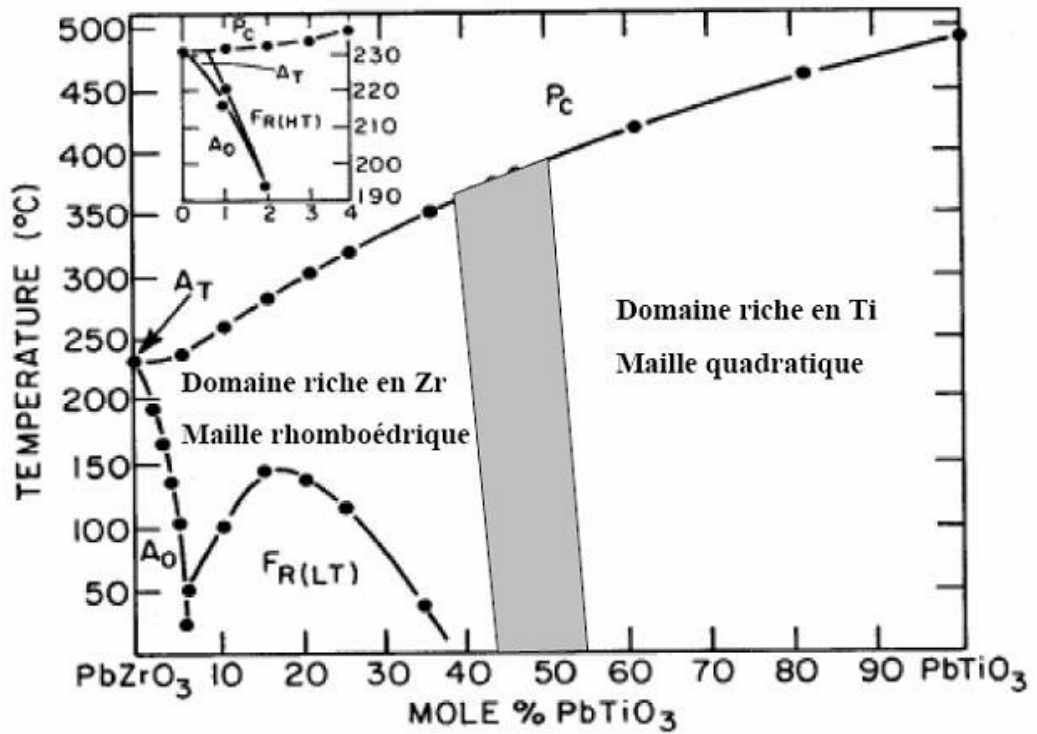


Figure (I-8) : Diagramme de phase du $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, la région grise est la phase morphotrope.

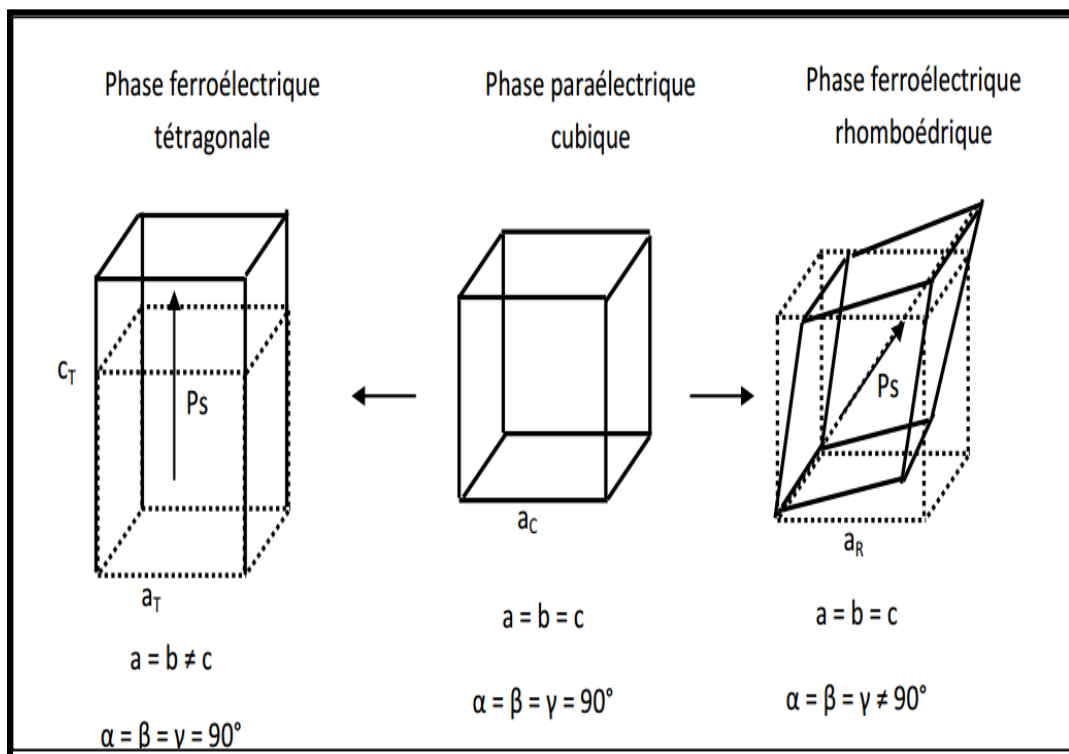


Figure (I-9) : Les déformations possibles de la structure PZT.

I.4.4 Réaction chimique de formation de la PZT

Matsuo et Sasaki [20] ont proposé le diagramme de la (Figure I-10) [19] qui décrit la séquence des réactions chimiques qui ont lieu en fonction de la température de frittage. Tout commence par la formation de la solution solide PbTiO_3 de structure quadratique avec laquelle réagissent ensuite PbO et ZrO_2 pour former $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$. Malgré le fait que la réactivité chimique se déroule sous une atmosphère de PbO vapeur, la teneur en monoxyde du Plomb dans la solution solide $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ est estimée varier entre 48% et 51% moléculaire. A cause de la forte volatilité de PbO aux températures supérieures à 1000°C , lors de la consolidation du matériau, le produit final se trouve déficitaire en Pb , ce qui conduit à des fluctuations de la composition et à la présence, presque toujours de ZrO_2 libre [20].

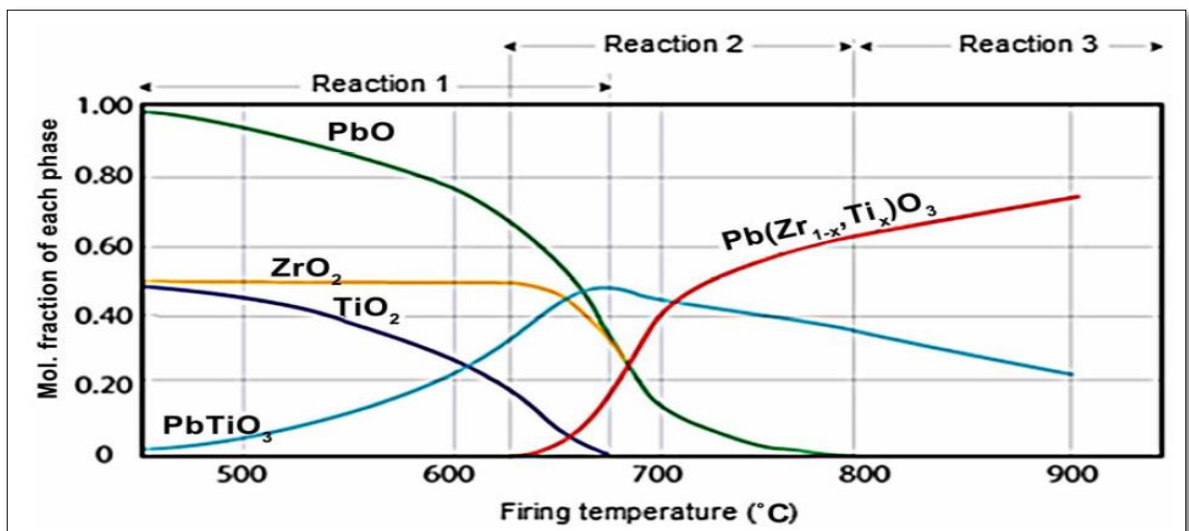
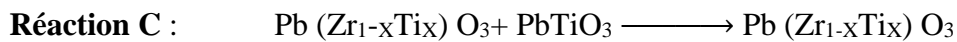
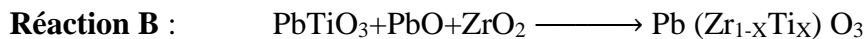
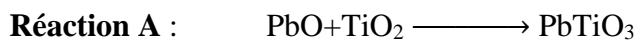


Figure (I-10) : Diagramme de phase dans le système $\text{PbO} : \text{TiO}_2 - \text{PbO} : \text{ZrO}_2$ en fonction de la température



Dans la première réaction qui se produit entre 350 et 680°C , PbO diffuse dans TiO_2 . A ce stade, les quantités de PbO et TiO_2 diminuent progressivement et une nouvelle phase, à savoir la phase PbTiO_3 , est formée, tandis que la quantité de ZrO_2 est constante.

Dans la seconde réaction, qui se produit entre 620 - 800°C , la quantité de phase PbTiO_3 diminue et $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}, \text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) lorsqu'une nouvelle phase est formée. Avec l'augmentation de la température, la quantité de cette phase augmente.

A la fin de cette étape, le PbO , le TiO_2 et le ZrO_2 disparaissent totalement. Dans la troisième réaction qui commence à 800°C , la quantité de phase $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}, \text{Ti}_x)\text{O}_3$ augmente, alors que la phase de PbTiO_3 diminue [21].

I.4.5 Le dopage dans les céramiques de PZT

Les céramiques PZT ont été largement modifiées (dopées) avec une petite quantité d'additifs différents qui les rendent plus attrayants pour toute application spécifique. Ces types de modification sont classés comme «mous» ou «durs» en différenciant les cas où le dopage a respectivement, une valence supérieure ou inférieure à la cible sur la cellule pérovskite ABO_3 . L'ajout de dopants comme La améliora les propriétés électro-optiques et mécaniques de la céramique [22].

Les dopants sont classés comme isolant, accepteurs ou donneurs. Les donneurs (ion trivalent au site A et ion pentavalent sur le site B) réduisent la concentration de vide d'oxygène intrinsèque créée par l'évaporation du PbO et compensent le trou formé par les lacunes du plomb, ce qui augmente la résistance volumique des récepteurs. Les accepteur (monovalent au site A et trivalent sur le site B) introduit des vides d'oxygène pour maintenir la neutralité de la charge, ce qui a pour effet de modifier les propriétés électriques [23]. La (Figure I-11) exprimé les défauts formée dans le réseau PZT après substitutions [9].

- dopants de valence égale à celle de l'ion substitué (dopants isovalents)
- dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué (dopants accepteurs), les PZT ainsi dopées sont dites "dures",
- dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué (dopants donneurs), les PZT ainsi dopées sont dites "douces". [4]

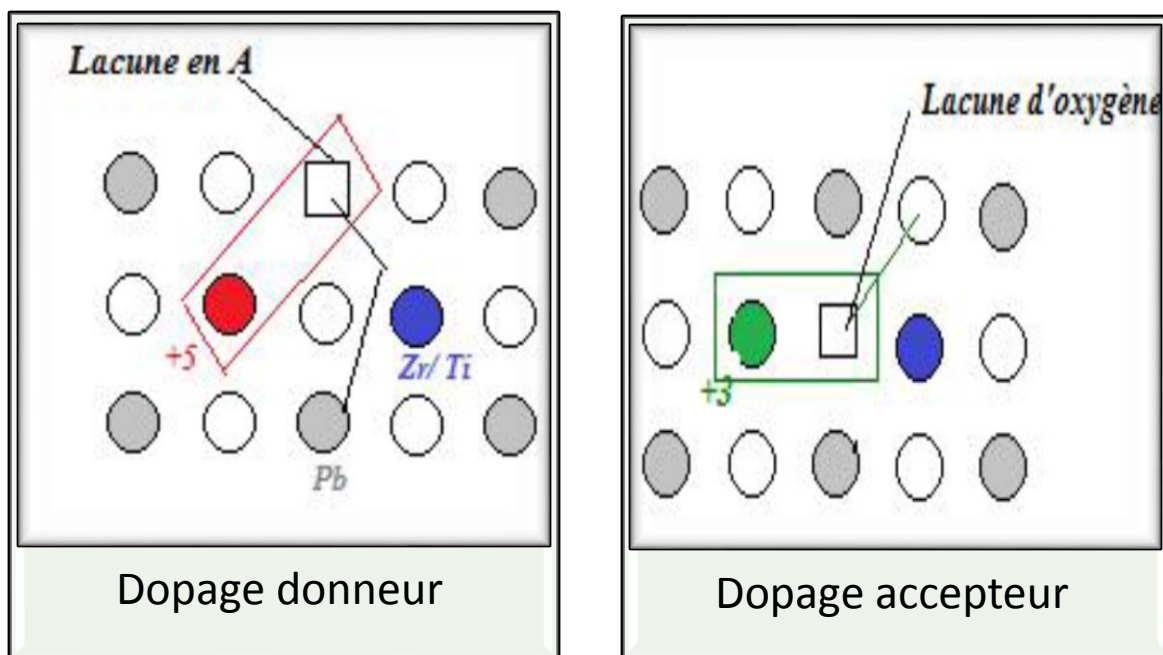


Figure (I-11) : Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs.

Les substitutions les plus utilisées sont listé dans le (Tableau I-2) [23].

Tableau (I-2) : Les substitutions donneurs et accepteurs connu dans la pérovskite de type PZT

Pb site donneurs	$\text{Bi}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Th}^{4+}$
Pb site accepteurs	$\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+$
Ti- Zr site donneurs	$\text{Nd}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Sb}^{5+}, \text{W}^{6+}$
Ti- Zr site accepteurs	$\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$
Substitutions isovalentes	$\text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ (pour Pb^{2+}) Sn^{4+} (pour Ti- Zr)
Substitution multivalentes	Cr, U

I.4.6 Applications des céramiques piézoélectriques

Les applications des céramiques piézoélectriques sont nombreuses, on les classifie en six catégories [24]:

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

Bibliographies

- [1] **B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo.** *Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics.* Journal of Applied Physics, Vol. 25.
- [2] **Glass, M. E. Lines and A. M.** *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials.* 2010, Published to Oxford Scholarship Online.
- [3] **Brahim, Mr. SAFI.** *Procédés et mise en forme des matériaux : Les produits céramiques.* Boumerdes: Université De Boumerdes. Faculté Des Sciences De L'ingénieur F.S.I. Département Génie Des Matériaux.
- [4] **Kribaa Oum keltoum.** *Etude des caractéristiques microstructurales et électriques de la solution solide $Pb_{1-x-y}Sm_xNd_y [(Zr_{0.55}, Ti_{0.45})_{1-z}]$ Dans le système quaternaire. (Thèse De Doctorat).* Université Mohamed Khider Biskra, 2015.
- [5]. *Notions fondamentales sur les matériaux.* Identification Des Matériaux. [En ligne] 2013.
- [6] **Kribaa, Oum Keltoum et Boutarfaia, Ahmed.** *The Study of Reaction Sequences for Formation of Solid Solution of Ceramic Material: $Pb_{1-2x}Sm_xNd_x [(Zr_{0.55}; Ti_{0.45})_{1-0.02}, 0.01(Y_{2/3}, Mo_{1/3}), 0.01(Y_{2/3}, Ni_{1/3})] O_3$ and the Study of These Structures,* 2013, Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, pp. 217-221.
- [7] **Hoffmann, Najla Fourati et Patrick.** *Leçon n°3 : Milieux diélectriques Condensateurs.* Electromagnétisme Electre.
- [8] **Boukazouha, Faiza.** *Conception, Réalisation, Modélisation et Caractérisation Expérimentale d'un Transformateur de Tension de Type Rosen. (Thèse Doctorat Physique).* Oran : Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène, 2016. N° d'ordre : 01/2016-D/PH.
- [9] **Hayet, Menasra.** *Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: $Pb_{0.95} (La_{1-z}; Bi_z)_{0.05} [(Zr_{0.6}, Ti_{0.4})_{0.95}(Mn_{1/3}, Sb_{2/3})_{0.05}] O_3.$* (Thèse Doctorat). Université Mohamed Khider-Biskra, 2015.
- [10] **Noura, Abdessalem.** *Étude des Propriétés diélectriques et piézoélectriques de la solution solide : $Pb [Zr_{0.45} Ti_{0.45} (Zn_{1/3}, Sb_{2/3})_{0.1}] O_3.$* (Thèse Doctorat). Université Mohamed Kheider– Biskra, 2006.
- [11] **Khachane, Manar.** *Étude des matériaux ferroélectriques (céramiques et couches minces à base de niobates alcalino-terreux) et multicouches ferroélectriques-catalytiques pour capteur de gaz. (Thèse Doctorat).* Université Du Sud Toulon Var, 2007.

- [12] **Rigoberto López-Juárez, Federico González and María-Elena Villafuerte-Castrejón.** *Lead-Free Ferroelectric Ceramics with Pérovskite Structure.* [éd.] Dr. Micka Ā«l Lallart. 2011, chapitre 15 from *Ferroelectrics – Material Aspects*, pp. 305-330.
- [13] **Kada Bidai, Mohammed Ameri, Slamani Amel, Ibrahim Ameri, Y. Al-Douri, Dinesh Varshney, C.H. Voon .** *First-principles calculations of pressure and temperature dependence of thermodynamic properties of anti-perovskite BiNBa₃ compound.* 2017, *Chinese Journal of Physics*.
- [14] **Kapusta, Bénédicte.** *Etude des propriétés de transport des corps de structure pérovskite : application à la pérovskite MgSiO₃.* France : A L'universite Paris 7, 1990.
- [15] **Lebid, Mahmoud.** *Etude des propriétés physicochimiques des oxydes à base de lanthane, fer et magnésium. (Thèse Doctorat).* Biskra: Université Mohamed Khider; 2016.
- [16] **Hamza Alla. C. Benhamidèche, S. E. Bouaoud and M. Poulain.** *The Influence of β -PbO₂ on PZT phase formation.* 2013, *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, Vol. 5, pp. 183-191.
- [17] **S. ELee, J.M Xue, D.M Wan, J Wang.** *Effects of mechanical activation on the sintering and dielectric properties of oxide-derived PZT.* 1999, *Acta Materialia*, Vol. 27, pp. 2633-2639.
- [18] **Amel, kharief.** *Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite Pb_{1-x}La_zCa_x [(Zr_Y; Ti_{1-Y})_{0.75}(Sb)_{0.25}] O₃.* (Mémoire de Magistère). Université Mentouri de Constantine, 2012.
- [19] **Zelikha Necira, Ahmed Boutarfaia, Malika Abba, Hayet Menasra, Nora Abdessalem.** *Effects of Thermal Conditions in the Phase Formation of Undoped and Doped Pb (Zr_{1-x}Ti_x) O₃ Solid Solutions.* 2013, *Materials Sciences and Applications*, Vol. 4, pp. 319-323.
- [20] **Kahoul, Fraes.** *Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP).* (Thèse Doctorat). Université Mohamed Khider – Biskra, 2013.
- [21] **Ali Mirzaei, Maryam Bonyani, Shahab Torkian.** *Effect of Nb doping on sintering and dielectric properties of PZT ceramics.* 2016, *Processing and Application of Ceramics*, Vol. 10, pp. 175–182.
- [22] **Hayet Menasra, Zelikha Necira, Karima Bouneb, Abdelhak Maklid, Ahmed Boutarfaia.** *Microstructure and Dielectric Properties of Bi Substituted PLZMST Ceramics.* 2013, *Materials Sciences and Applications*, Vol. 4, pp. 293-298.
- [23] **Lounaes Hamzioui, Fres Kahoul, Necira Zolikha, Nora Abdessalem, Ahmed Boutrfaia.** *Effects phosphorus addition on piezoelectric and mechanical properties of*

$Pb_{0.98}Ca_{0.02} [(Zr_{0.52}; Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}] O_3$. 2013, Energy procedia .Vol. 36, pp. 1168-1174.

- [24] **Karima, Hanini.** *Coexistences de la phase tétragonale et la phase rhomboédrique à la frontière morphotropique de phase (FMP) dans le système $XPbZrO_3$ - $YPbTiO_3$ - $ZPb(Al_{1/5}, Cu_{1/5}, Sb_{3/5})O_3$.* (Mémoire Magister). Université Mohammed Khider De Biskra, 2005.

Chapitre 2 :

Techniques expérimentales

II. Techniques expérimentales

II.1 Introduction

De nombreuses voies de synthèse existent pour la formation de structures pérovskites. Le choix d'une de ces voies dépend de l'utilisation de ces oxydes car il affecte directement la morphologie du solide et donc ses propriétés [1].

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

II.2 Méthodes de préparation des oxydes mixtes

Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxydes mixtes. Les principales méthodes utilisées pour cette voie peuvent être séparées en deux catégories selon le mode de synthèse

- Synthèse par voie liquide.
- Synthèse par voie solide.

Nous résumons dans ce qui suit la méthode utilisée dans ce travail :

II.2.1 La méthode céramique

La méthode céramique (CM), c'est la méthode la plus simple pour la production de matériaux céramiques [3].

Dans les réactions à l'état solide, les matières premières sont des oxydes à l'état solide, par conséquent les nitrates, les carbonates, les oxydes et autres peuvent être mélangés avec les rapports stœchiométriques [4].

La méthode céramique est caractérisée par le fait que les solides ne sont pas portés à leurs températures de fusion et les réactions s'effectuent à l'état solide. Une telle réaction ne se produit qu'à l'interface entre les grains des solides. Lorsque la couche de surface a réagi, la réaction ne peut se poursuivre que si les réactifs diffusent depuis le cœur vers l'interface. L'élévation de la température accélère la réaction car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'à température ordinaire [5].

Le (Tableau II-1) résumé les avantages et les inconvénients de la méthode céramique [6, 5].

Tableau II-1 : les avantages et les inconvénients.

Avantages	inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Connue comme la méthode la plus simple pour la préparation solide ➤ Précurseurs d'oxyde facilement disponibles ➤ Méthode bien établie pour la préparation de pérovskites 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Elle met en jeu des hautes températures qui nécessitent des grandes quantités d'énergie. ➤ Techniquement difficile à produire des particules fines ➤ Large distribution de taille ➤ Mauvaise homogénéité et pureté ➤ Difficultés à éviter les secondes phases ➤ Mélange mécanique laborieux ➤ Possibilité de vaporisation de composés toxiques ➤ La lenteur des réactions à l'état solide ; le temps de réaction se mesure en heures et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique (vitesse d'échauffement et temps de maintien).

Afin d'éviter ces inconvénients, il est important que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des particules et qu'ils soient très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximum et réduire la distance de diffusion des réactifs [5].

II.3 Procédure expérimentale

II.3.1 Produits de départ

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

II.3.1.1 Les produits de base

La préparation des solutions solides a basé trois oxydes. L'oxyde de plomb PbO, Oxyde de Zirconium ZrO₂ et Oxyde de titane TiO₂.

➤ Oxyde de plomb

Le monoxyde de plomb (**Figure II-1**) de formule PbO est une poudre cristalline jaune obtenue par chauffage du plomb en présence d'air. Sa forme naturelle est la litharge [7].

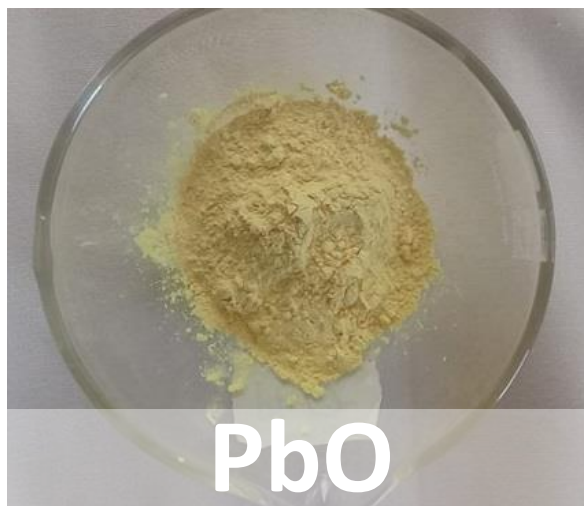


Figure (II-1) : La poudre de monoxyde de plomb PbO .

Etant donné les différents procédés de fabrication du pigment, les deux polymorphes de PbO sont susceptibles de rentrer dans la composition du Minium du commerce. Conformément à la nomenclature internationale, $\alpha\text{-PbO}$ désigne la variété quadratique du monoxyde de plomb, ou litharge ; $\beta\text{-PbO}$ désigne la variété orthorhombique, ou massicot. Leurs principales caractéristiques cristallographiques sont présentées dans le (**Tableau II-2**) [8].

Tableau II-2 : Les principales caractéristiques cristallographiques de monoxyde de plomb PbO

Espèce	Formule	Couleur	Système	Paramètres de maille (Å)
litharge	$\alpha\text{-PbO}$	Jaune orangé	Quadratique	a=3,96 c=5,01
massicot	$\beta\text{-PbO}$	Jaune vert	Orthorhombique	a=5,476 b=5,486 c=4,743

➤ Oxyde de Zirconium (Zircon) ZrO_2

C'est une poudre blanche (**Figure II-2**), il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion, une conductivité thermique basse [9].

La structure est de type fluorine. La maille est monoclinique de paramètres $a = 5,14 \text{ \AA}$, $b = 5,20 \text{ \AA}$ et $c = 5,21 \text{ \AA}$, $\beta = 80,45 \text{ \AA}$. Sa température de fusion est de 2700°C [10].

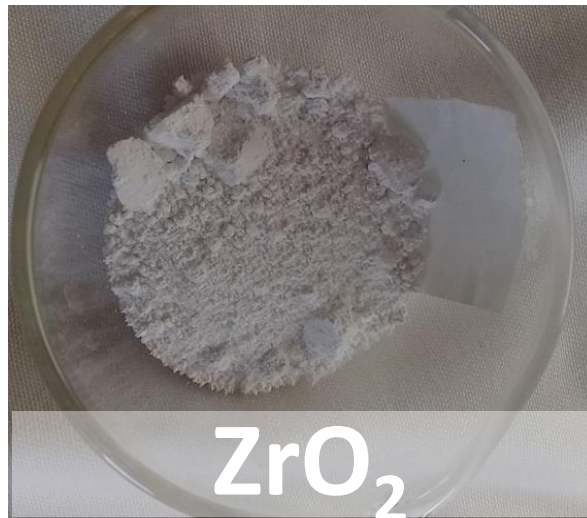


Figure (II-2) : Dioxyde de Zirconium ZrO_2 .

➤ Oxyde de titane TiO_2

C'est une poudre blanche au froid et jaune au chaud (**Figure II-3**). Il présente un point de fusion à 2000°C et un point d'ébullition à 3000°C . Le rutile TiO_2 est de structure quadratique et de paramètres $a = 4,59 \text{ \AA}$ et $c = 2,96 \text{ \AA}$ [11].



Figure (II-3) : Dioxyde de titane TiO_2 .

II.3.1.2 Les dopants

Les zircono-titanate de plomb PZT sont des matériaux largement utilisés dans diverses applications, mais rarement dans la formulation chimique simple. Ils sont souvent modifiés par l'introduction d'élément de substitution (dopants) dans les sites-A ou les sites-B, de leur structure pérovskite ABO_3 .

Dans notre travail, nous allons doper dans le site B par l'oxyde de fer Fe_2O_3 , l'oxyde de zinc ZnO et Trioxyde d'Antimoine Sb_2O_3 .

➤ L'oxyde de fer Fe_2O_3

Il est obtenue par le chauffage du FeO (H_2O) à la température de $200^\circ C$, sa couleur est rouge-brun (**Figure II-4**) et est utilisé dans les pâtes à basse température et les émaux [10].

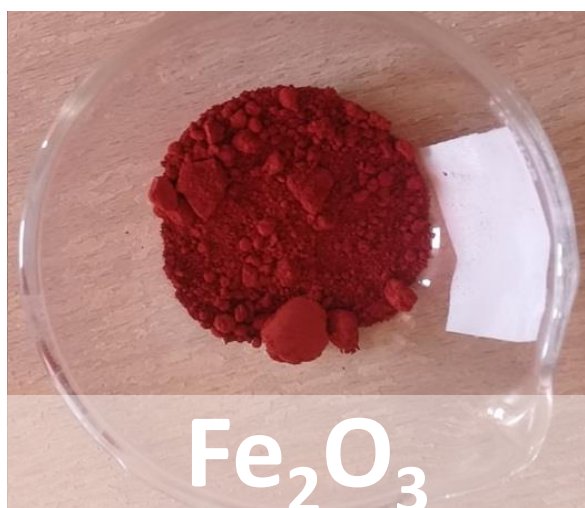


Figure (II-4) : Trioxyde de fer Fe_2O_3 .

➤ L'oxyde de Zinc ZnO

L'oxyde de zinc est une poudre blanche (**Figure II-5**). C'est un matériau polyvalent occupant une place de choix dans des domaines très différents. Au niveau structural, l'oxyde de zinc est un cristal de forme wurtzite [12].

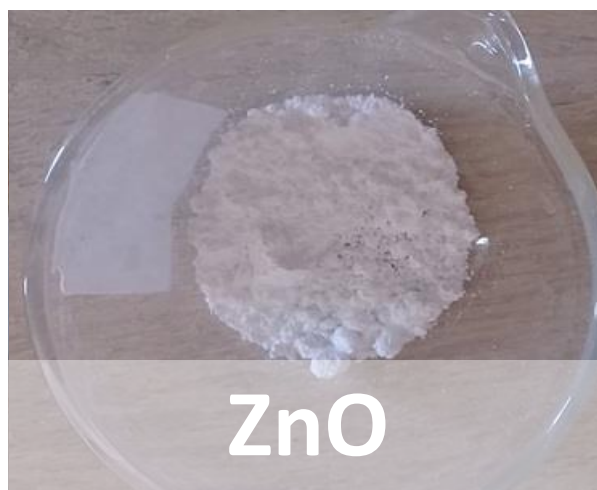


Figure (II-5) : L'oxyde de Zinc ZnO.

➤ Trioxyde d'Antimoine Sb_2O_3

Le trioxyde d'antimoine est sous forme d'une poudre cristalline blanche (**Figure II-6**). Le trioxyde d'antimoine est un composé inorganique de formule Sb_2O_3 . C'est le plus important composé d'antimoine dans le commerce. Sa forme minérale est la valentinite et la sénarmontite. On obtient le trioxyde d'antimoine en fondant la stibnite, oxydée à brut Sb_2O_3 , dans des fourneaux à des températures allant de 850 à 1.000°C [13].

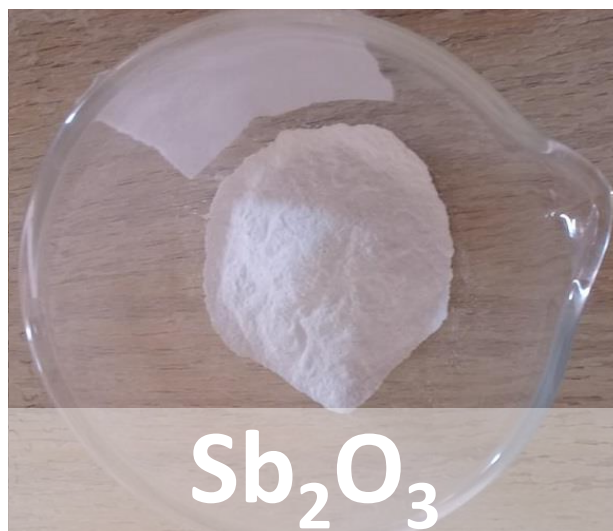


Figure (II-6) : Trioxyde d'Antimoine Sb_2O_3

II.3.2 Mode de préparation des échantillons

Dans notre étude les céramiques de type PZT ont été synthétisées à partir d'un mélange d'oxydes. Les composés de départ sont des produits commerciaux : PbO , ZrO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO et Sb_2O_3 . Le (**Tableau II-3**) résume les caractéristiques des produits de départ. Ces

composés sont des produits purs «pour analyse» pour lesquels le taux d'impuretés résiduelles n'affecte pas les propriétés physiques de façon remarquable.

Tableau II-3 : Caractéristiques des produits de départs

L'Oxyde		Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Fournisseur
Les produits de base	PbO	223,20	99	Biochem
	ZrO ₂	123,22	99	Biochem
	TiO ₂	79,87	99	Biochem
Les dopants	Fe ₂ O ₃	159,69	98	Fluka
	ZnO	81,38	99	Biochem
	Sb ₂ O ₃	291,42	99	Biochem

Les différentes étapes de la méthode de synthèse par cette voie sont illustrées dans la (Figure II-7).

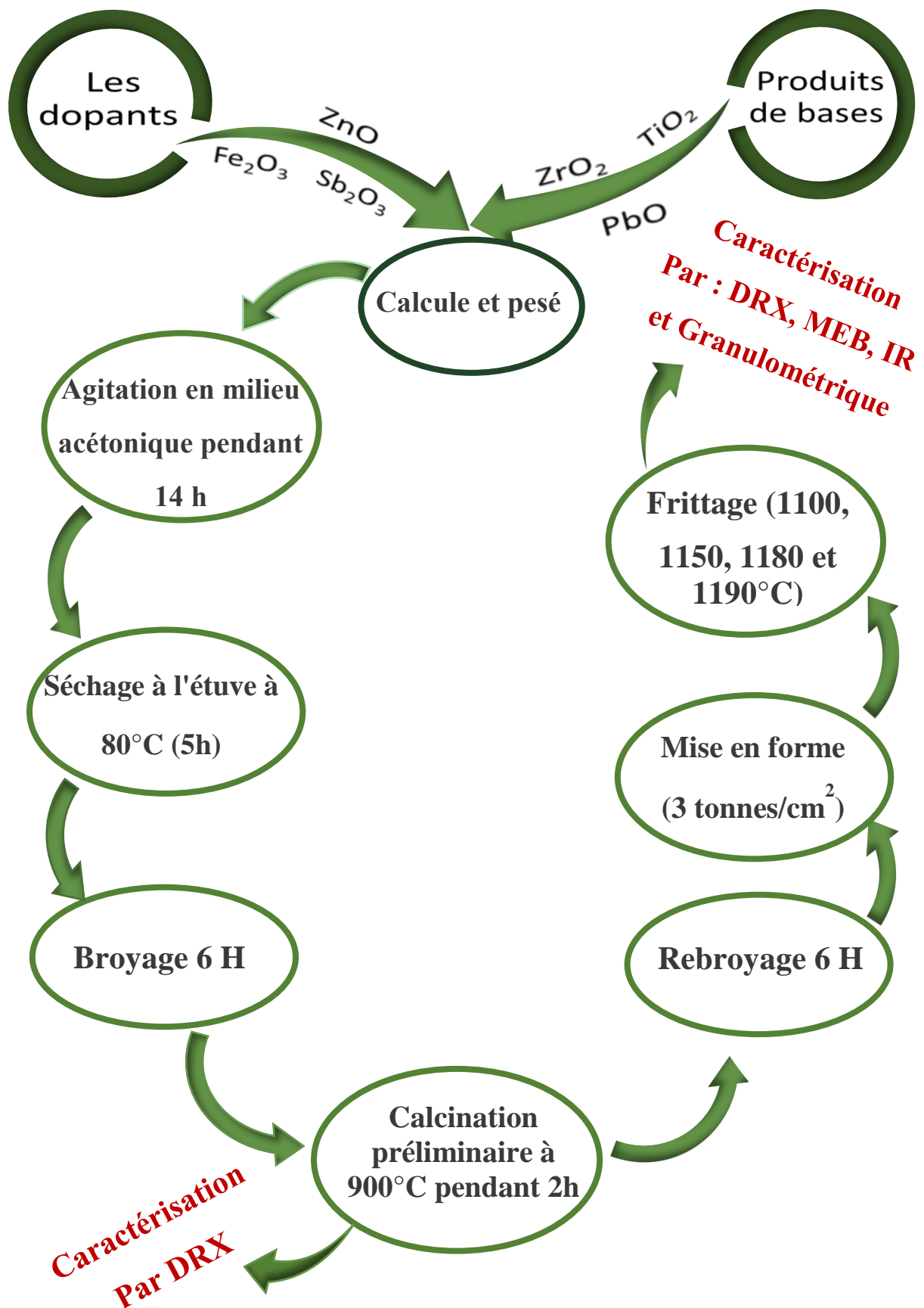


Figure (II-7) : Les principales d'étapes de préparation des céramiques de PZT.

Le procédé de préparation des échantillons peut être décrit généralement en quatre étapes principales : Pesée et agitation, broyage, calcination et frittage.

II.3.2.1 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 ($T_{eb} = 56,05^{\circ}\text{C}$).

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

II.3.2.2 Etuvage

Cette étape consiste à sécher le mélange obtenu à une température 80°C pendant Cinq heures jusqu'à l'évaporation d'acétone. Les composés sont de nouveau sous forme de poudre.



Figure (II-8) : Etuve

II.3.2.3 Broyage

On fait le broyage dans un mortier en verre pendant six heures. Ceci permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la formation de phase par diffusion solide /solide plus rapide.



Figure (II-9) : Un mortier en verre.

II.3.2.4 Calcination

On fait la calcination pour la formation de la phase pérovskite. Dans ce but-là, les échantillons, sont placés sur une creuset soumis à un cycle thermique au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée. La calcination se fait dans un four (Nabertherm) à régulation programmable. Le cycle thermique de calcination de la solution solide PZT broyée est motionné dans la (Figure II-10).

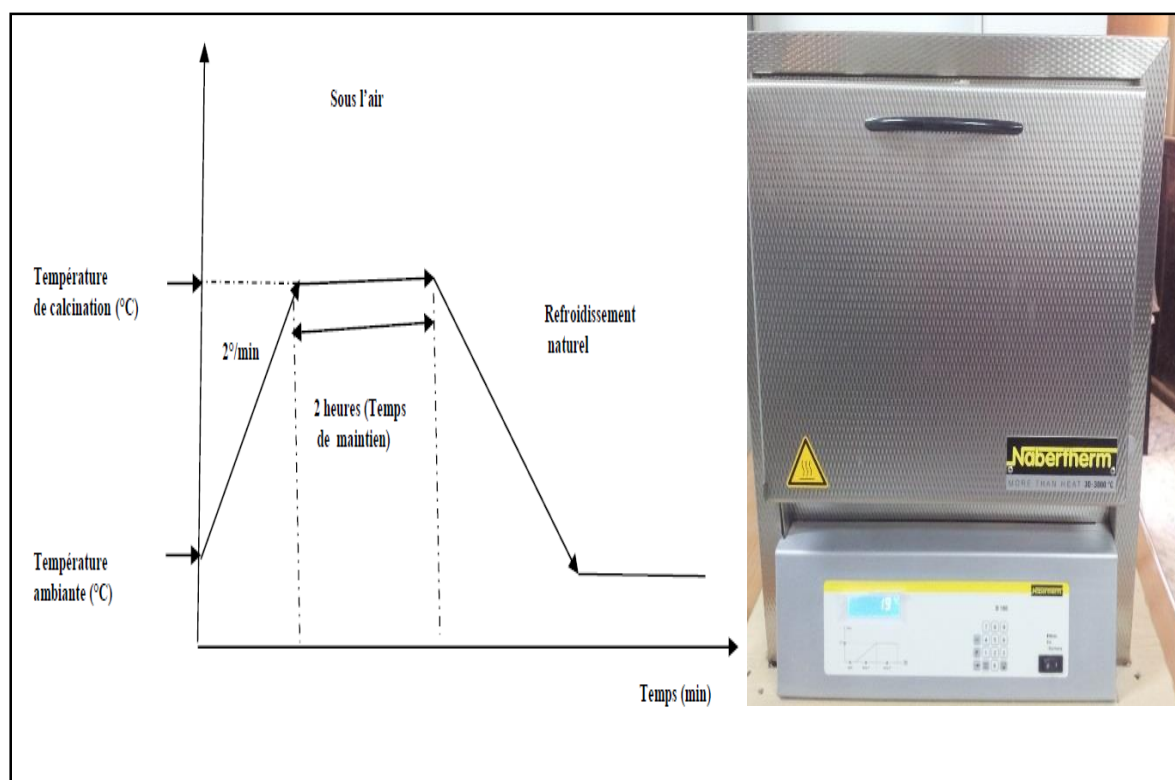


Figure (II-10) : Cycle thermique de calcination et le four utilisé.

II.3.2.5 Rebroyage

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



Figure (II-11) : Rebroyage après la calcination

II.3.2.6 La mise en forme

Les compositions de masse 1,1 g sont compactées sous 3000 kg/cm^2 à l'aide d'une presse manuelle (Figure II-12) avec un moule qui donne la forme cylindrique aux pastilles.

Le diamètre de ces derniers est fixe (13 mm) et leur épaisseur est variable selon la force appliquée [14].

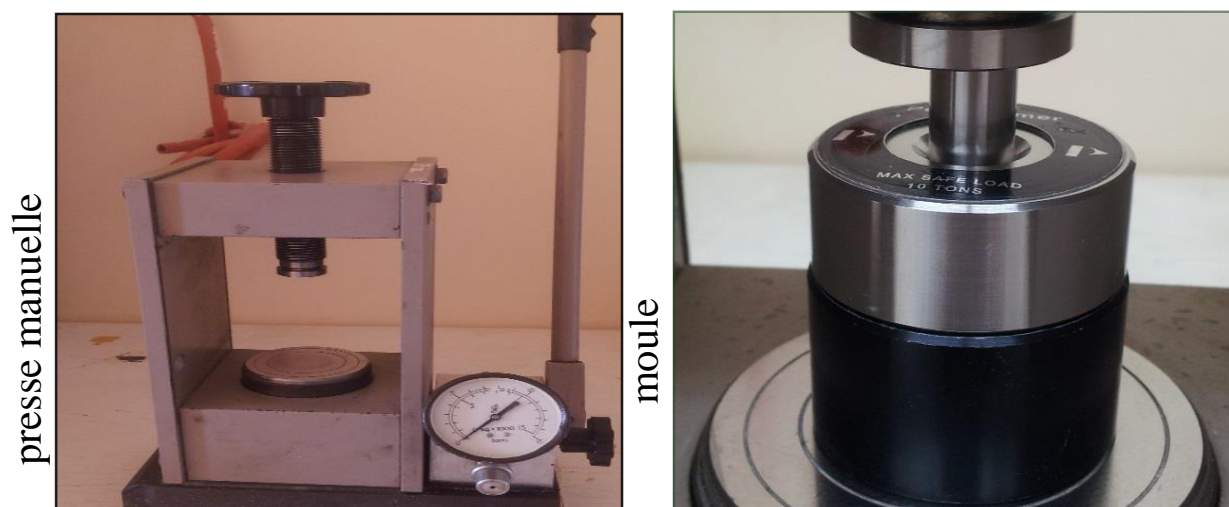


Figure (II-12) : La presse et le moule utilisée pour la préparation des pastilles.

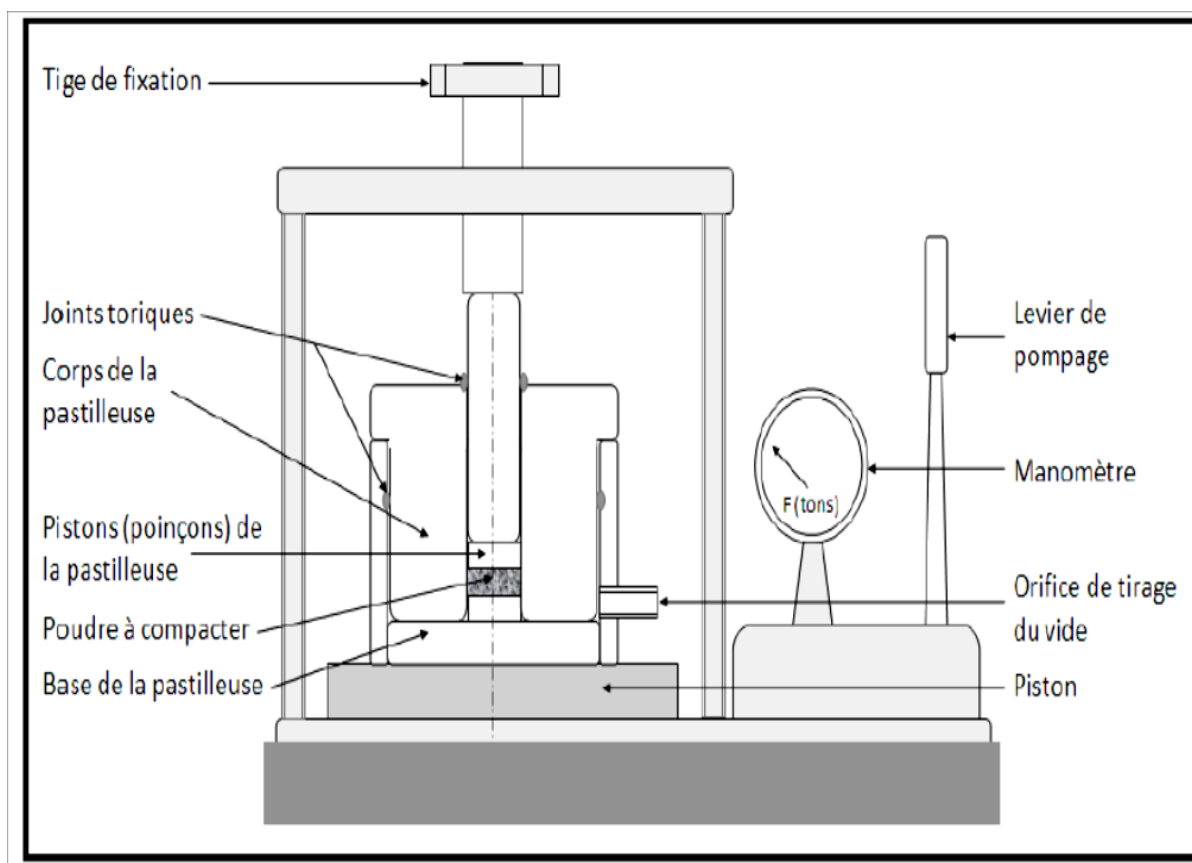


Figure (II-13) : Schéma de principe de la compression uni-axiale.

II.3.2.7 Frittage

➤ Définition

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 [15].

➤ Les conditions 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 [14].

Le gros problème qui se pose Lors de frittage de la céramique PZT, est la volatilité de l'oxyde de plomb PbO qui est très volatile [$T \geq 900^{\circ}C$]. Alors la quantité de la poudre $PbZrO_3$, ajoutée pour minimiser la volatilisation de PbO , a été contrôlée pour chaque frittage. Ainsi, la

perte ou l'excès de masse a été contrôlée en pesant l'échantillon avant et après frittage. Notant qu'elle ne doit pas dépasser une valeur de $\Delta m \leq 2\%$. La température optimale de frittage correspond à l'équilibre évaporation décondensation de PbO [16].

En fait, les échantillons à fritter sont placés sur un petit creuset en alumine, en évitant le contact entre les pastilles frittés [17].

En fait, les échantillons à fritter sont placés sur un petit creuset en alumine, en évitant le contact entre les pastilles frittés, le creuset est ensuite placé sur une nappe d'alumine au sein de laquelle une quantité de PbZrO_3 . Finalement on couvre notre creuset avec un autre plus grand selon la (Figure II-14) [14], et on place l'ensemble dans le four sous les températures 1100, 1150, 1180 et 1190 °C selon le cycle thermique de la (Figure II-15).

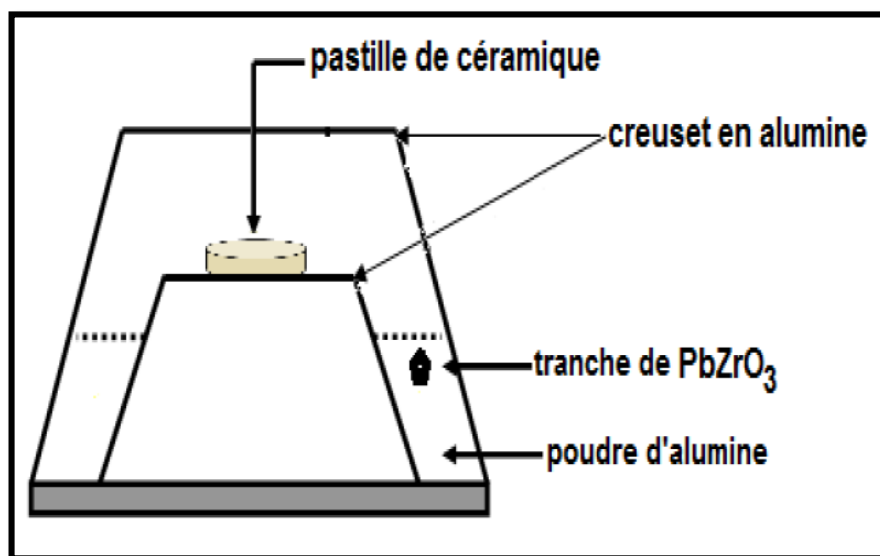


Figure (II-14) : Dispositif De Frittage.

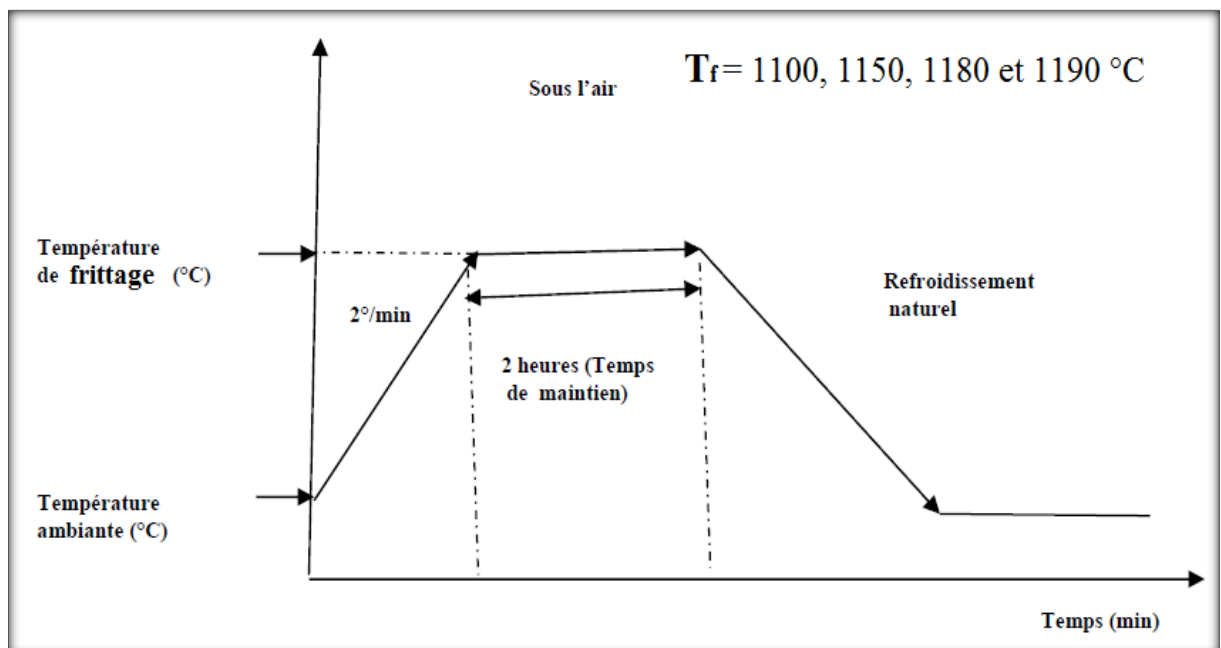


Figure (II-15) : Cycle thermique de frittage

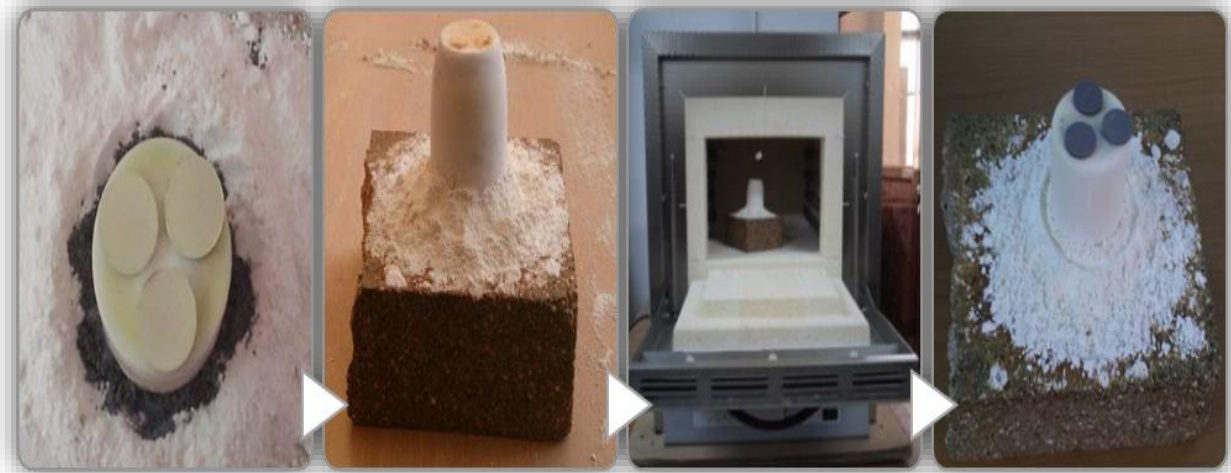


Figure (II-16) : Les étapes de frittage.

II.4 Techniques de caractérisation structurales des poudres calcinées et céramiques frittées

II.4.1 La densité (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 [18]. Les propriétés structurales et physiques d'une céramique sont liées à sa densité.

Afin d'optimiser la température de frittage pour les échantillons choisis dans cette étude, des mesures de densité sont réalisées à partir des mesures géométriques (diamètre et épaisseur) sur chaque pastille pour les quatre échantillons frittés à différentes température (1100, 1150, 1180, et 1900 °C). Ces mesures sont faites par un Pied à coulisse électronique.



Figure (II-157) : Pied à coulisse électronique.

La densité (d) est calculée par la formule :

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

Où

m : Masse du pastille (g).

ϕ : Diamètre de la pastille (cm).

e : Epaisseur du pastille (cm).

II.4.2 La 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 leur 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 :

$$P = 1 - d \quad \text{Où} \quad d = \frac{d_{exp}}{d_{thé}}$$

$$d_{exp} = \frac{m}{\pi\left(\frac{\phi}{2}\right)^2 e} \quad ; \quad d_{thé} = \frac{MZ}{VN}$$

Avec :

d_{exp} : Densité expérimentale de la composition (g/cm³).

$d_{thé}$: Densité théorique de la composition (g/cm³).

M : Masse molaire de l'échantillon.

Z : Nombre d'unités formulaires par maille.

N : Nombre d'Avogadro.

V : Volume de la maille.

II.4.3 Technique de diffraction des rayons X sur poudres

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 essentiel 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 [19,14] :

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

La diffraction des rayons X par les cristaux a été découverte par Friedrich, Knipping et von Laue en 1912. Son principe s'articule sur la loi de Bragg. La (Figure II-18) illustre le principe de la loi de Bragg. Le cristal constitué de plans atomiques séparés d'une distance « d » reçoit un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde « λ ». Les mesures de diffraction de rayons X ont été effectuées en positions des plans diffractés sont données par la relation de Bragg comme suit [20] :

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

Avec :

d : distance inter-réticulaire entre les plans référencés par les indices de Miller (h,k,l) ;

λ : longueur d'onde des rayons X ;

θ : angle de diffraction ;

n : ordre de diffraction.

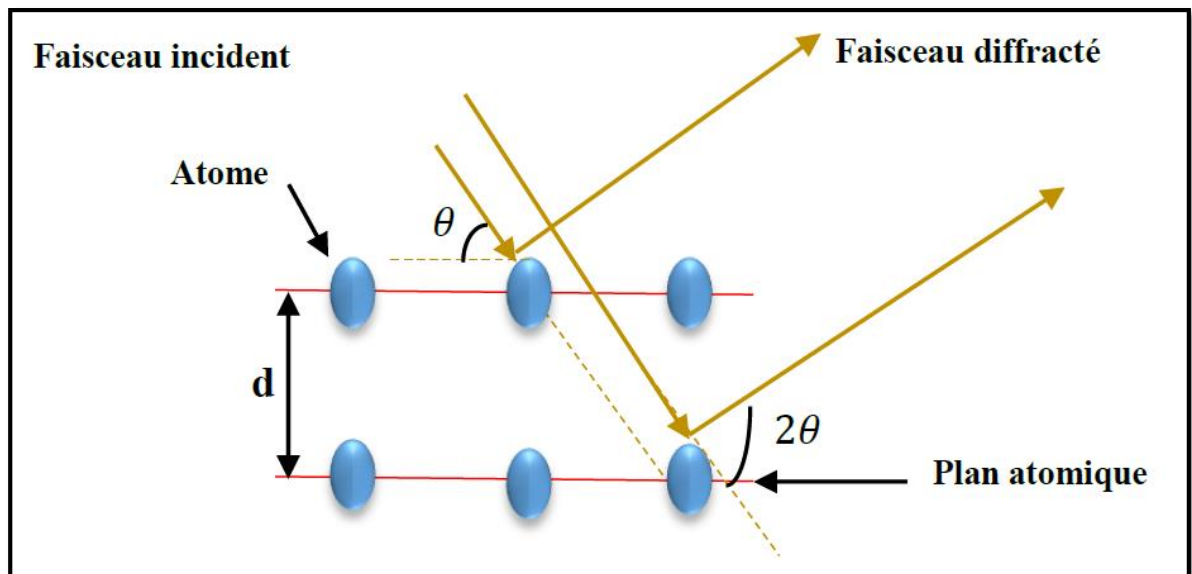


Figure (II-168) : Principe de la loi de Bragg.

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-19) [10].

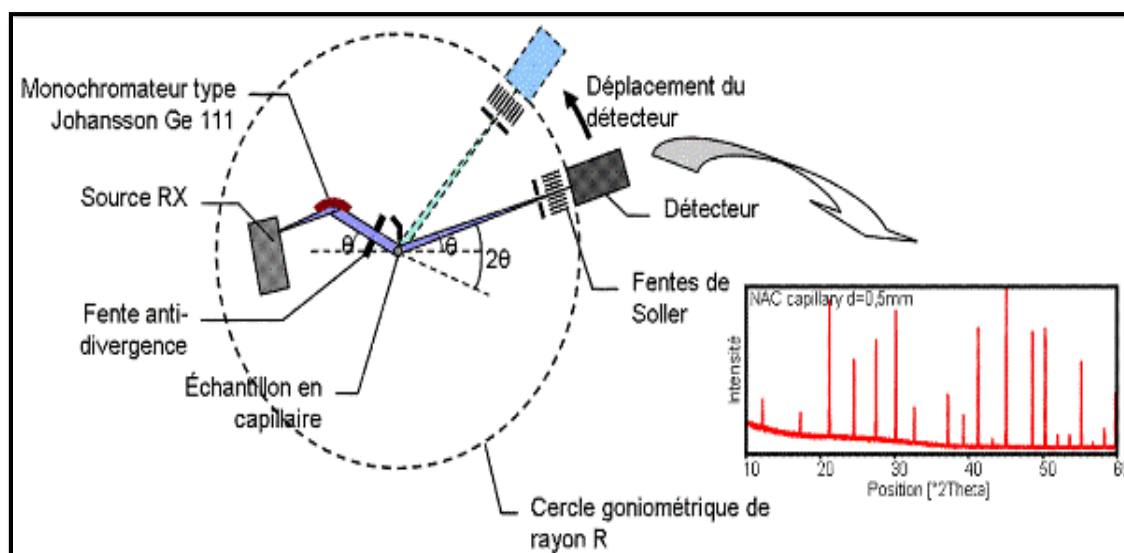


Figure (II-179) : Principe du diffractomètre à poudre

➤ **Diffractomètre BRUCKER-AXS type D8 ADVANCE:**

L'analyse radiocristallographique des échantillons à température ambiante a été réalisée à l'aide du diffractomètre BRUCKER-AXS type D8 ADVANCE qui est installé au laboratoire des RX et MEB à l'université de Biskra (**Figure II-20**).

Ce diffractomètre est caractérisé par des rayons X qui ont été produit à partir d'une source de radiation Cu $K\alpha$ ayant une longueur d'onde $\lambda=1.540598 \text{ \AA}$, avec une tension d'accélération de 40KV et un courant de 40 mA. Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante avec 2θ entre 10° et 90° . Le logiciel utilisé pour la caractérisation des différentes raies est l'X'Pert HighScore.



Figure (II-20) : Diffractomètre BRUKER-AXS type ADVANCE D8.

II.4.4 Analyse par MEB

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces pratiquement de tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500,000 ou plus) [21].

L'analyse par MEB apporte des informations sur la forme et la taille des grains après frittage des échantillons. Elle permet d'évaluer qualitativement la présence de la porosité et les phases secondaires [16].

C'est une technique basée sur la détection des électrons secondaires récoltés par bombardement de l'échantillon. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon, et les électrons réfléchis sont collectés par un détecteur, le signal ainsi obtenu est transformé en un point lumineux sur l'écran d'un tube à rayons cathodiques, la brillance de ce point dépend de l'intensité du signal détecté, et sa position sur l'écran correspond à celle du point frappé par le faisceau d'électrons [14].

Les micrographies de nos échantillons sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type TESCAN-VEGA3 du laboratoire de physique des couche minces et application (LPCMA) de l'université de Biskra.

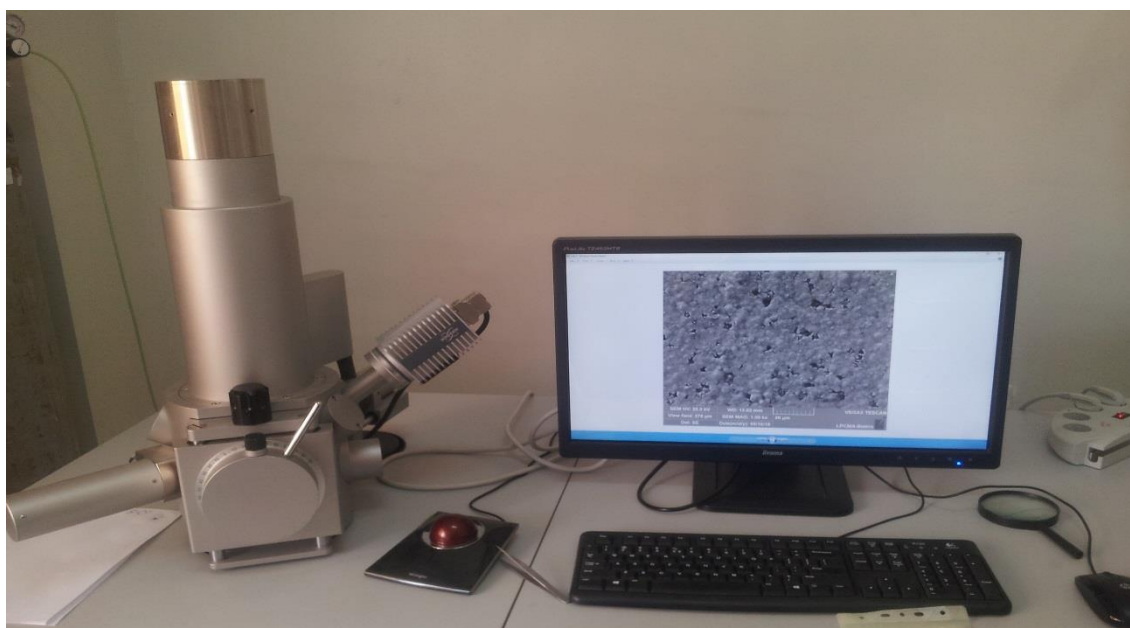


Figure (II-21) : Le microscope électronique à balayage de type TESCAN-VEGA3.

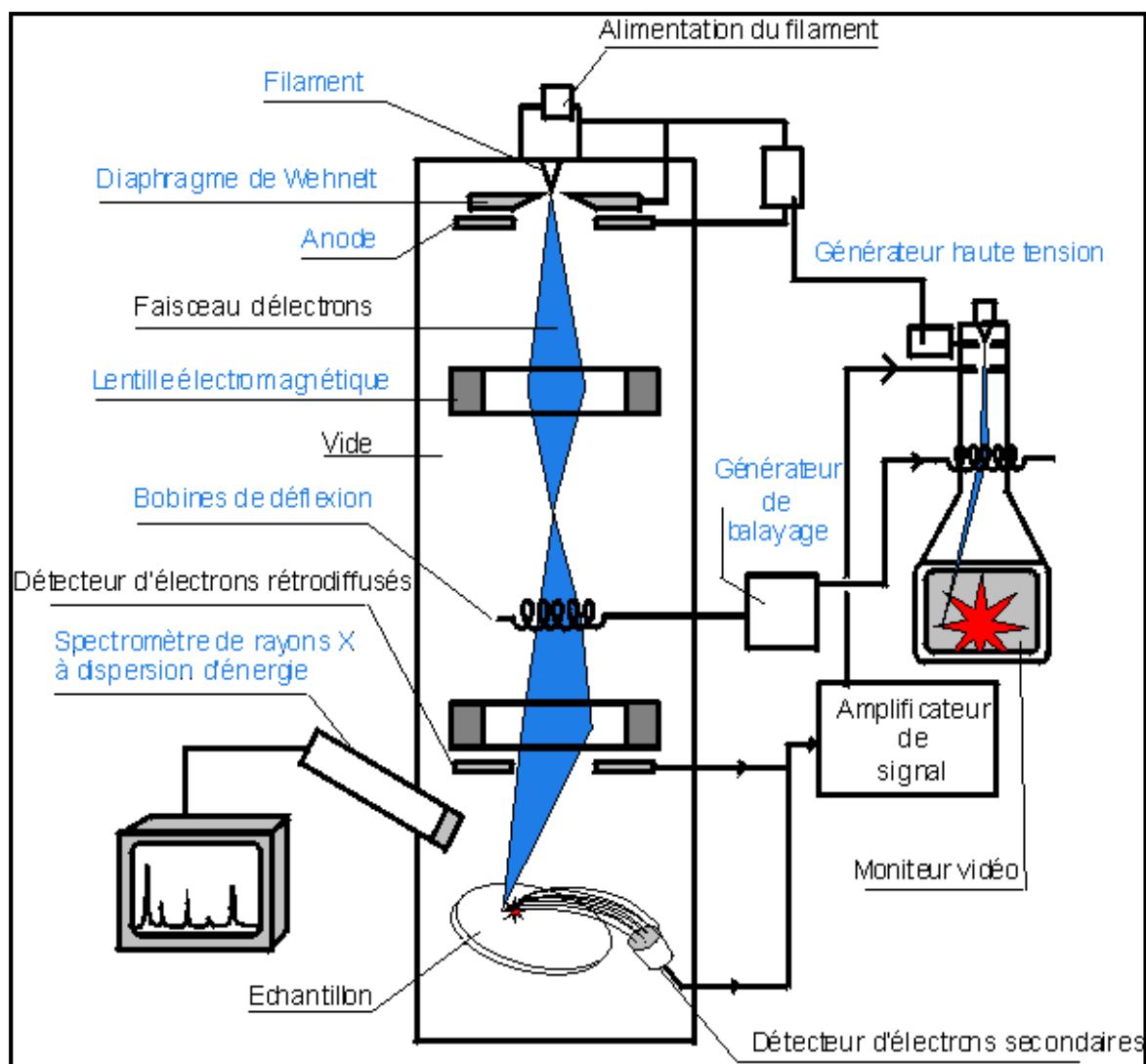


Figure (II-22) : Le schéma d'un microscope électronique à balayage.

II.4.5 Spectroscopie infrarouge (IR)

L'absorption des infrarouges (IR) (Figure II-23) résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire. Elle permet de montrer la présence de groupements atomiques spécifiques dans une phase donnée. Nous avons utilisé la technique d'analyse spectrale infrarouge par transformée de Fourier, désigné dans la suite par FTIR (Fourier Transform Infrared spectroscopy). Les mesures des spectres FTIR ont été effectuées avec l'appareil IR (Shimadzu) opérant dans la gamme $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$, avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} .

Cependant, chaque échantillon a été pastillé dans du bromure de potassium avec une proportion de 1 à 3 unités en masse, les spectres obtenus dans la gamme $4000\text{ à }500\text{cm}^{-1}$

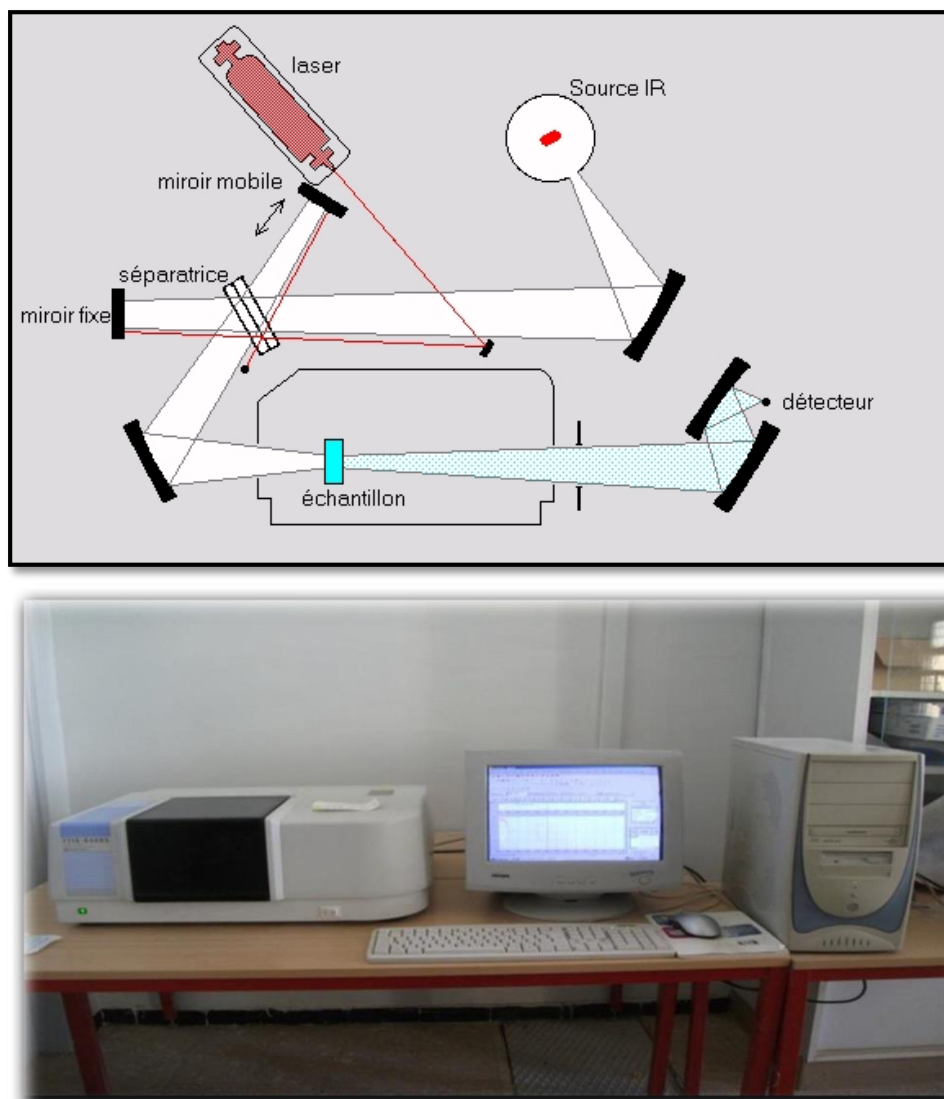


Figure (II-23) : Schéma de principe du spectrophotomètre FTIR et Spectromètre infrarouge FTIR utilisé.

II.4.6 Granulométrie laser

La granulométrie laser permet de déterminer la taille des particules contenues dans une poudre en suspension dans un milieu aqueux, ainsi que la répartition statistique en fonction de la taille des grains. Cette technique est basée sur le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser. Les particules éclairées par le rayon incident du laser provoquent une déviation angulaire de ce rayon. La quantité de lumière déviée ainsi que la valeur de l'angle de déviation permettent de calculer la taille des particules.

Pour faciliter la mise en suspension et améliorer la qualité des mesures, la poudre est désagglomérée par une série de passages aux ultrasons (5 x 6s). De plus, les mesures sont aussi effectuées sous ultrasons. L'appareil utilisé est une granulométrie laser pour poudre de type (Mastersizer 2000 Malvern) qui peut mesurer des suspensions entre 0.02 à 2000 μm (**Figure II-24**).

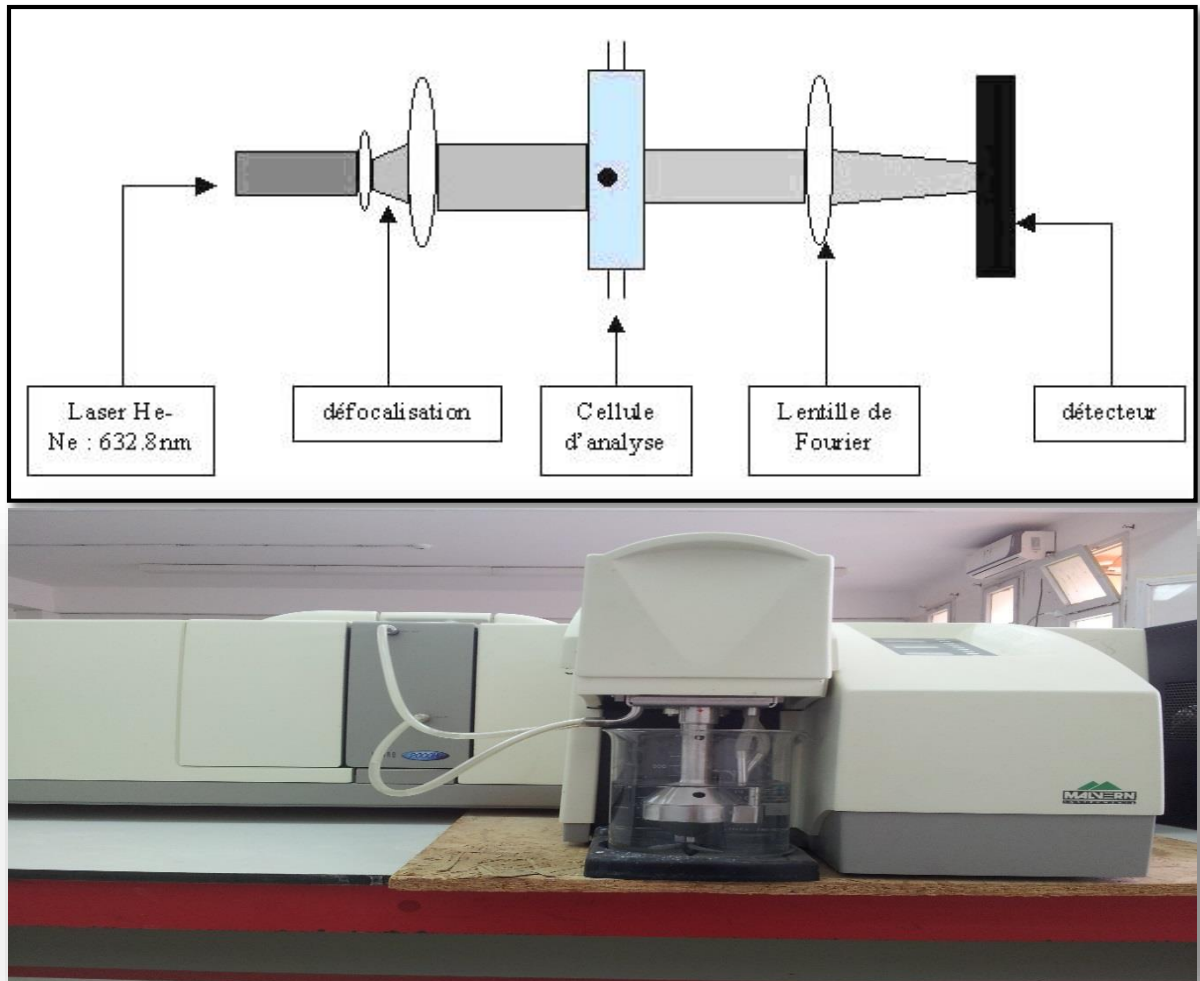


Figure (II-24) : Principe de fonctionnement du granulométrie Laser et Granulométrie laser.

Bibliographies

- [1] **Benoit, Levasseur.** *Effet des cations A et B dans la structure pérovskite. (Thèse de doctorat).* Département De Génie Chimique Université Laval Québec, 2009.
- [2] **Niepce, Philippe Boch Jean-Claude.** “*Matériaux et processus céramiques*” and “*Propriétés et applications des céramiques*”. France: HERMES Science Europe Ltd, 2001.
- [3] **Rigoberto López-Juárez, Federico González and María-Elena, Villafuerte-Castrejón.** *Lead-Free Ferroelectric Ceramics with Perovskite Structure.* 2016, Chapter 15 from the book *Ferroelectrics - Material Aspects*, pp. 305-330.
- [4] **Nada F. Atta, Ahmed Galal and Ekram H. El-Ads.** *Perovskite Nanomaterial's – Synthesis, Characterization, and Applications.* 2016, Chapter and Applications 4 from the book *Perovskite Materials - Synthesis, Characterization, Properties*, pp. 107-151.
- [5] **Malika, 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, 2013.
- [6] **AthaydeDaniel; Dornellas; Belo Horizonte .***Synthesis and characterization of pérovskite materials for production of mixed ionic and electronic conduction membranes.* Universidad Federal de Minas Gerais, 2015.
- [7] **Lide, David R.** *CRC Handbook of Chemistry and Physics.* American Chemical Society, 2008, Vol. 1.
- [8] **Boden, D. P.** *mproved oxides for production of lead/acid battery plates.* 1998, *Journal of Power Sources*, Vol. 73, pp. 56-59.
- [9] **S. Kalpakjian, S.R. Schmid.** *Manufacturing Processes for Engineering Materials.*
- [10] **Fraes, Kahoul.** *Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP).* (Thèse Doctorat). Université Mohamed Khider – Biskra, 2013.
- [11] **Angenault, Jacques.** *Symétrie [et] structure : cristalochimie du solide.* vuibert, 2001
- [12] **Garsi, Souad Bencharif et Marwa.** *Etude de l'effet tunnel dans une heterostructure semi-conductrice ZnO / (Zn, Mg) O. (projet).* Nice, France : Au Centre De Recherche Sur L'hetero-Epitaxie Et Ses Applications (Université Nice-Sophia-Antipolis), 2013-2014.

- [13] *Feuille de produit*. TODINI AND CO. S.P.A, 2018.
- [14] **Hayet, Menasra**. *Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire : $Pb_{0.95} (La_{1-z}, Bi_z)_{0.05} [(Zr_{0.6}, Ti_{0.4})_{0.95} (Mn_{1/3}, Sb_{2/3})_{0.05}] O_3$* . (Thèse Doctorat). Biskra : Université Mohamed Khider-Biskra, 2015.
- [15] **Delphine Moinard, Claire Rigollet**. *Procédés de frittage PIM*. 2011, Travail Des Matériaux - Assemblage, Vol.1.
- [16] **M. Abba, Z. Necira, N. Abdessalem, A. Meklid, H. Menasra, A. Boutarfaia**. *Elaboration et caractérisation diélectrique d'un matériau ferroélectrique de type PZT dope*. Journal of Fundamental and Applied Sciences, 2013, Vol. 2, pp. 221-230.
- [17] **A Megriche, M Troccaz**. *Effects of Excess PbO Addition on the Properties of Ferroelectric Doped PZT Ceramics*. 1998, Materials Research Bulletin, Vol. 33, pp. 569-574.
- [18] **Mc Namara, T. B. Weston A. H. Webster V. M.** *Lead Zirconate-Lead Titanate Piezoelectric Ceramics with Iron Oxide Additions*. 1969, the American Ceramic Society, Vol. 52, pp. 253-257.
- [19] **Giovanni Berti, Rob Delhez, S. Norval, B. Peplinski, E. Tolle, J. Verollet**. *Standardisation of X-Ray Powder Diffraction Methods*. [éd.] Eric J. Mittemeijer and Udo Welzel Yvonne Andersson. Materials Science Forum, 2004, pp. 31-34.
- [20] **I. Rahmani¹, H. Meradi¹, H. Merabet¹, R. Graine¹Bedoud, Khoulood**. *L'effet Thermique sur les Couches Minces du TiO_2 Déposé par la Méthode de Pulvérisation Cathodique*. 2018, 5ème Conférence Internationale des Energies Renouvelables (CIER-2017), Vol. 30, pp. 43-46.
- [21] **Faerber, J.** *Microscopie électronique à balayage Microanalyse X par sonde électronique*. 2004.

Chapitre 3 :

*Etude structurale et
morphologique de la
solution solide PZT-FZS*

III. Etude structurale et morphologique de la solution solide PZT-FZS

III.1 Introduction

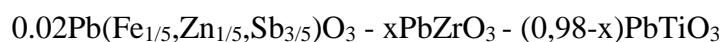
Nous présentons dans ce chapitre les différents échantillons PZT synthétisés par voie solide ainsi que les résultats obtenus par les différentes méthodes de caractérisations.

Diverses méthodes sont employées pour localiser les compositions correspondant à la frontière morphotrope de phase des céramiques de type PZT et ses dérivées (addition des dopants), parmi lesquelles :

- L'analyse par diffraction des rayons X.
- La microscopie électronique à balayage (MEB).
- Granulométrie laser.
- Analyse des phases par spectrométrie infrarouge (IR).

III.2 Synthèse

La synthèse de nos échantillons en céramique a été faite par la méthode céramique (la voie solide), définie de façon détaillée dans le chapitre 2. La formule chimique de nos échantillons que nous avons choisie pour cette étude est :



Avec $0,49 < x < 0,52$ abrégée dans le texte comme suite PZT-FZS.

Le (Tableau III-1) présente les différentes compositions à étudier dans ce travail. Toutes les conditions de stabilité de la structure pérovskite sont vérifiées.

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

N° d'échantillon	Matrice	FZS/Z/T
1	$0,02\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5},\text{Zn}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3 - 0,49\text{PbZrO}_3 - 0,49\text{PbTiO}_3$	2/49/49
2	$0,02\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5},\text{Zn}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3 - 0,50\text{PbZrO}_3 - 0,48\text{PbTiO}_3$	2/50/48
3	$0,02\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5},\text{Zn}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3 - 0,51\text{PbZrO}_3 - 0,47\text{PbTiO}_3$	2/51/47
4	$0,02\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5},\text{Zn}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3 - 0,52\text{PbZrO}_3 - 0,46\text{PbTiO}_3$	2/52/46

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

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

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

	Rayon ionique (Å)	N° De Valence	Composition			
			N°1	N°2	N°3	N°4
Pb⁺²	1,49	2	100	100	100	100
Zr⁺⁴	0,72	4	49	50	51	52
Ti⁺⁴	0,605	4	49	48	47	46
Zn⁺²	0,74	2	0,4	0,4	0,4	0,4
Sb⁺³	0,77	3	1,2	1,2	1,2	1,2
Fe⁺³	0,645	3	0,4	0,4	0,4	0,4
O⁻²	1,40	2	100	100	100	100

III.3.1 Condition d'électroneutralité

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

Tableau III-3 : Les conditions d'électroneutralité.

	X	$\sum_{i=1}^k X_{A_i} n_{A_i}$	$\sum_{i=1}^k X_{B_i} n_{B_i}$	$\sum_{i=1}^K X_{A_i} n_{A_i} + \sum_{j=1}^l X_{B_j} n_{B_j}$
Composition N°1	0,49	2	3,976	5,976
Composition N°2	0,50	2	3,976	5,976
Composition N°3	0,51	2	3,976	5,976
Composition N°4	0,52	2	3,976	5,976

On observe que la somme des nombres de valence pour la partie AB de la structure pérovskite est près de six (5,976) pour toutes les compositions. donc la stabilité de la structure péroveskite est confirmé pour toutes les échantillons.

Les valeurs de ce tableau confirme bien la stabilité de critère de la condition d'électroneutralité de la structure pérovskite des compositions étudiés.

III.3.2 Condition Stœchiométrique

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

Tableau III-4 : La condition stœchiométrique.

	X	$\sum_{i=1}^K X_{A_i}$	$\sum_{j=1}^k X_{B_j}$
Composition N°1	0,49	1	1
Composition N°2	0,50	1	1
Composition N°3	0,51	1	1
Composition N°4	0,52	1	1

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

III.3.3 Condition géométrique

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

Tableau III-5 : La condition géométrique.

	X	T
Composition N°1	0,49	0,9900
Composition N°2	0,50	0,9895
Composition N°3	0,51	0,9891
Composition N°4	0,52	0,9884

D'après les valeurs du facteur de tolérance illustré dans le (Tableau III-5). On observe que la valeur de ce facteur pour l'ensemble des compositions est inférieure à 1, ce qui confirme

que les compositions qu'on a sélectionnés pour cette étude sont stables en terme géométrique, car la structure pérovskite sera plus stable que t est proche de 1.

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

Les échantillons de 12g sont préparés à partir du mélange des oxydes de départ selon la stœchiométrie des compositions :

Tableau III-6 : Les masses nécessaires des oxydes pour les différentes compositions.

Les oxydes	Masse (g)			
	N°=1	N°=2	N°=3	N°=4
PbO	8,2384	8,2073	8,2165	8,2056
ZrO₂	2,2286	2,2655	2,3134	2,3556
TiO₂	1,4445	1,4391	1,3819	1,3507
ZnO	0,0120	0,0120	0,0120	0,0120
Fe₂O₃	0,0119	0,0119	0,0119	0,0119
Sb₂O₃	0,0645	0,0643	0,0644	0,0643

III.4 Résultats et discussions

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

III.4.1 Etude morphologique des céramiques PZT-FZS

Dans notre travail l'étude morphologique se fait après le frittage dans les différentes températures (1100, 1150, 1180 et 1190 °C). C'est la densité, la porosité et la microstructure.

III.4.1.1 La densité

L'étude de la densité est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage optimale. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [3].

Les mesures de la densité sont effectuées sur des échantillons en pastilles de diamètre $D = 13$ mm et d'épaisseur $e = 1,1$ mm, la densité des PZT-FZS est étudiée en fonction de la température de frittage et en fonction du taux de Zr. Cette étude est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage et trouver la composition la plus dense à la température de frittage optimal et voir l'effet du taux de dopage sur la densité.

➤ Evolution de la densité en fonction de la température de frittage

La température optimale de frittage est déterminée à partir des courbes de la densité en fonction de la température de frittage $d = f(T)$. La densité maximale correspond au produit de meilleure qualité électrique. La (Figure III-1) rassemble les courbes de la densité de tous les échantillons PZT-FZS en fonction de la température de frittage.

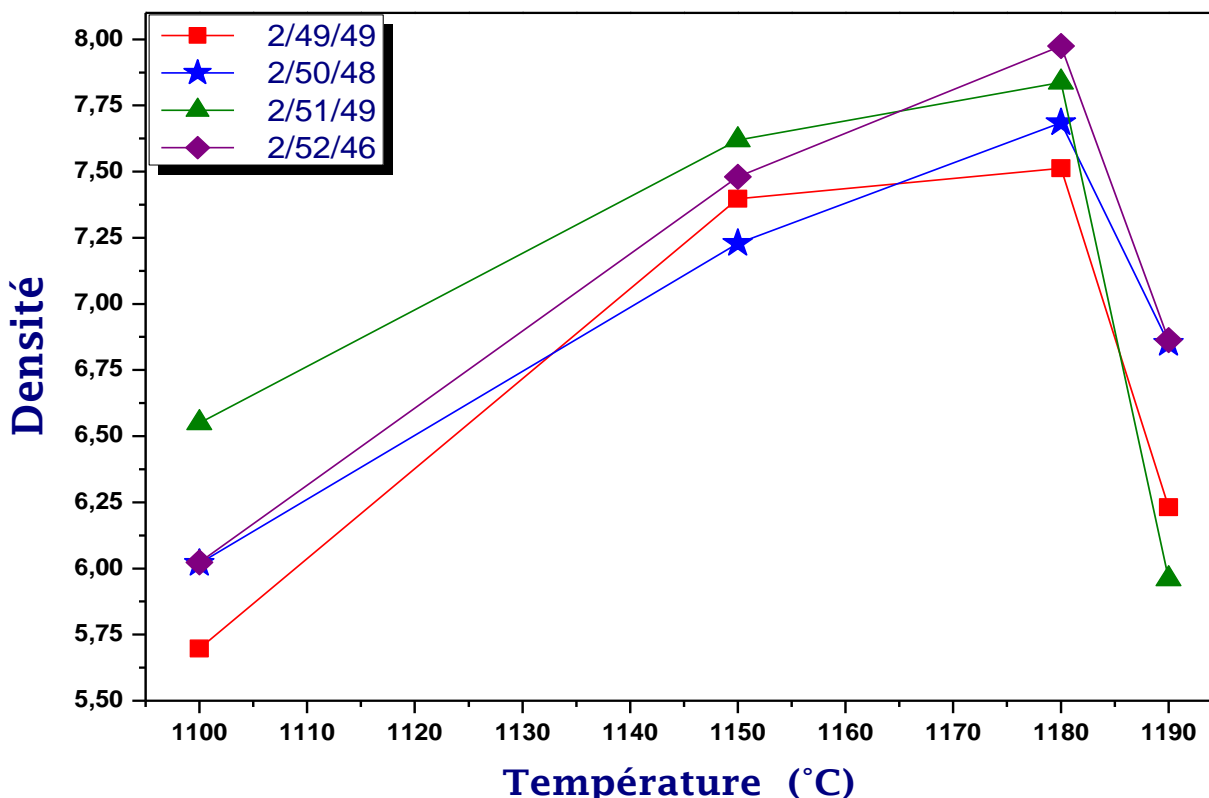


Figure (III-1) : Evolution de la densité en fonction de la température de frittage.

On observe la même allure pour l'ensemble des courbes : la densité est minimale pour une température de frittage $T_F = 1100$ °C, elle commence à croître jusqu'à atteindre une valeur

maximale à une température de frittage $T_F = 1180 \text{ }^\circ\text{C}$, au-delà cette température la densité commence à diminuer une autre fois pour les échantillons frittés à la température $T_F = 1190 \text{ }^\circ\text{C}$. Donc, on peut dire que la température de frittage $1180 \text{ }^\circ\text{C}$ est la température de frittage optimale.

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

La température de frittage optimale dépend de plusieurs facteurs tels que : l'addition des impuretés, la vitesse de frittage, le temps de maintien ainsi que la quantité de PbZrO_3 ajoutée pour minimiser la volatilisation de PbO .

➤ Evolution de la densité en fonction de la composition

L'évolution de la densité, des différents échantillons de PZT-FZS frittée à 1100, 1150, 1180 et $1190 \text{ }^\circ\text{C}$ en fonction du taux de Zirconium (Zr) est illustrée dans la (Figure III-2).

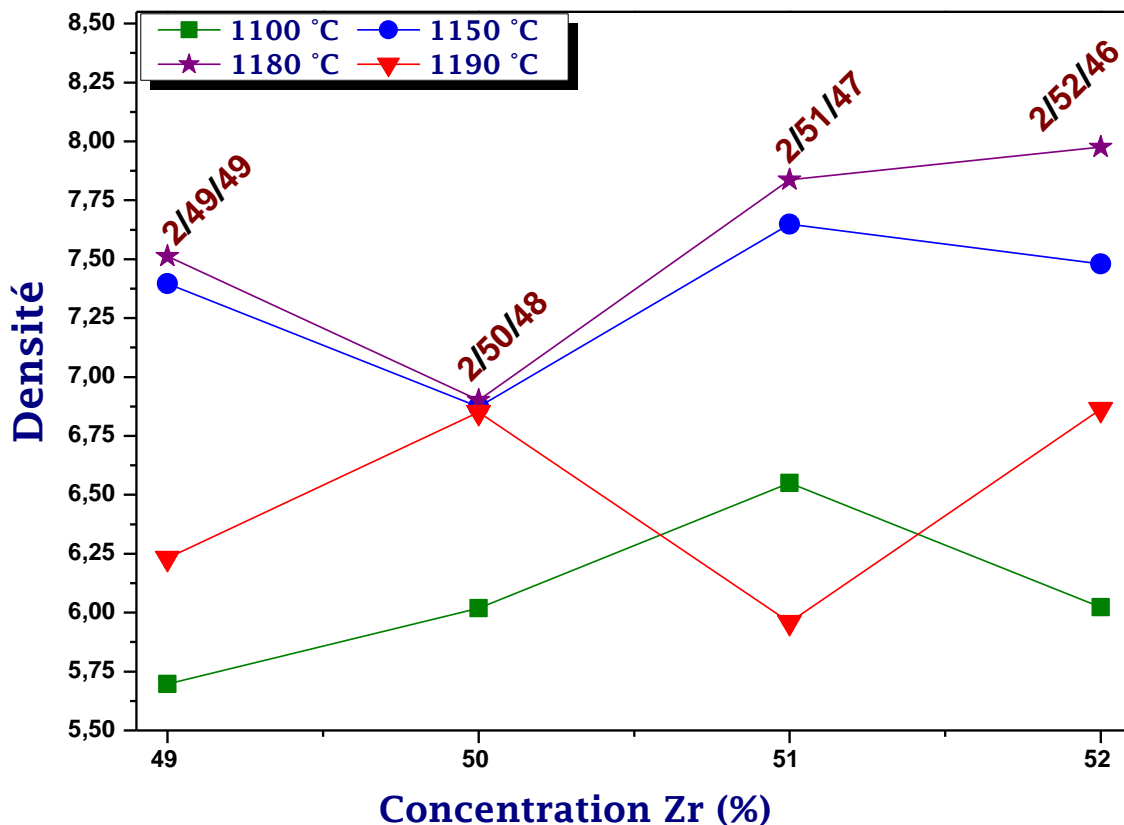


Figure (III-2) : Evolution de la densité en fonction du taux de Zirconium.

La (Figure III-2) montre que la densité augmente pour l'ensemble des échantillons frittés à $1180 \text{ }^\circ\text{C}$ avec l'augmentation du taux de Zr jusqu'à atteindre une valeur maximale de $7,9753 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ ($87,50 \%$ de la densité théorique) à $\text{Zr} = 52\%$ (l'échantillon N°4).

III.4.1.2 La porosité

Le suivi de la variation de la porosité en fonction du taux de zirconium à la température de frittage optimale 1180 °C pour tous les échantillons est rapporté sur la courbe de la (Figure III-3).

La (Figure III-4) montre que la porosité et la densité en fonction du taux de zirconium pour tous les échantillons en céramiques frittés à 1180 °C. Nous constatons que l'allure de la courbe de la porosité est l'inverse de celle de la densité, elle diminue jusqu'à un minimum pour l'échantillon où le taux de dopage égal à 52 % (échantillon N° 4), qui correspond à la densité maximale puis elle augmente.

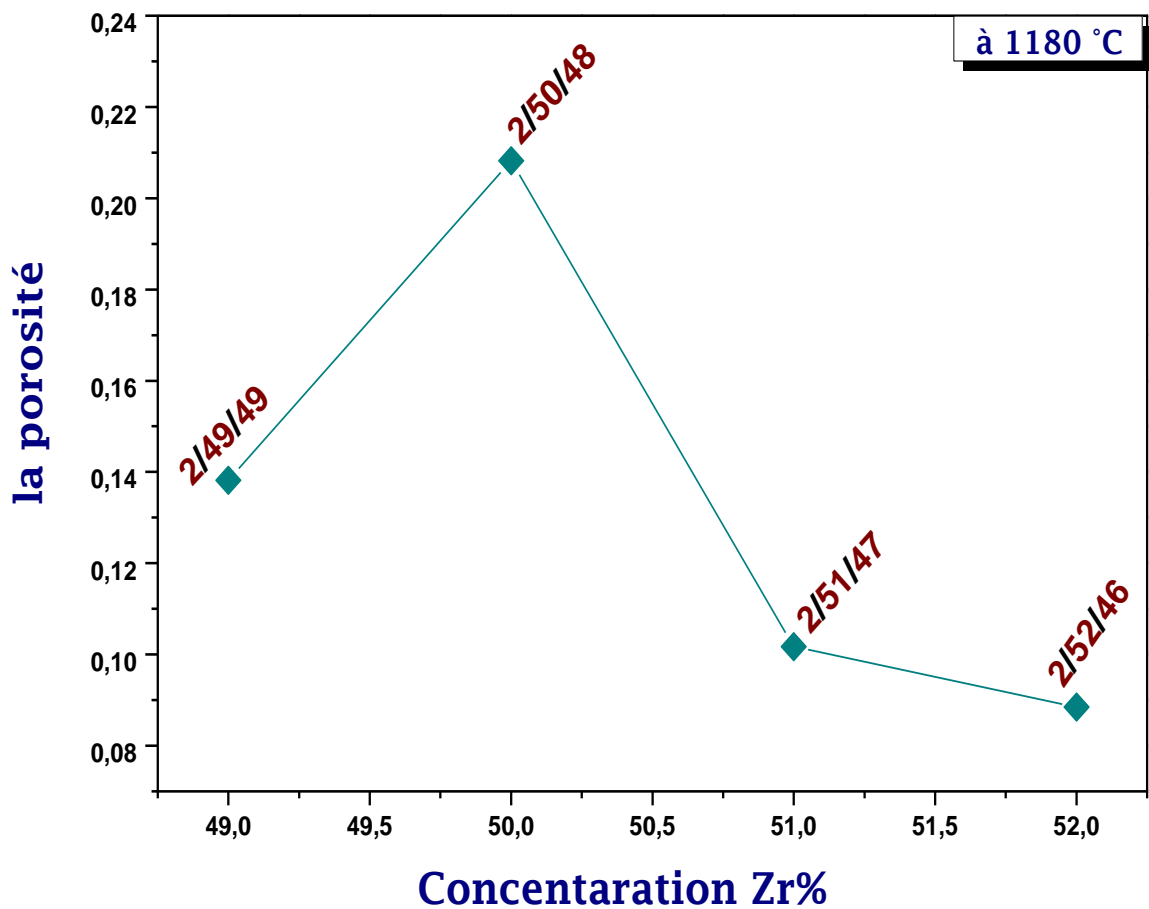


Figure (III-3) : Evolution de la porosité en fonction du taux de Zirconium pour tous les échantillons frittés à 1180 °C.

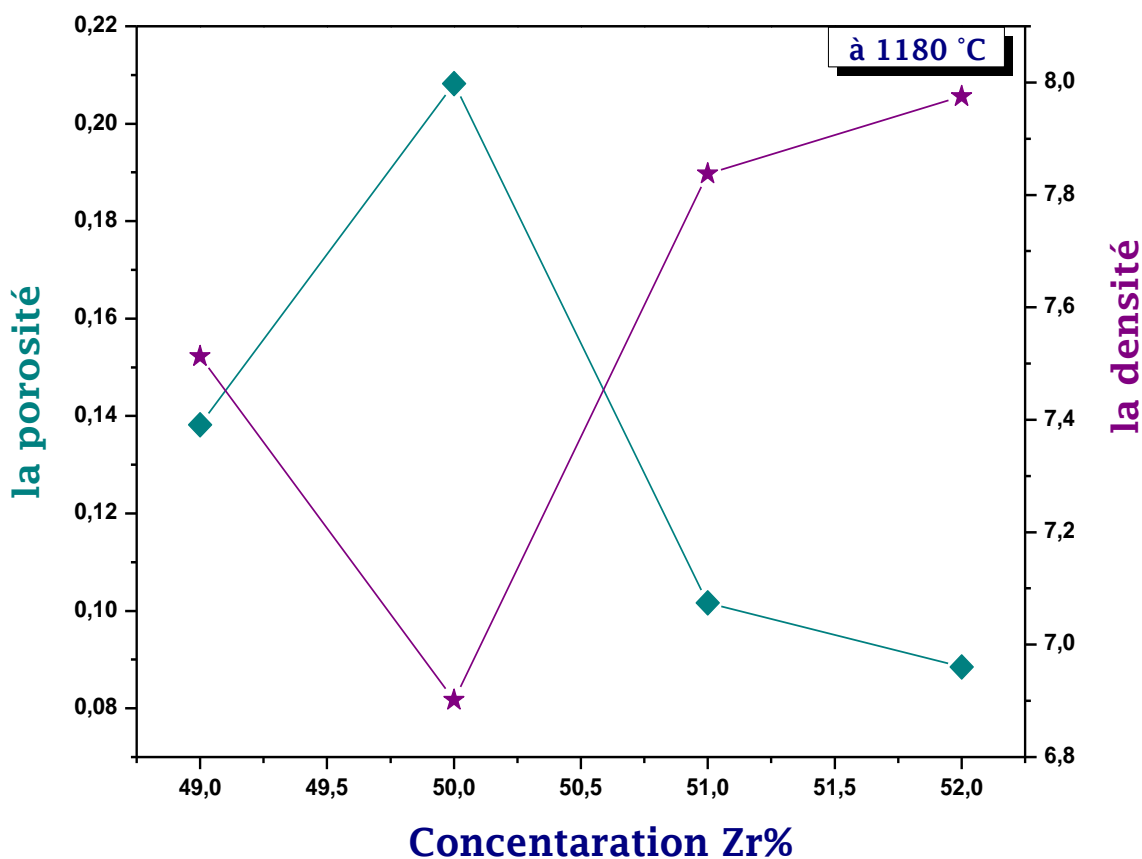


Figure (III-4) : Evolution de la porosité et la densité en fonction du taux de Zirconium de tous les échantillons frittés à 1180 °C.

III.4.1.3 Microstructure

a) La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la forme et la taille des grains. La taille moyenne des grains après frittage et d'évaluer qualitativement la présence ou l'absence de porosité. La (Figure III-5) présente les photographies prises par le microscope électronique à balayage (MEB) pour la composition N°4 (2/52/46) à différente température de frittage, avec : (1)-1100 °C, (2)-1150 °C, (3)-1180 °C et (4)-1190 °C .

Les photographies des céramiques PZT-FZS en fonction de taux de zirconium, avec : (a) 49%, (b) 50 %, (c) 51 % et (d) 52% est représentée sur la (Figure III-6) Celle-ci a été obtenue pour une température de frittage optimale à 1180°C.

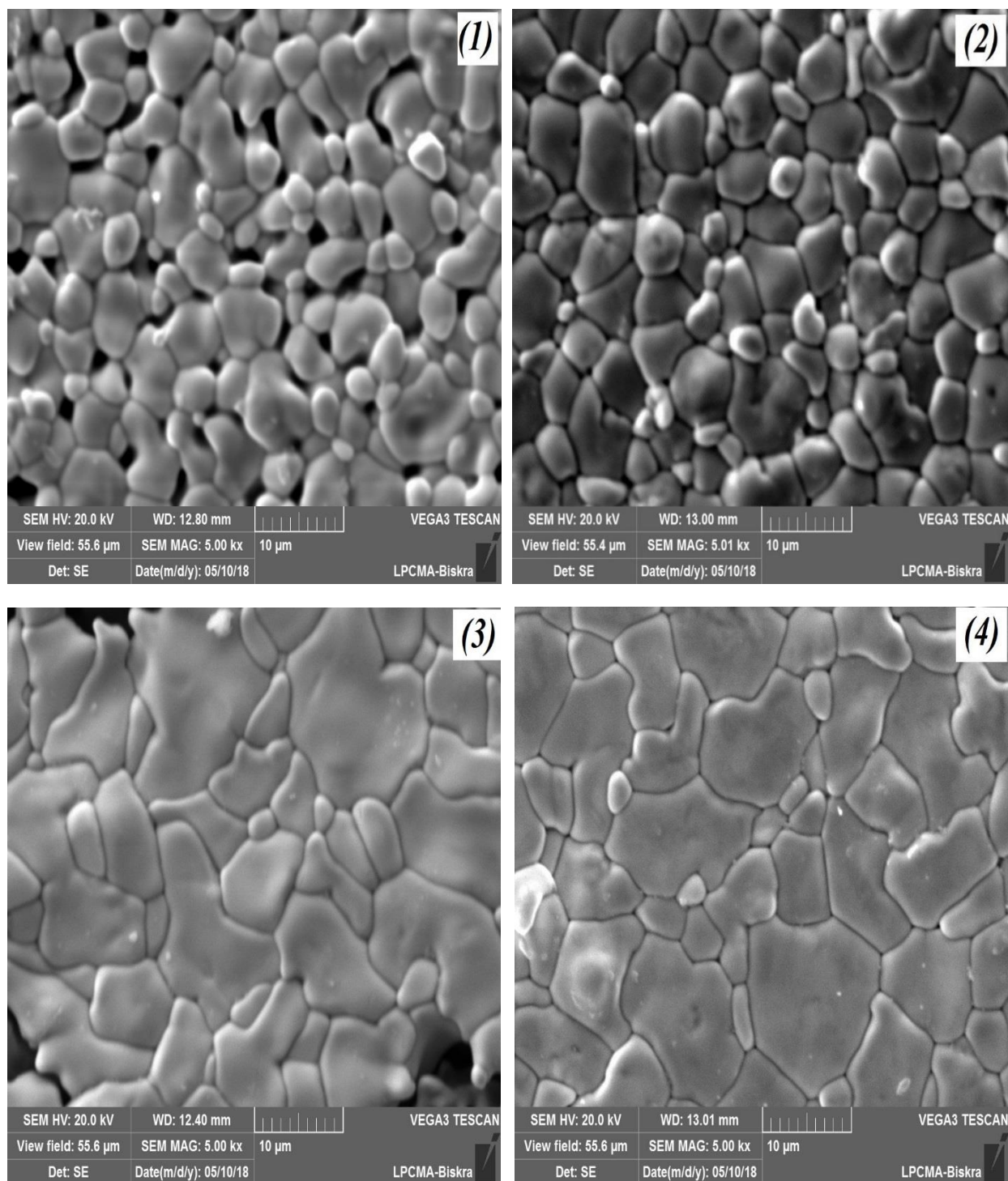


Figure (III-5) : Micrographes du MEB pour l'échantillon N°4 (2/52/46) à différentes température de frittage : (1)-1100°C, (2)-1150°C, (3)-1180°C et (4)-1190°C.

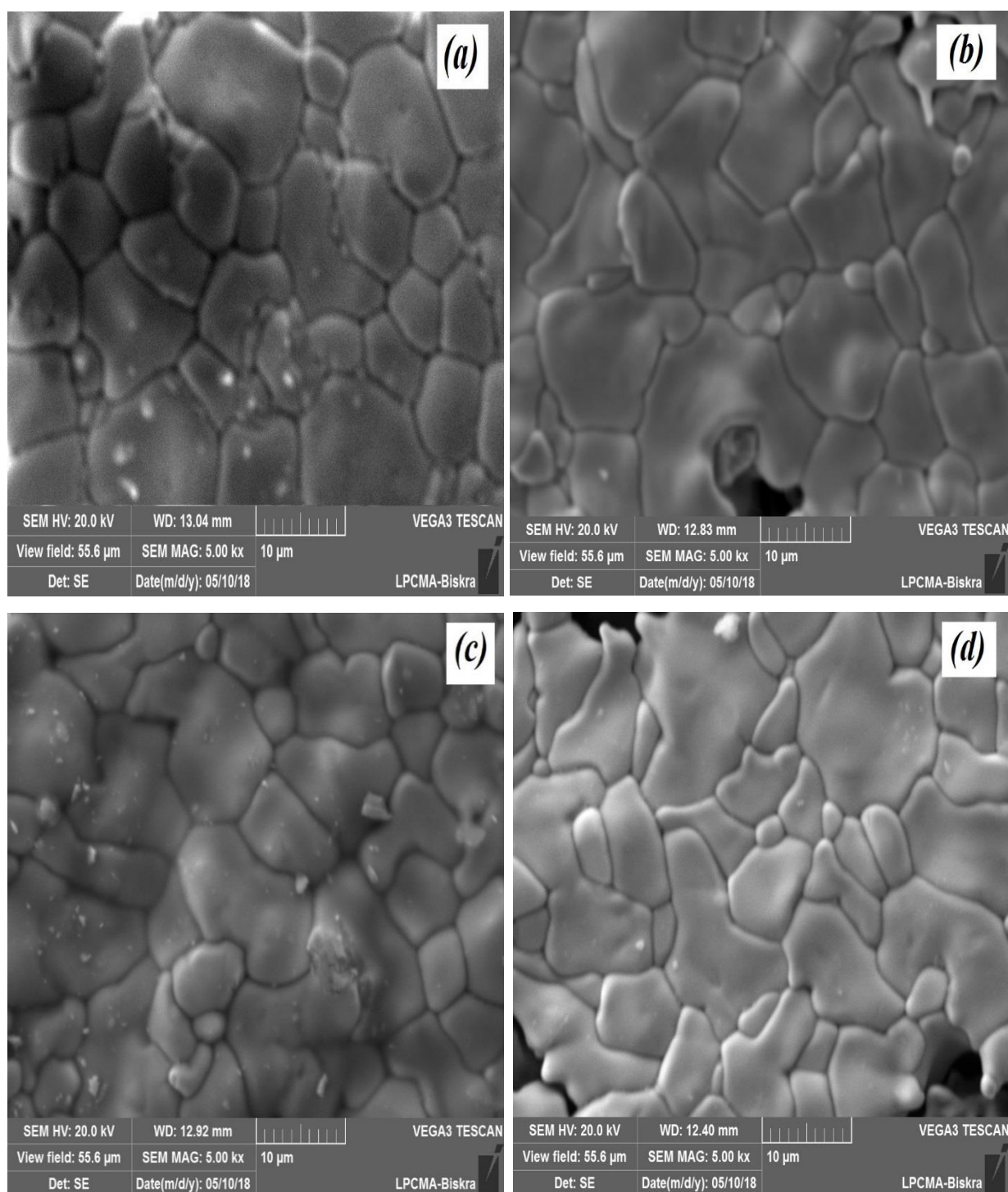


Figure (III-6) : Micrographes du MEB pour les quatre compositions frittées à 1180°C : (a)- 2/49/49 ; (b)-2/50/48 ; (c)-2/51/47 ; (d)-2/52/46.

Pour les quatre compositions on observe que la distribution des grains est uniforme sur la totalité de la surface des compositions et il ne semble pas y avoir des grains de la phase pyrochlore (phase parasite) qui sont identifiables par leur forme pyramidale [3]. Cette observation est confirmée par les diagrammes des phases analysés par rayons X. Les ruptures aux joints des grains sont synonymes d'un bon frittage.

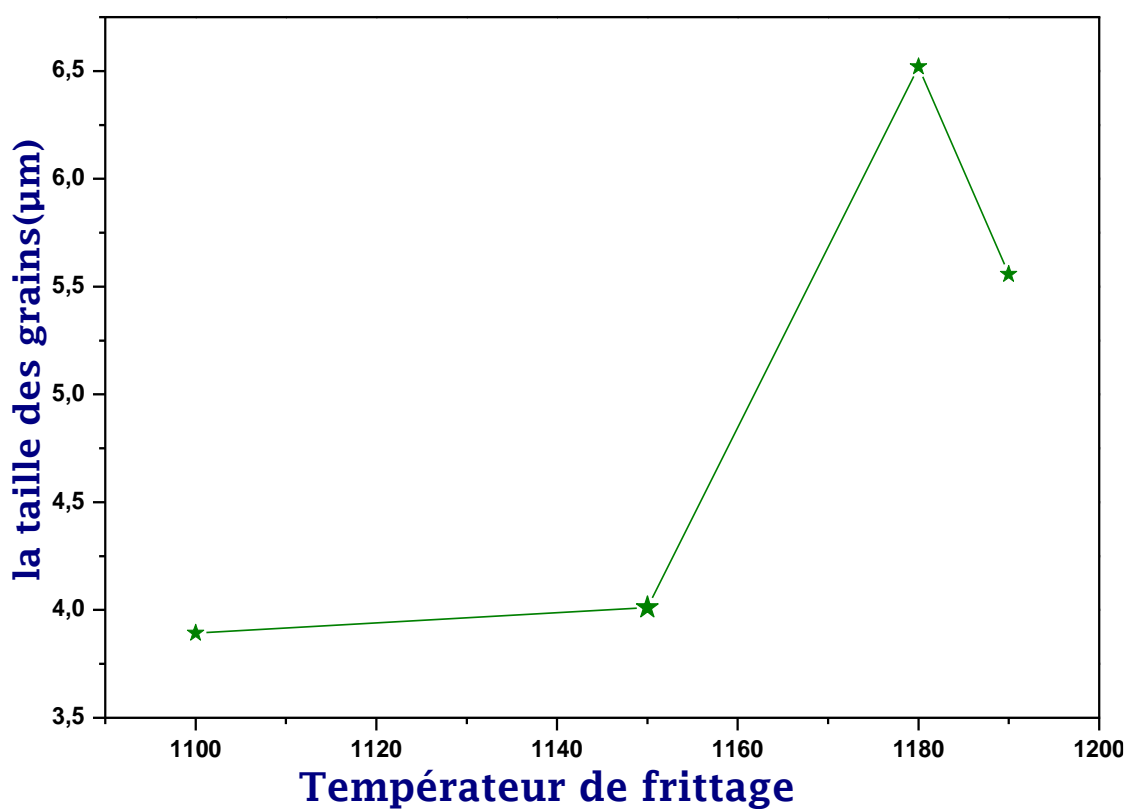


Figure (III-7) : L'évolution de la taille moyenne des grains pour l'échantillon N° 4 (2/52/46) à différentes température de frittage.

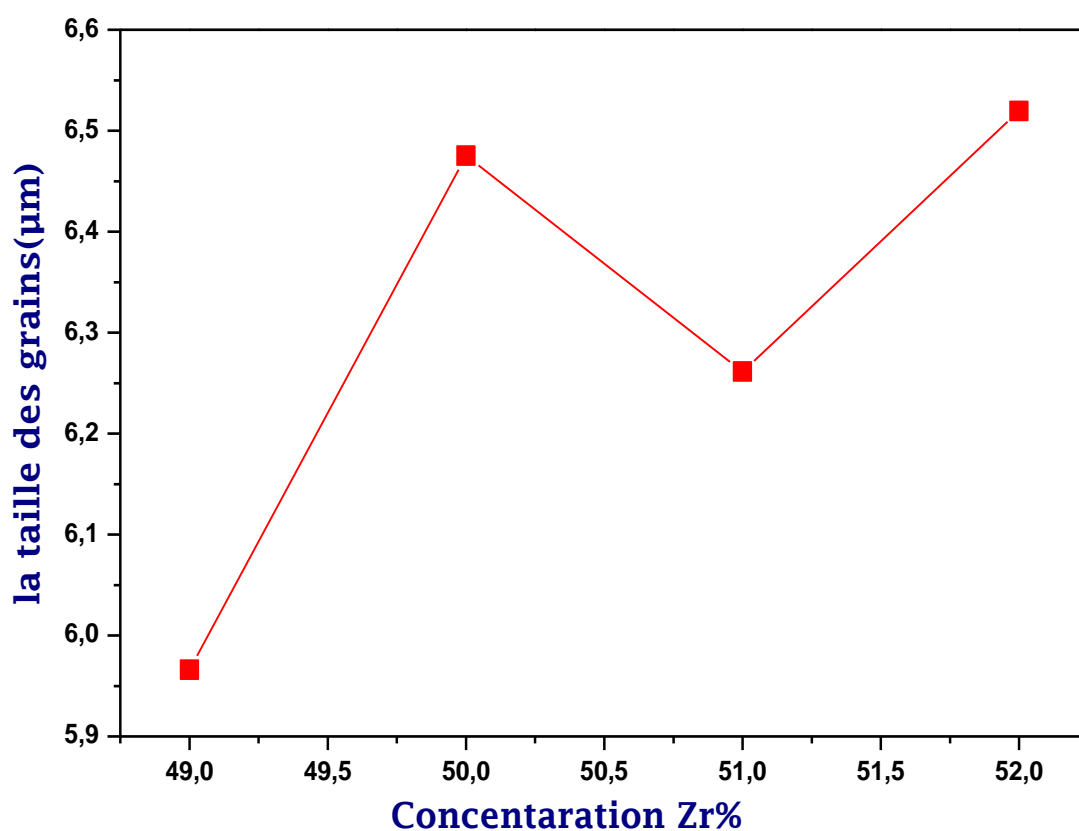


Figure (III-8) : L'évolution de la taille moyenne des grains en fonction du taux de zirconium pour toutes les compositions PZT-FZS fritté à 1180°C.

La (**Figure III-7**) décrit l'évolution de la taille des grains en fonction de la température de frittage. La taille moyenne des grains augmente avec l'augmentation de la température de frittage.

La taille moyenne des grains est minimale pour une température de frittage $T_F = 1100\text{ °C}$, elle commence à croître jusqu'à atteindre une valeur maximale à une température de frittage $T_F = 1180\text{ °C}$, au-delà cette température la taille des grains commence à diminuer une autre fois pour les échantillons frités à la température $T_F = 1190\text{ °C}$. Donc, on peut confirmer une fois que la température de frittage optimale est 1180 °C , la microstructure uniforme a été obtenue à 1180 °C . Alors que la taille moyenne des grains était $3,9\text{-}6,6\text{ }\mu\text{m}$.

La (**Figure III-8**) décrit l'évolution de la taille moyenne des grains en fonction du taux de zirconium. On remarque que la taille moyenne des grains augmente aléatoirement avec l'augmentation du taux de Zr. jusqu'à atteindre une valeur maximale à $Zr = 52\%$ (l'échantillon N°4). Alors que la taille moyenne des grains était $5,9\text{-}6,6\text{ }\mu\text{m}$.

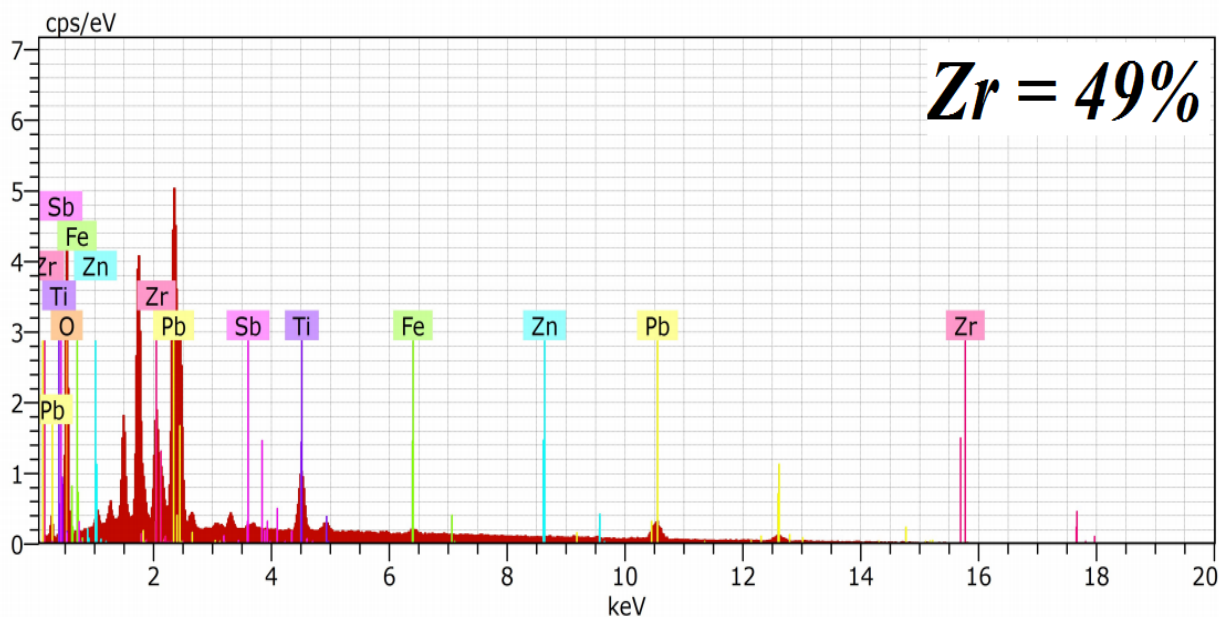
L'augmentation de la taille des grains peut avoir à l'origine de la diminution des lacunes d'oxygène dans le PZT.

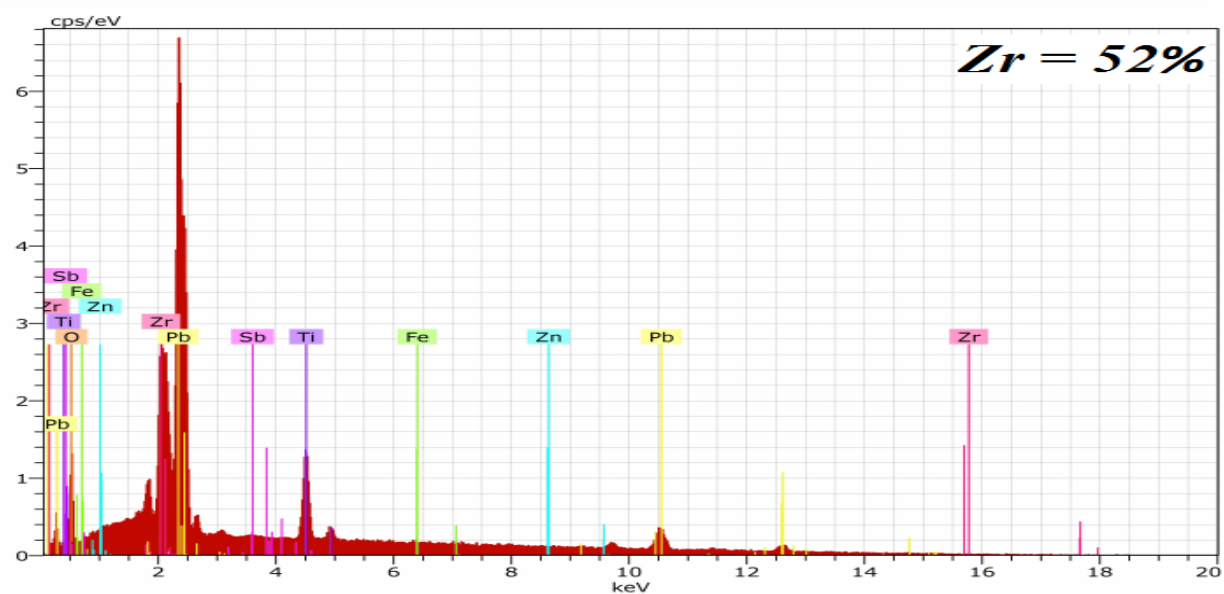
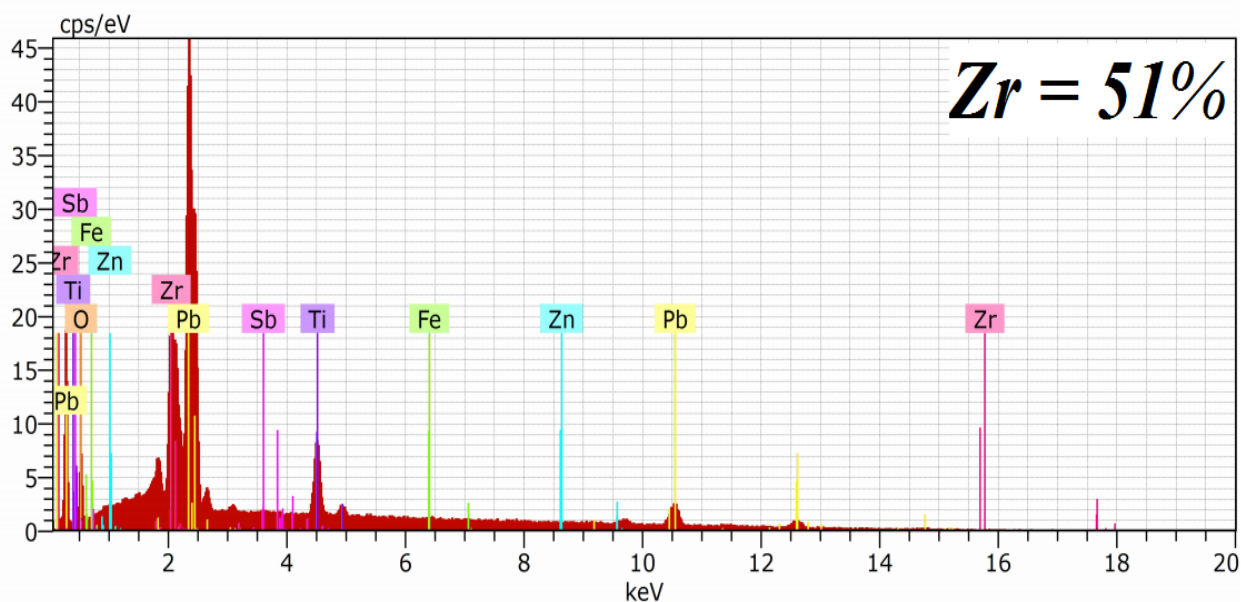
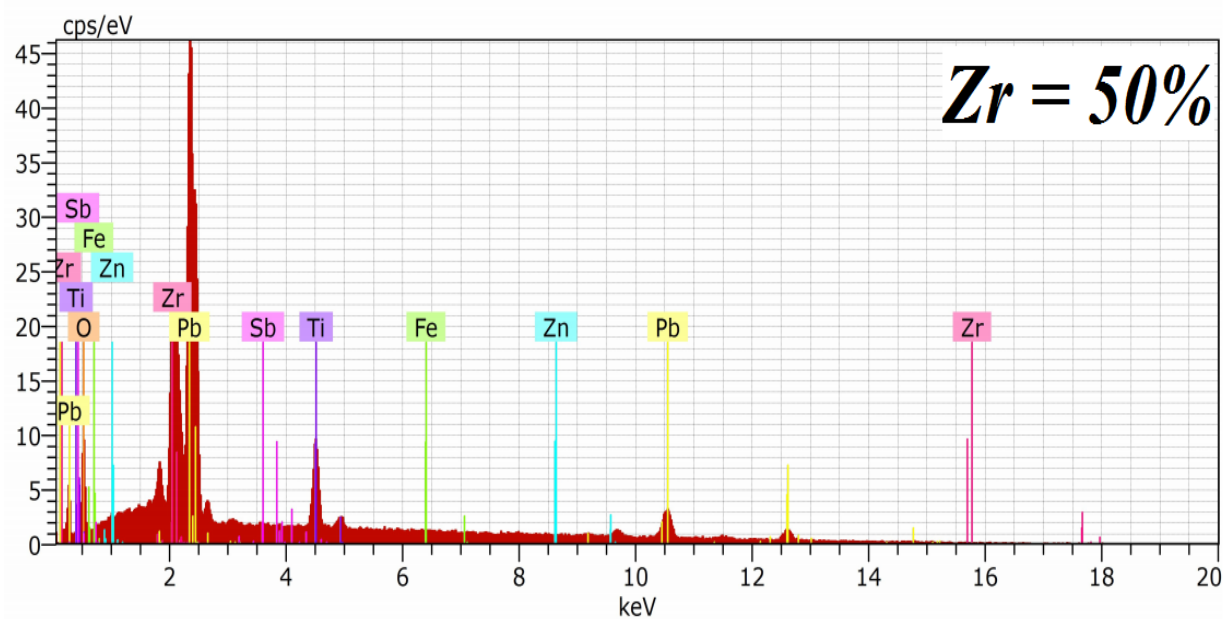
b) Analyse spectrométrique dispersive en énergie (EDS)

Cette analyse permet l'identification des éléments constituant notre céramique PZT-FZS ainsi que l'observation ou non de phases secondaires. Les résultats d'analyse pour tous les échantillons frittés à 1180 °C , sont présentés sur la (**Figures III-9**).

On peut observer clairement les pics détectant des éléments principaux de Pb, Zr et Ti et les pics des dopants Fe, Zn et Sb pour tous les échantillons.

On a observé également pour tous les échantillons l'absence des pics représentant les impuretés. Cette observation est confirmée par les diagrammes de phase analysés par rayons X (DRX) et par les photographies prises par le microscope électronique à balayage (MEB).





Figures (III-9) : Les spectres de l'EDS pour tous les échantillons frittés à 1180 °C.

c) Caractérisation granulométrique

Les mesures granulométriques sont effectuées en voie liquide. La poudre est mise en suspension dans 700 ml d'eau en ajoutant 0,5g d'hexamétaphosphate de sodium (dispersant) et est dispersée par ultrasons pendant 15 minutes. L'analyse granulométrique des poudres de PZT-FZS pour les différentes compositions calcinées à 900 °C (**Figures III-10**) et fritté à 1180 °C (**Figures III-11**).

On a résumé les caractéristiques de chaque courbe dans le (**Tableau III-7**).

Tableau III-7 : Les caractéristiques des courbes de la distribution granulométrique pour tous les échantillons PZT-FZS calciné à 900°C et fritté à 1180 °C.

Composition	d (0,5) (µm)	
	Calciné à 900 °C	Fritté à 1180 °C
2/49/49	0,182	-
2/50/48	0,171	17,501
2/51/47	0,171	28,091
2/52/46	0,183	18,501

Les compositions PZT-FZS calciné à 900 °C présentant des distributions granulométriques étroites (0,1-1µm) et des répartitions granulométriques uni-modales en nombre de particules. A partir des données du (**Tableau III-7**) on remarque que les diamètres moyens des particules (d (0,5)) pour les différentes compositions PZT-FZS calciné à 900°C sont proches.

L'analyse granulométrique des tous les échantillons frittés à 1180 °C, obtenue à l'aide d'une granulométrie laser, met en évidence trois ou quatre populations pour les différents échantillons étudiés dans une gamme de 0,1 µm et 500 µm.

A partir des données du (**Tableau III-7**) on remarque que les diamètres moyens des particules (d (0,5)) pour les compositions frittés à 1180 °C sont supérieurs à les diamètres moyens des compositions calciné à 900 °C. Pour former une solution plus dense et presque non poreuse.

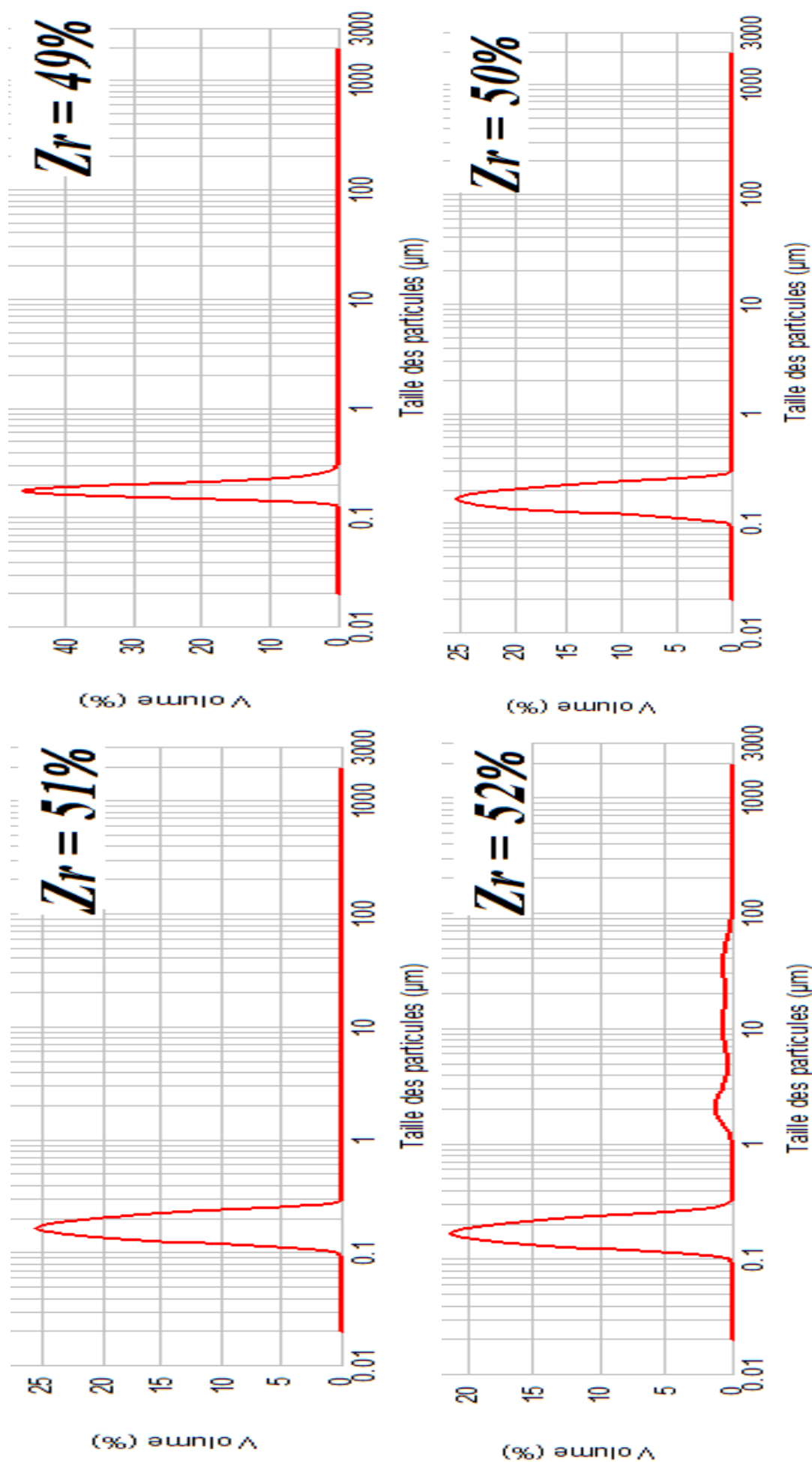


Figure (III-10) : Distribution granulométrique des particules pour tous les échantillons PZT-FZS calciné à 900 °C.

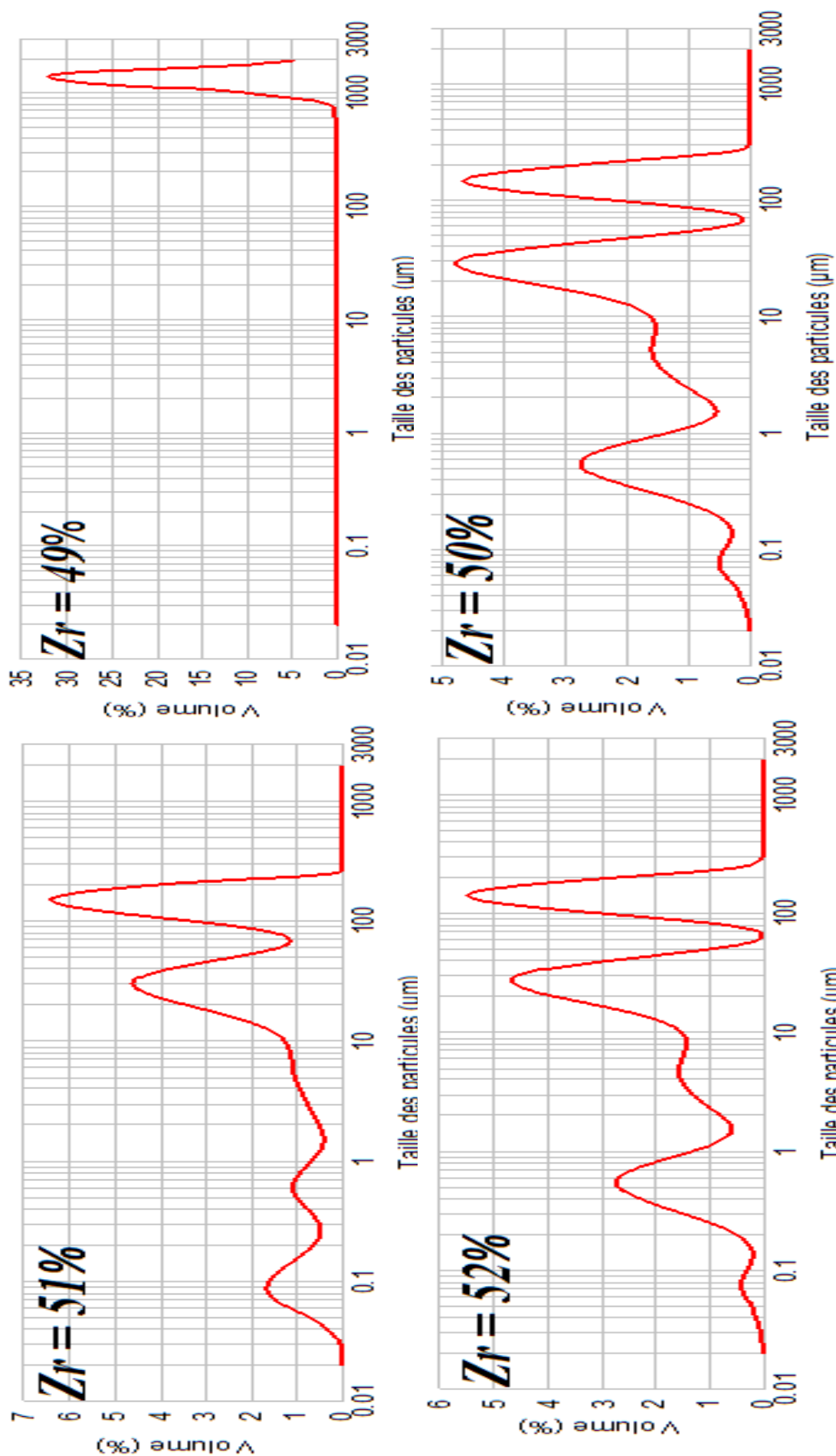


Figure (III-11) : Distribution granulométrique des particules pour tous les échantillons PZT-FZS fritté à 1180 °C.

III.4.3 Caractérisation structurale des céramiques PZT-FZS

III.4.3.1 Analyse par diffraction des rayons X

a) Les poudres PZT-FZS calcinées

Les composés calcinés $0,02\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5},\text{Zn}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3-x\text{PbZrO}_3-(0,98-x)\text{PbTiO}_3$ sont soigneusement broyés, puis analysés par diffraction des rayons X pour établir la phase PZT. Les échantillons calcinés ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre D8 ADVANCE (BRUKER) utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{\text{Cu}} K_{\alpha 1} : 1,54056 \text{ \AA}$). Les résultats de la diffraction des rayons X pour les tous compositions calcinées à 900°C , sont illustrés dans la (Figure III-12).

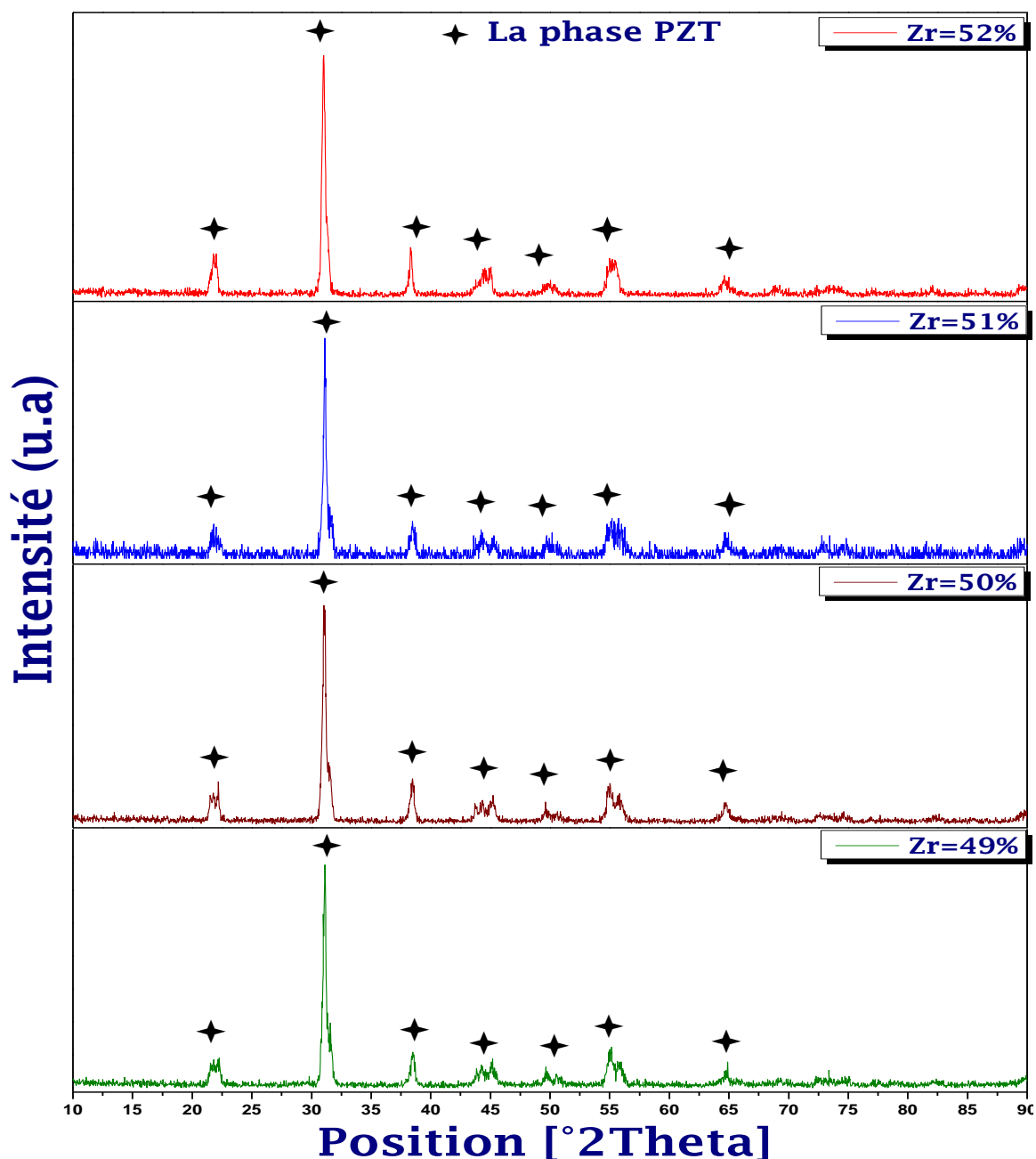


Figure (III-12) : Diffractogramme pour tous échantillons PZT-FZS calciné à 900°C .

On comparant les diffractogramme des composés PZT-FZS calcinés à 900 °C, avec celui de la fiche ASTM N° 01-070-4061 (**Voir Annexe**). On peut constater qu'il n'y a pas une grande différence entre les diffractogrammes et on remarque que nos composés présentent bien la Phase PZT. En fait, tous les pics caractéristiques de la phase sont présents et aucune phase parasite n'est présente.

b) Etude cristallographique des PZT-FZS

Afin d'établir la ligne de transition de phase du nouveau matériau de céramique de type Zirconate-Titanate de plomb contenant des dopants tels que Trioxyde d'Antimoine Sb_2O_3 , L'oxyde de Zinc ZnO , L'oxyde de fer Fe_2O_3 nous avons entrepris une étude par la méthode 'd'addition géométrique'.

Au-dessous de la température de curie, la structure de la céramique PZT présente sous forme de deux phases (**Figure III-13**), l'une tétragonale (T) correspondant à la composition riche en titane et l'autre rhomboédrique (R) correspondant à la composition riche en zirconium [4]. Dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002) et l'autre structure rhomboédrique (R), la raie (200) reste inchangée [5].

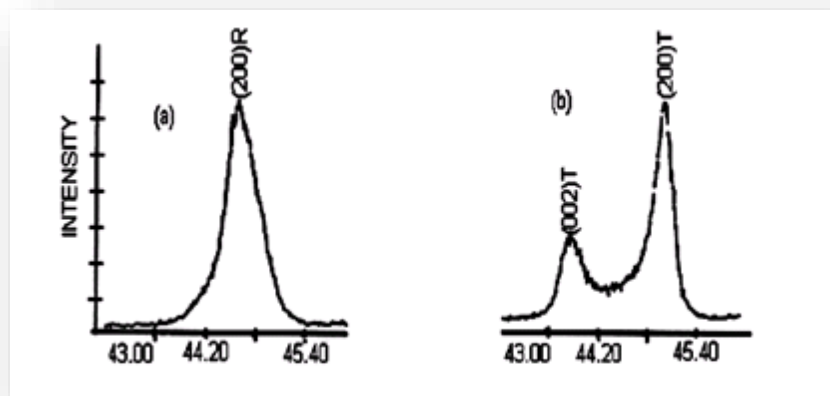


Figure (III-13) : Courbe de diffraction typique des phases : tétragonale (T) et rhomboédrique (R).

La frontière morpho-tropique de phase (T+R) est déterminée par l'observation des allures des raies diffractées. L'allure des raies diffractées par les échantillons où coexistent les deux phases tétragonale et rhomboédrique (T+R) représentée par trois types [4].

- Allure qui présente trois maximums (**Figure III-14.a**).
- Allure qui présente deux maximums (**Figure III-14.b**).
- Allure présentant un maximum accompagné d'un point d'inflexion (**Figure III-14.c**).

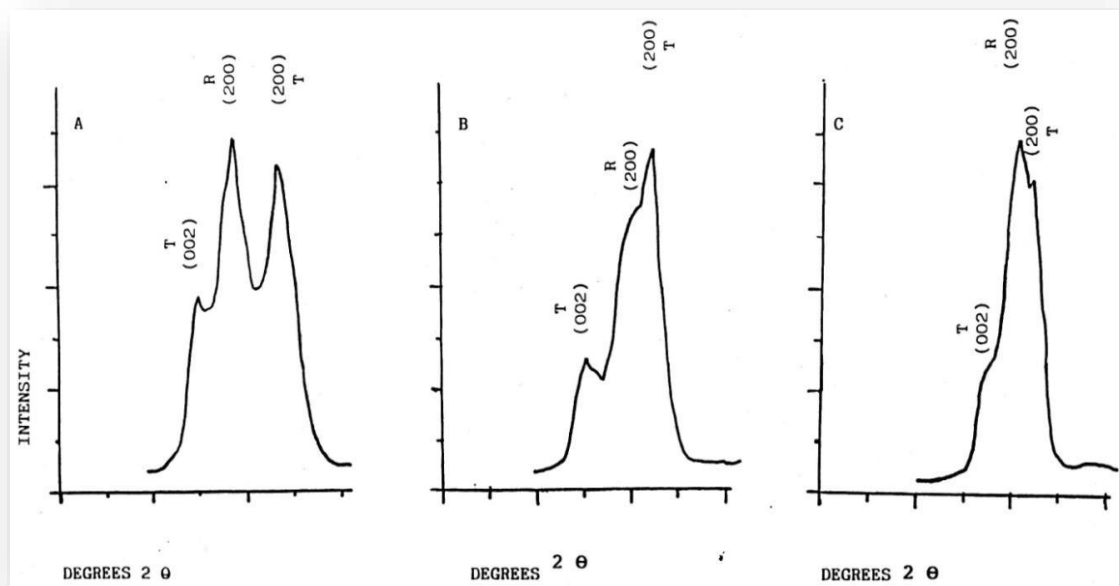


Figure (III-14) : Les différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R).

Il est à noter que de nombreux chercheurs ont reporté que la coexistence des phases Tétragonale (T) et rhomboédrique (R) peut être détecté dans plusieurs régions du spectre de diffractogramme, elle n'est pas comprise dans telle ou telle région du spectre. Le (**Tableau III-8**) ci-dessous résume les régions en 2θ les plus importantes de coexistence des phases R et T.

Tableau III-8 : Région de coexistence des phases Tétragonale –rhomboédrique l'indexation des plans correspondant.

2θ	$(HKL)_T$	$(HKL)_R$
21-23	(001) et (100)	(100)
30-33	(101) et (110)	(110) et (101)
37-40	(111)	(111) et (111)
43-47	(002) et (200)	(200)
53-56	(112) et (211)	(211), (211) et (211)

c) Les poudres PZT-FZS frittés

Les composés frittés PZT-FZS sont soigneusement broyés, puis analysés par diffraction des rayons X pour établir les phases cristallographique : Tétragonale (T), Rhomboédrique (R) et Tétragonale–Rhomboédrique (T+R). Les échantillons frittés ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre D8 ADVANCE (BRUKER) utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{Cu\ K\alpha 1}$

:1.54056 Å). Les diagrammes de diffraction sont enregistrés dans le domaine angulaire $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ qui semble être suffisant pour l'identification des différentes phases. La diffraction du rayon X sur tous les échantillons de PZT-FZS est effectuée à l'ambiante.

Le résultat de diffraction des rayons X concernant les quatre échantillons de PZT dopé par ZnO, Fe₂O₃ et Sb₂O₃ qui sont frittés à la température optimale 1180 °C est illustré dans la (Figures III-15 (a, b, c et d)). Les diffractogrammes montre qu'il y a une orientation préférentielle suivant le plan (hkl) (101) situé à l'angle de diffraction $2\theta=31,5^\circ$ [6].

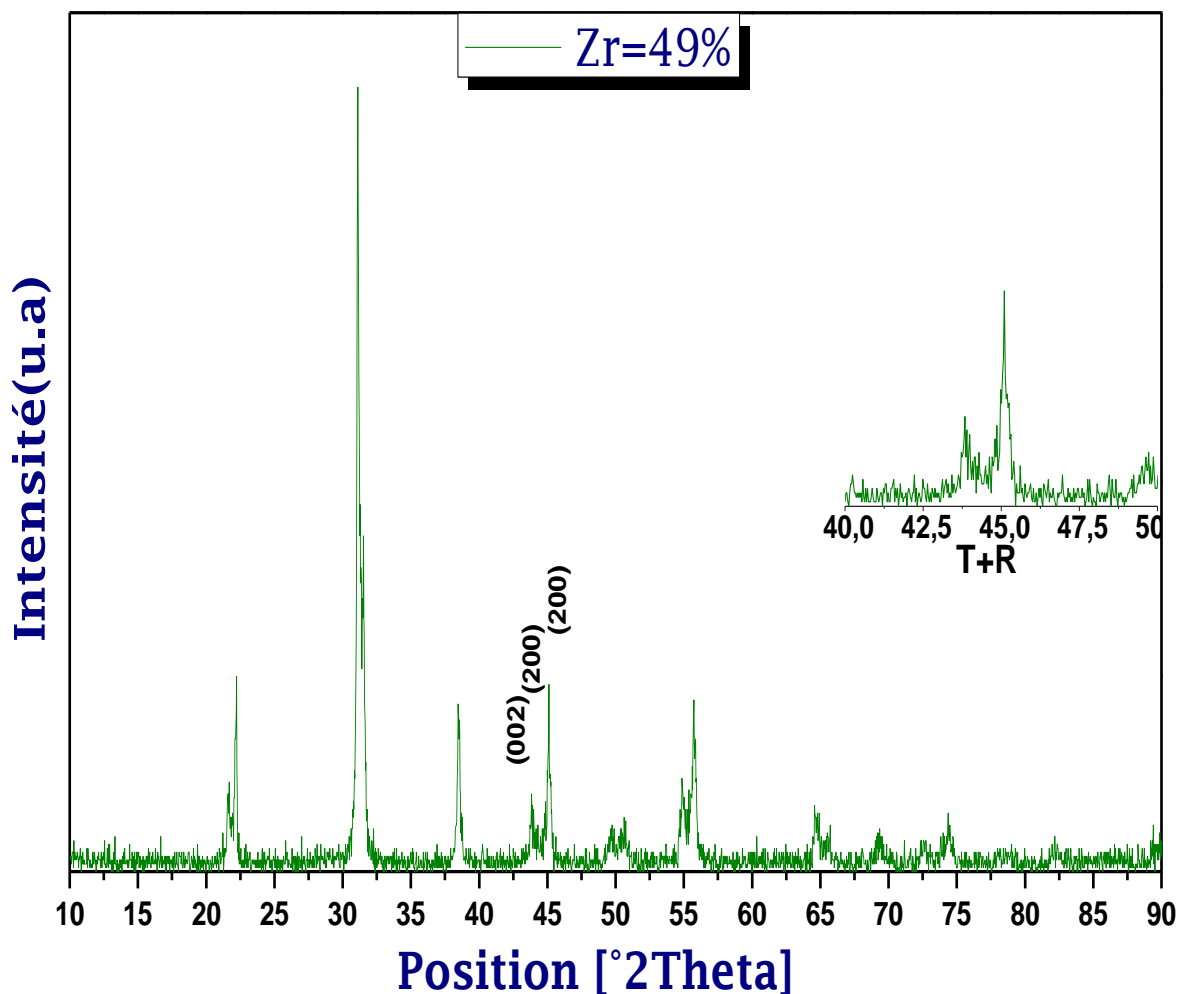


Figure (III-15.a) : Le diffractogramme de PZT-FZS (2/49/49) frittés à 1180 °C.

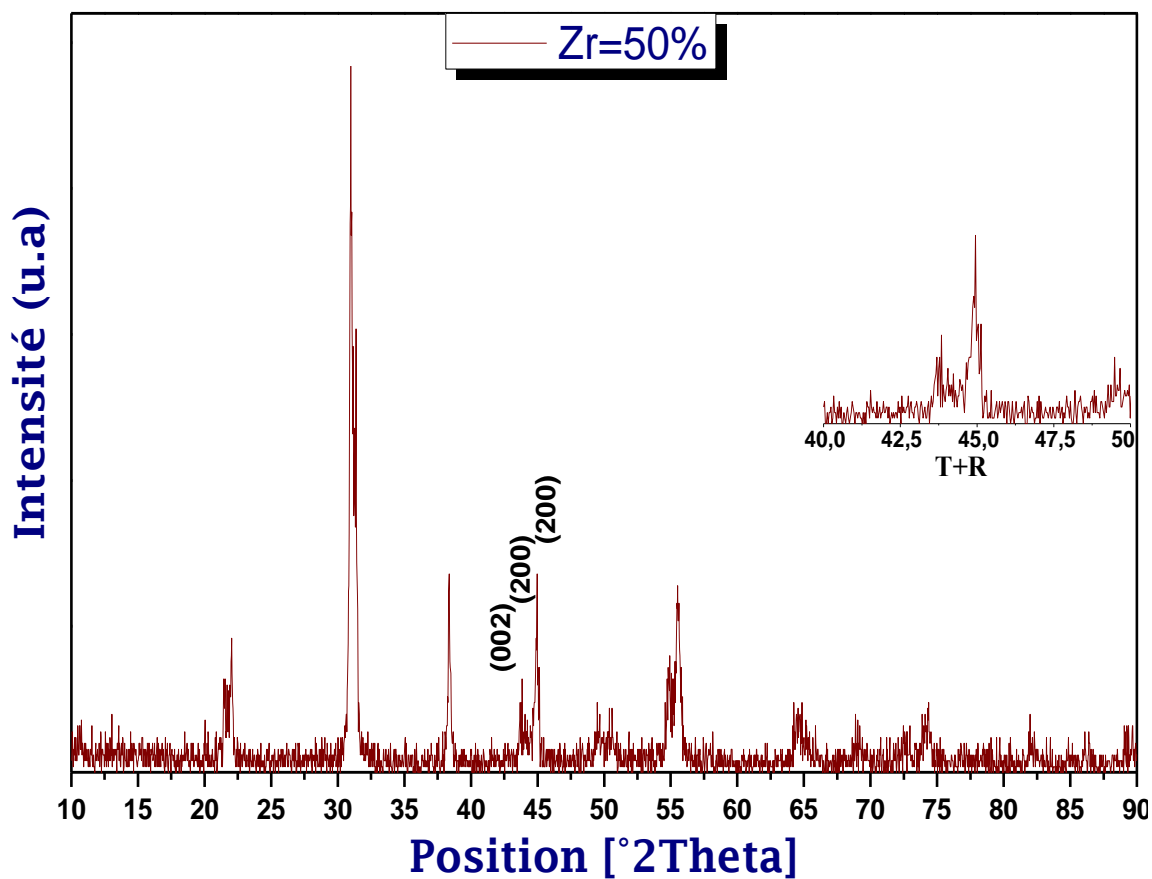


Figure (III-15.b) : Le diffractogramme de PZT-FZS (2/50/48) frittés à 1180 °C.

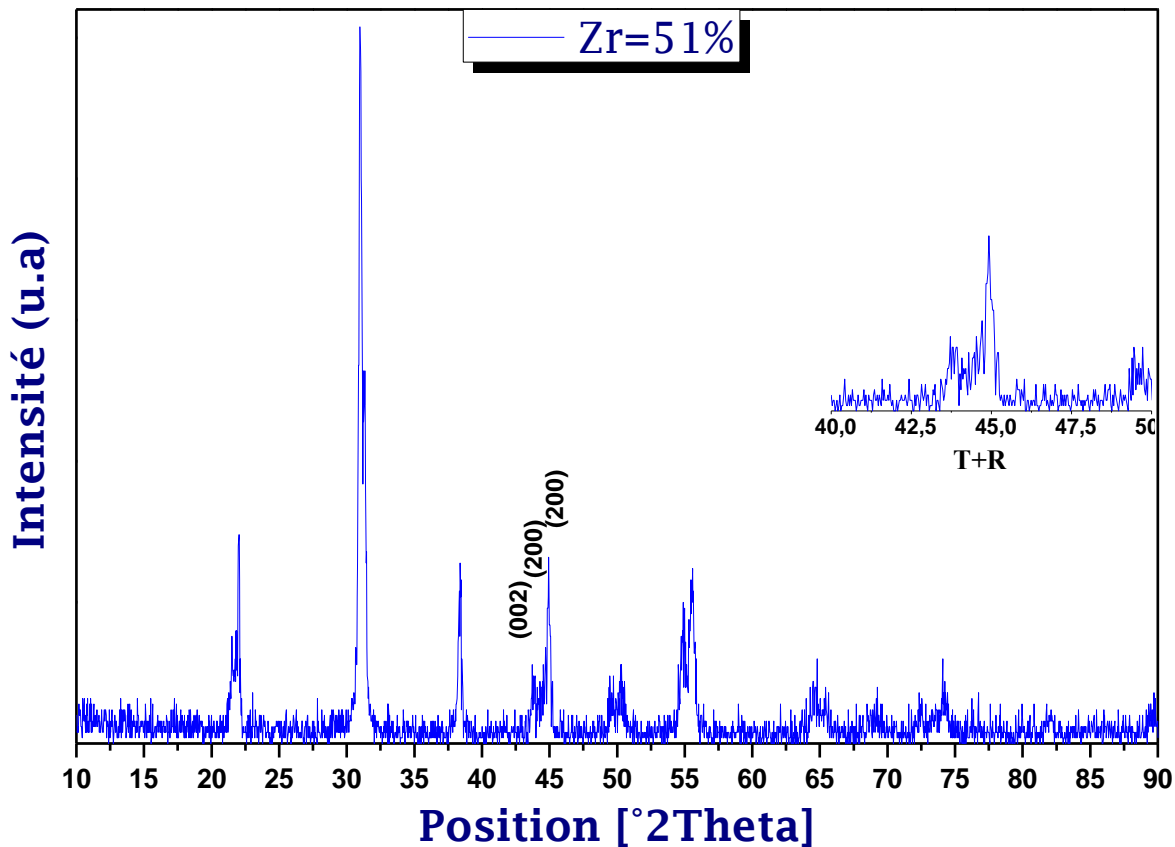


Figure (III-15.c) : Le diffractogramme de PZT-FZS (2/51/48) frittés à 1180 °C.

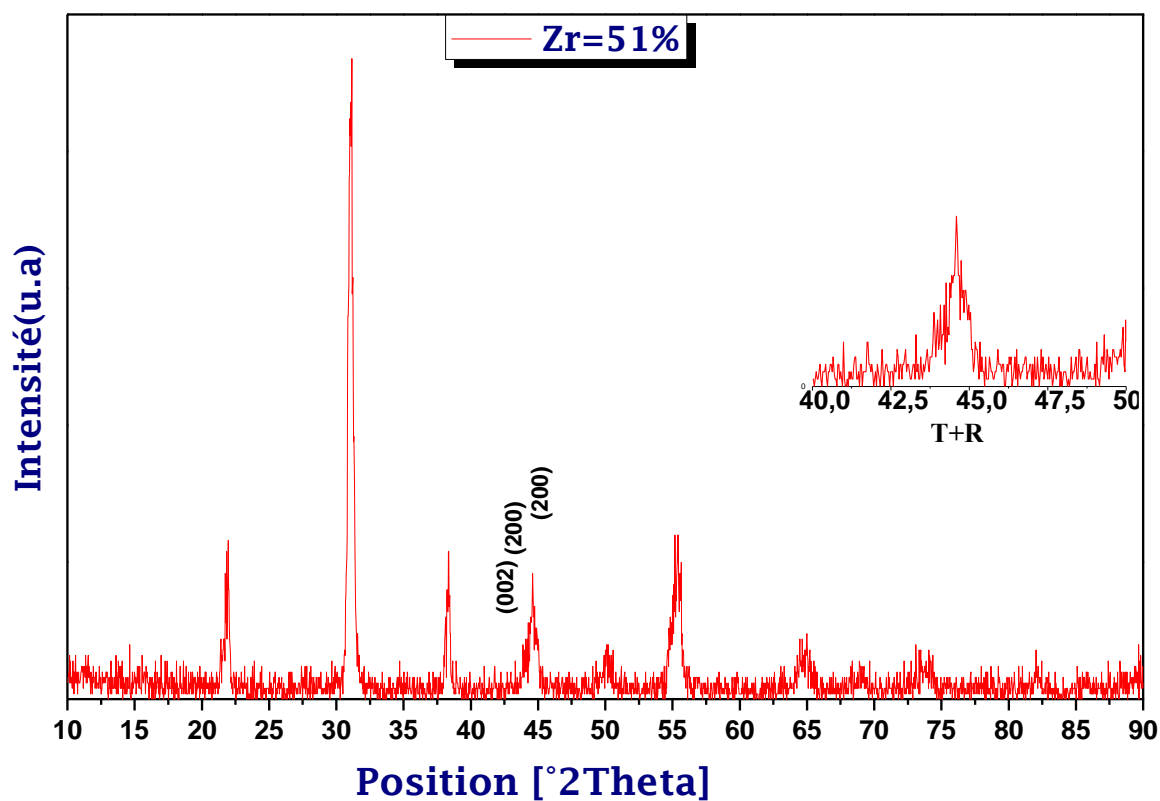


Figure (III-15.d) : Le diffractogramme de PZT-FZS (2/51/47) frittés à 1180 °C.

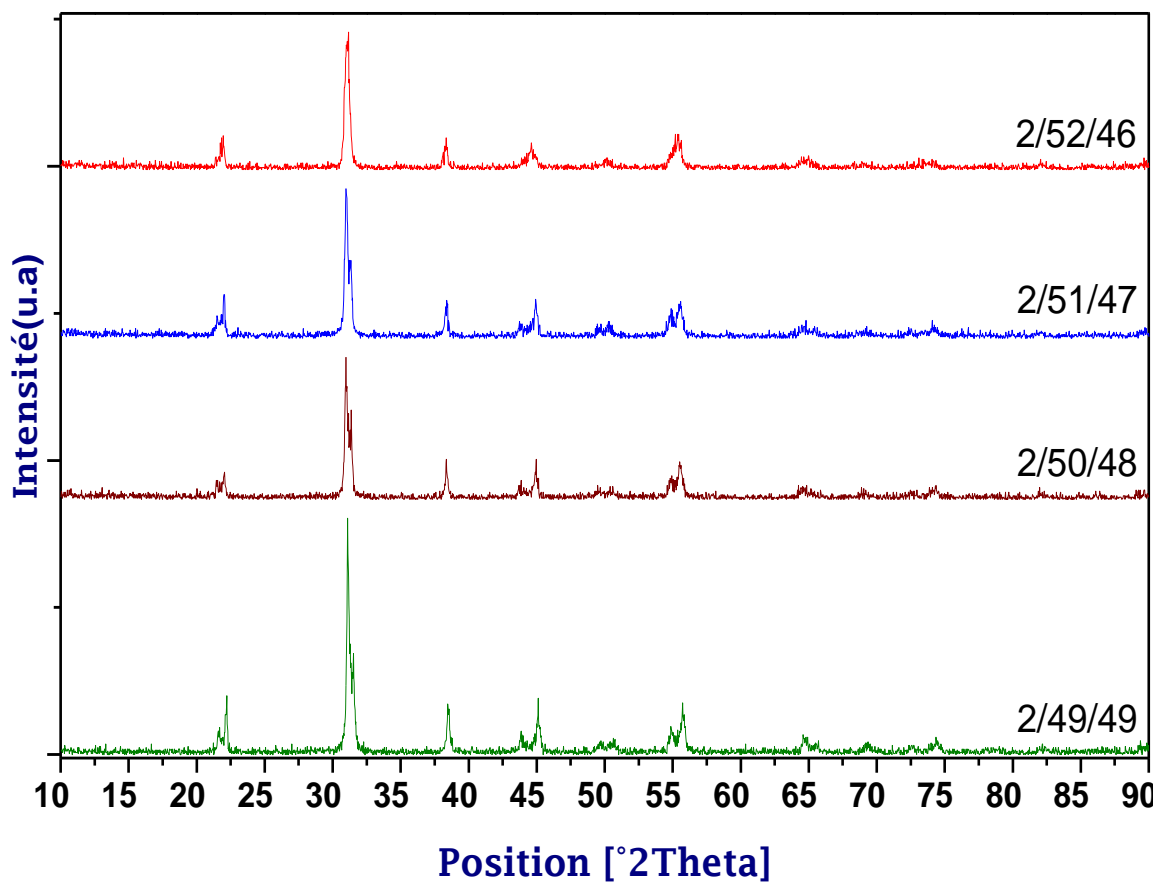


Figure (III-16) : Les Diagrammes de rayons X pour tous échantillons PZT-FZS frittés à 1180 °C.

L'examen des diagrammes de diffraction des rayons X des différents échantillons de la solution solide PZT-FZS frittée à 1180 °C ont montré la coexistence des deux phases ferroélectriques Tétragonale et Rhomboédrique. La coexistence des phases (T+R) est caractérisé par les pics (002) T, (200) T et (200) R dans le domaine 42-47°. (La fiche ASTM N° 01-070-4059) (**Voir Annexe**)

Tableau III-9 : Nature des phases cristallographiques de tous les échantillons fritté à 1180 °C.

N° Echantillon	FZS/Z/T	Nature des phases
1	2/49/49	T+R
2	2/50/48	T+R
3	2/51/47	T+R
4	2/52/46	T+R

➤ Evolution des paramètres de maille des PZT-FZS

A une température fixe à 1180 °C, nous avons étudié l'évolution des paramètres de maille de la solution $0,02\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_{3-x}\text{PbZrO}_3-(0,98-x)\text{PbTiO}_3$ en fonction de la composition en Zr.

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 et Celref (ou X powder). Le (**Tableau III-11**) montre les paramètres cristallins de notre échantillon PZT après frittage à la température de 1180 °C.

Tableau III-10 : Paramètre cristallins réels de la maille d'après la fiche ASTM N° 01-070-4059 (Pb (Zr_{0.52} Ti_{0.48}) O₃).

Type de phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Z
MonocliniqPbue	5,7100	5,6960	4,1380	90	90.2	90	2

Tableau III-11 : Paramètres cristallins calculés de l'échantillon préparé de type PZT.

Type de Phase	Les paramètres cristallins calculés							
	N° Composition	a (Å) (a _R)	b (Å) (a _T)	c (Å) (c _T)	c/b = (c _T /a _T)	α (°)	β (°)	γ (°)
Monoclinique	1	5.6897	5.7138	4.1464	0.7256	90	90.2	90
	2	5.7073	5.7063	4.1435	0.7260	90	90.2	90
	3	5.7073	5.7065	4.1396	0.7249	90	90.2	90
	4	5.7156	5.7039	4.1449	0.7251	90	90.2	90

D'après le (Tableau III-11), on remarque une petite différence entre les valeurs trouvées par le logiciel celref (Paramètres cristallins calculé de l'échantillon préparé de type PZT) et les paramètres cristallins réels de maille d'après la fiche ASTM N° 01-070-4059 (Logiciel X'PERT high score).

La (Figure III-17) montre les paramètres cristallins calculé du tous les échantillons préparé et le rapport de distorsion en fonction du taux de zirconium. Pour tous les échantillons en céramiques frittés à la température optimale $T_f=1180$ °C. On constate que ces paramètres sont très sensibles à la variation de la composition, et la distorsion de la structure pérovskite c_T/a_T presque constant lorsque la concentration de Zr augmente. La phase tétragonale (T) montre que les paramètres a_T (b) et c_T (c) diminue quand la concentration de Zr augmente. Le paramètre a_R (a) de la phase rhomboédrique (R) augmente avec l'augmentation de la concentration de Zr.

D'une manière générale, Il existe une faible différence entre les valeurs des paramètres de mailles (a_R , a_T , et c_T) entre les compositions N° (1, 2, 3,4). Donc le faiblement de ce différence confirmée que la structure pérovskite est stable.

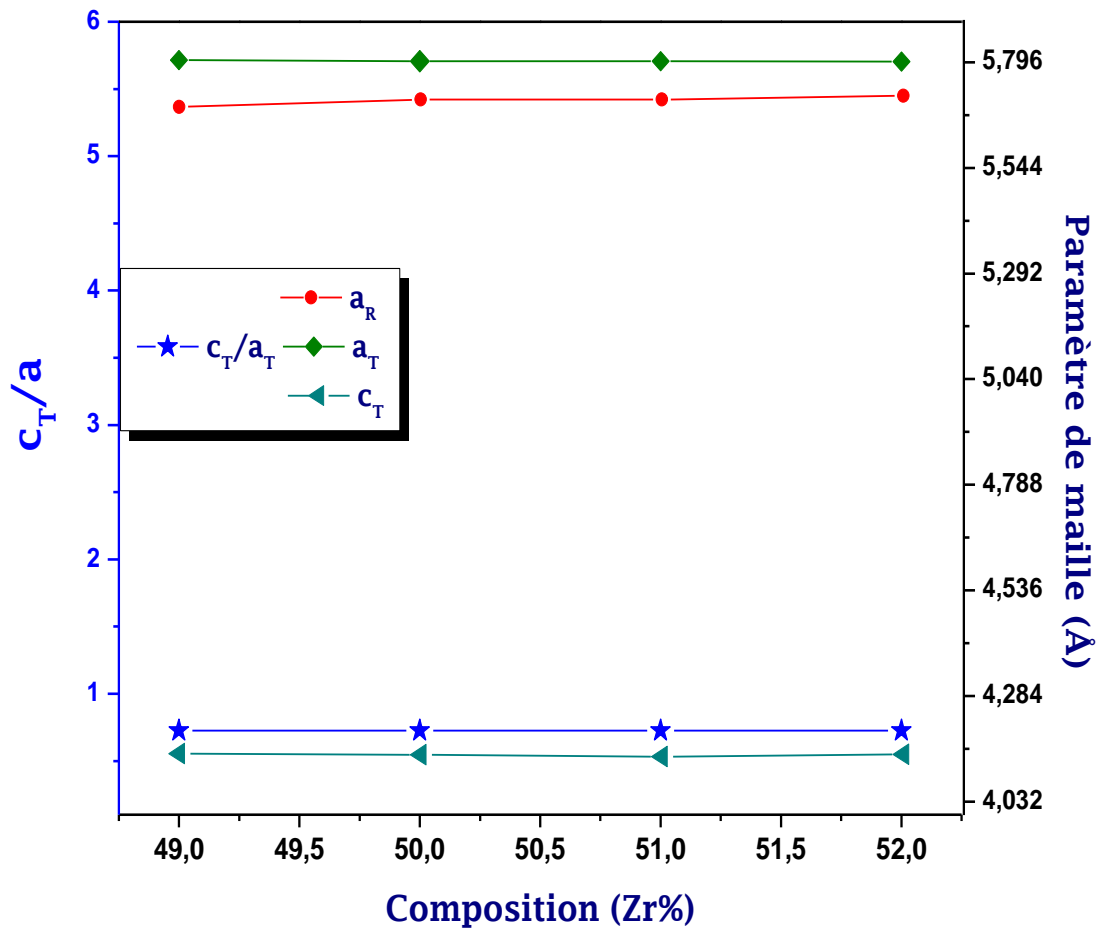


Figure (III-17) : Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction du taux de Zirconium pour tous les échantillons frittés à 1180°C.

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

L'utilisation de la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), n'est qu'une étape complémentaire qui nous renseigne une autre fois sur la température de formation des solutions solides de PZT. L'analyse de la poudre traitée à température ambiante, à température de calcination 900 °C et à température de frittage optimale 1180 °C par IR (**Figures III-18 (a, b, c et d)**).

Pour les poudres calcinées à 900 °C et frittées à 1180 °C on observe la présence d'une bande intense vers 600 cm^{-1} attribuée à la vibration de la liaison O-B-O qui confirme la formation de la phase pérovskite (ABO_3) de la PZT [7].

Pour les poudres à température ambiante on observe la présence d'une bande intense vers 1400 cm^{-1} qui correspond à la vibration de la liaison B-O.

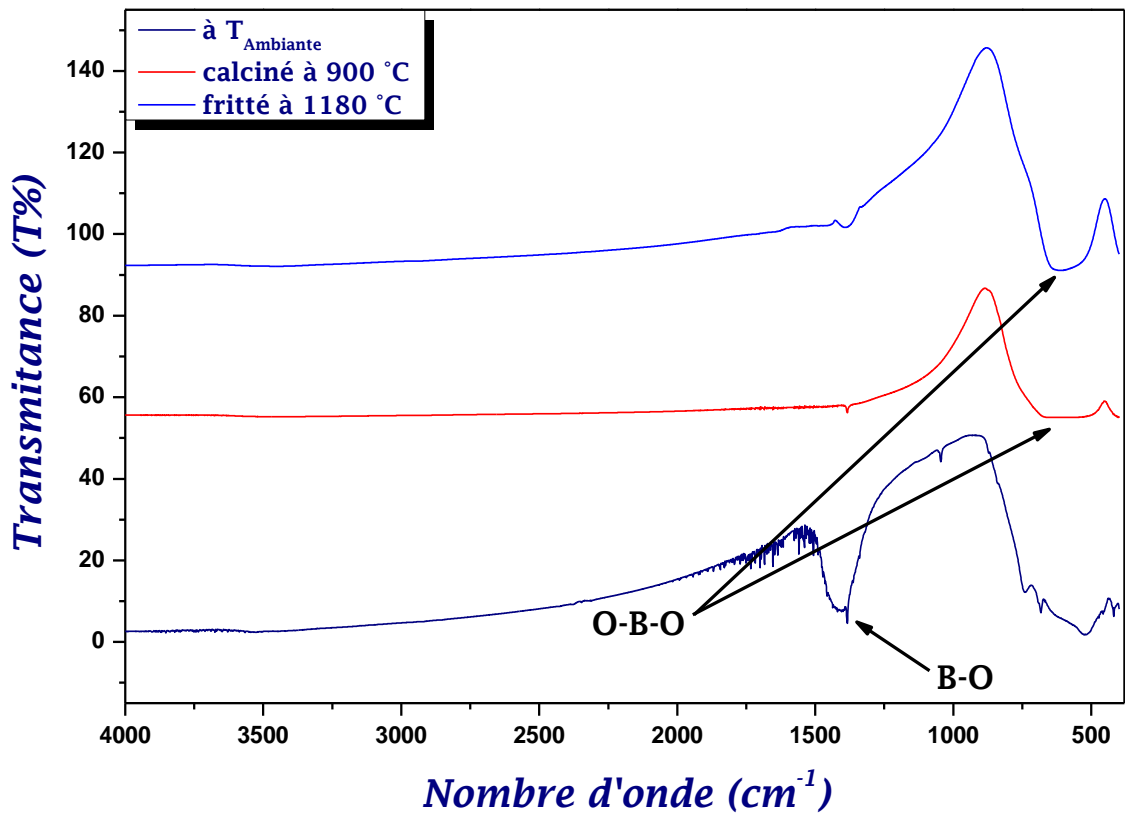


Figure (III-18.a) : Spectre d'absorption IR de la composition (2 /49/49) à les températures ambiante, de calcination 900 °C et de frittage optimale 1180 °C.

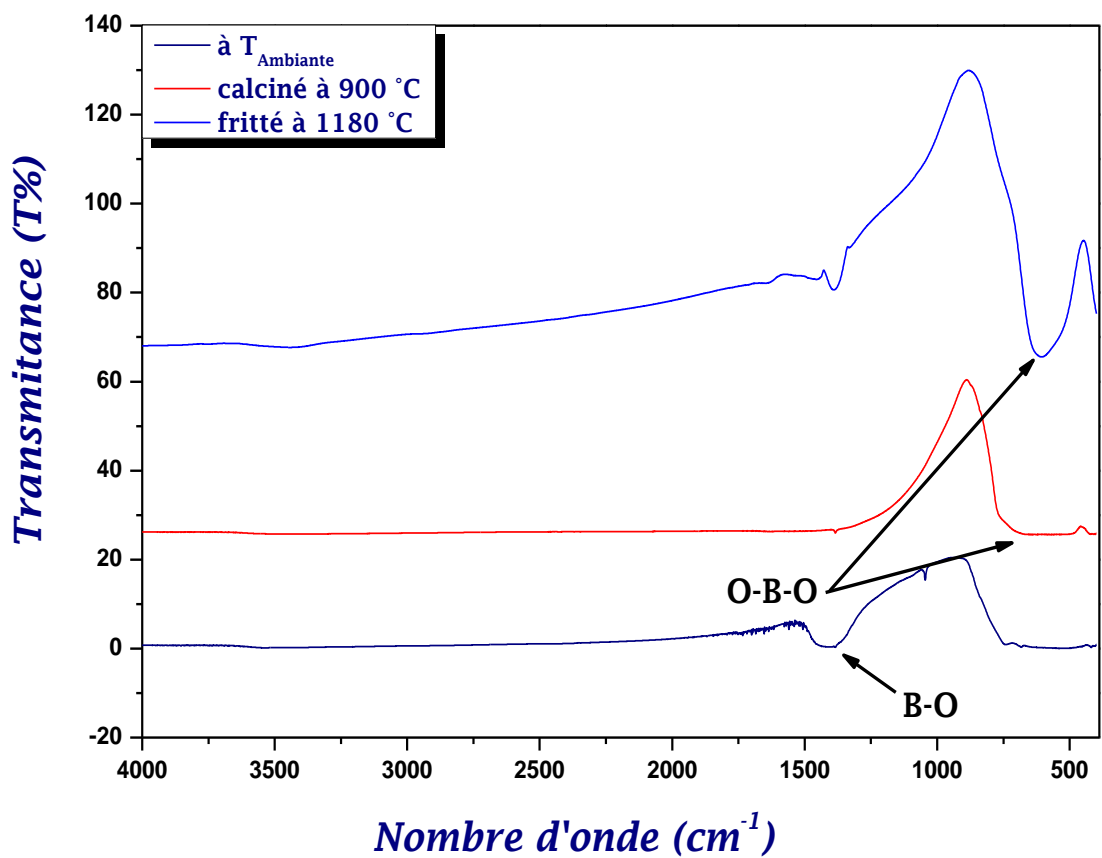


Figure (III-18.b) : Spectre d'absorption IR de la composition (2 /50/48) à les températures ambiante, de calcination 900 °C et de frittage optimale 1180 °C.

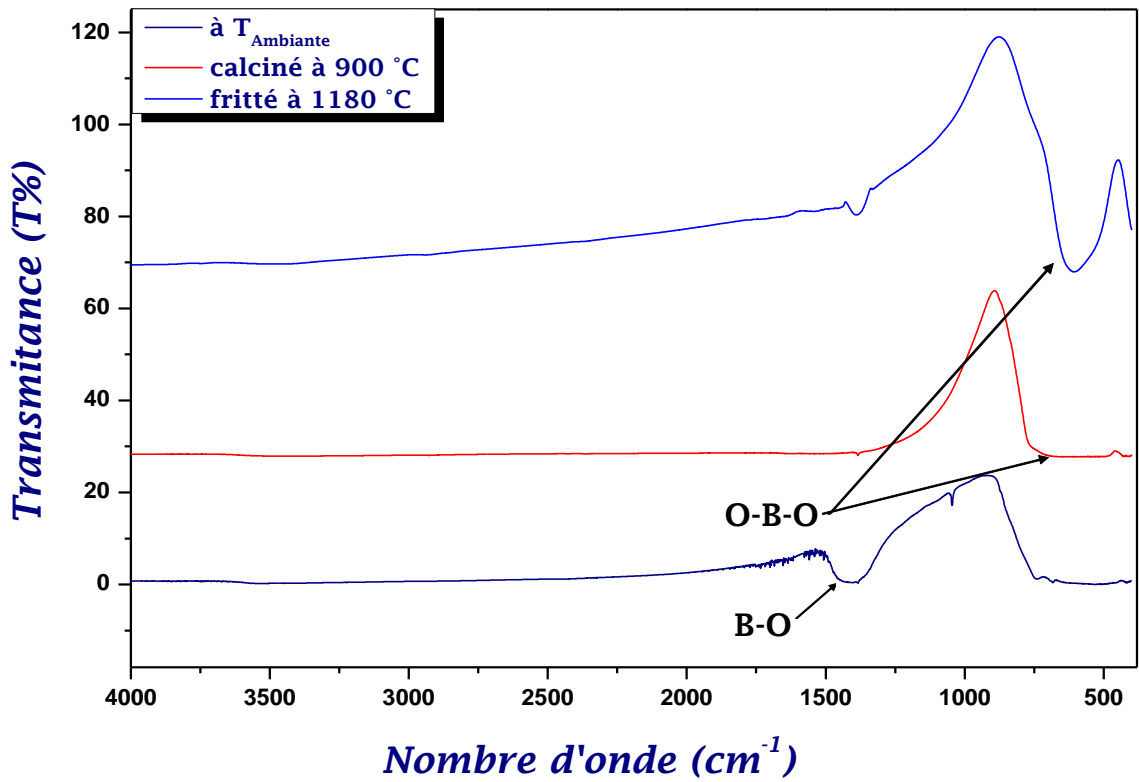


Figure (II-18.c) : Spectre d'absorption IR de la composition (2 /51/47) à les températures ambiante, de calcination 900 °C et de frittage optimale 1180 °C.

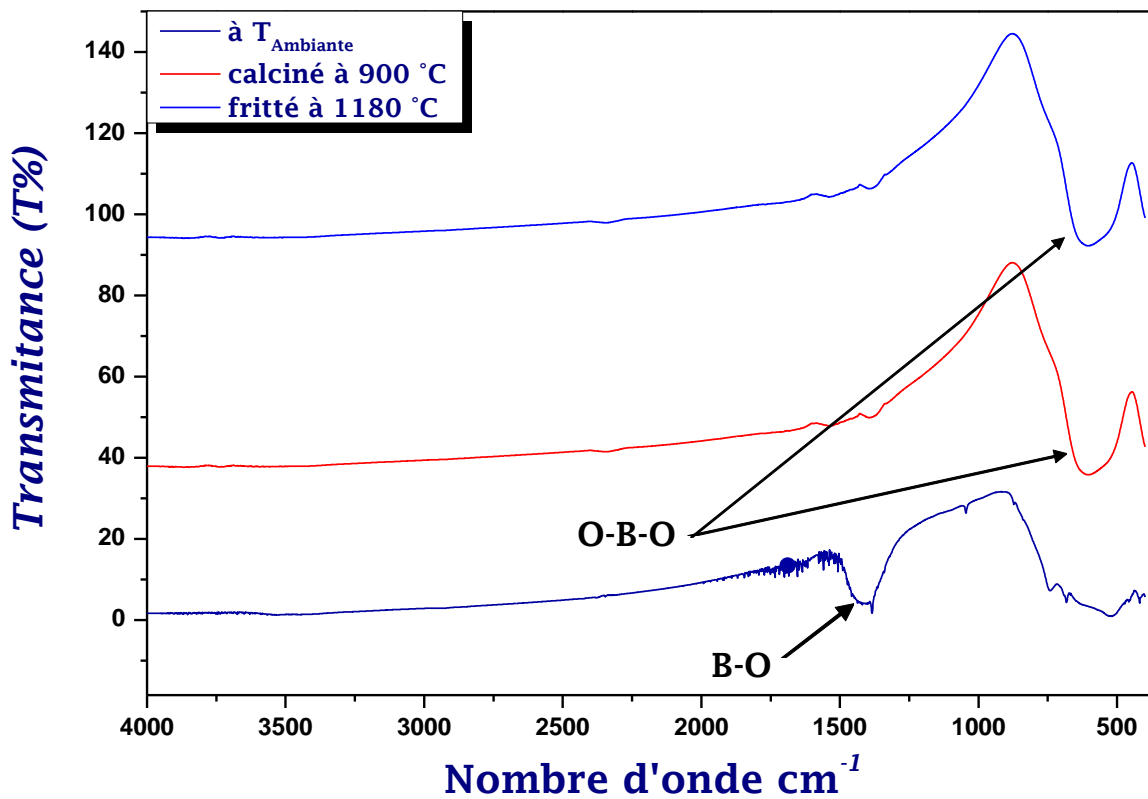


Figure (III-18.d) : Spectre d'absorption IR de la composition (2 /51/47) à les températures ambiante, de calcination 900 °C et de frittage optimale 1180 °C.

Bibliographies

- [1] **Okayasu, Mitsuhiro** .*Smart Energy Materials of PZT Ceramics*. International Journal on Smart Material and Mechatronics, 2016, Vol. 2.
- [2] **Sankararao Gattu, Kamala Sujani Dasari, Venkata Ramesh Kocharalakota**. *Structural and Dielectric Properties of Sn Doped Barium Magnesium Zirconium Titanate Perovskite Ceramics*.2015, World Journal of Condensed Matter Physics, Vol. 5, pp. 346-352.
- [3] **Kahoul Fares, Hamzioui Louanes et Boutarfaia Ahmed** .*Synthèse et caractérisation de nouvelles céramiques PZT-SFN*, 2012, International Days of Organometallic Chemistry and Catalysis JICOC, pp. 58-67.
- [4] **Amel, kharief**. *Synthèse, caractérisations et étude structural des 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 de Constantine, Alger .2012.
- [5] **Abdelhek Meklid, Ahmed Boutarfaia, Zelikha Necira, Hayet Menasra, Malika Abba**. *Synthesis and Dielectric Properties of $(0.80 - x) Pb (Cr_{1/5}, Ni_{1/5}, Sb_{3/5})O_3-xPbTiO_3-0.20PbZrO_3$ Ferroelectric Ceramics*.2013, Materials Sciences and Applications, Vol. 4, pp. 746-750.
- [6] **Hayet Menasra, Zelikha Necira, Karima Bouneb, Abdelhak Maklid, Ahmed Boutarfaia**. *Microstructure and Dielectric Properties of Bi Substituted PLZMST Ceramics*.2013, Materials Sciences and Applications, Vol. 4, pp. 293-298.
- [7] **S. S. Bhatt, S. C. Chaudhry, Neeraj Sharma, Sonia Gupta**. *Synthesis of nano crystalline spatulae of lead zirconate titanate ($PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$)*, 2009, Natural Science, Vol. 2, pp. 12-17.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail effectué durant ce présent mémoire s'inscrit dans le cadre de l'étude des céramiques piézoélectriques de type PZT et de structure pérovskite ABO_3 . Cette étude est réalisée tout en variant x et effectuant des substitutions en site B de la structure pérovskite par un mélange des dopants donneurs (ZnO , Fe_2O_3 , Sb_2O_3).

Cette étude traite donc, deux parties principales : la première partie concerne la synthèse des PZT-FZS à partir d'un mélange d'oxydes par un procédé classique. La deuxième partie est consacrée à l'étude morphologique et structurale de système ternaire de formule générale : $0,02Pb[(Fe_{1/5}, Zn_{1/5}, Sb_{3/5})O_3 - xPbZrO_3 - (0,98-x)PbTiO_3]$ où $49\% \leq x \leq 52\%$.

Pour atteindre notre objectif, l'étape d'élaboration suivie pour la synthèse de notre céramique est la méthode par voie solide « dite méthode classique ». Elle est à mettre en œuvre et nécessite relativement peu de matériel.

Un traitement thermique à différentes température de frittage $1100^\circ C$, $1150^\circ C$, $1180^\circ C$ et $1190^\circ C$ est appliqué sur ces échantillons afin d'homogénéiser la solution solide et stabiliser la structure cristallographique.

Quatre analyses sont utilisées pour l'indentification morphologique et structurale qui est la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse granulométrique laser, spectrométrie infrarouge (IR) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les différentes méthodes d'analyse exploitées ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- L'effet de la température de frittage sur la densité et la porosité a été étudié afin d'atteindre la température de frittage optimale. Cette température ($1180^\circ C$) correspond à la valeur maximale de la densité, donc la valeur minimale de la porosité et correspond aussi au produit de meilleure qualité.
- La répartition des grains est presque uniforme sur la totalité de la surface de l'échantillon, la taille moyenne des grains augmente avec l'augmentation de la température de frittage et l'augmentation du taux de Zr. Pour former une solution plus dense et presque non poreuse à la température $1180^\circ C$. Pour tous les échantillons, on note qu'aucune phase de parasite comme le pyrochlore n'est observé sur les micrographies du MEB. Cette observation est confirmée par spectrométrie dispersive en énergie (EDS) et DRX.
- L'analyse granulométrique des poudres de PZT-FZS pour les différentes compositions à la température de calcination $900^\circ C$ montre que les échantillons présentent une distribution granulométrique étroite ($0,1-1\mu$) et une répartition uni-modale en nombre de

particule (une seule population). L'analyse granulométrique des tous les échantillons frittés à 1180 °C, met en évidence trois ou quatre populations pour les différents échantillons étudiés dans une gamme de 0,1 µm et 500 µm. Les compositions frittées à 1180 °C sont supérieures aux diamètres moyens des compositions calcinées à 900 °C. Pour former une solution plus dense et presque non poreuse.

- L'étude par diffraction des rayons X a permis de confirmer l'existence de la phase PZT à 900 °C. Les diffractogrammes des différents échantillons frittés à 1180°C montrent que la phase PZT est de structure tétragonale et rhomboédrique. Les paramètres de maille de la phase (T+R) (a_R , a_T , c_T) sont sensibles aux taux de zirconium.
- L'analyse IR pour les poudres calcinées à 900 °C et frittées à 1180 °C montrée l'existence d'une bande entre 850 cm⁻¹ et 450 cm⁻¹ qui est attribuée aux bandes de vibration de la liaison O-B-O. Elle caractérise la bande d'absorption de la structure pérovskite.
- La composition N° 4 (2/52/46) est la meilleure lorsqu'elle a une densité plus élevée et une porosité plus faible, la taille moyenne des grains est plus élevée aussi. Cela signifie que cette composition est la meilleure.

D'après les résultats trouvés, on peut dire que la céramique PZT-FZS présente une meilleure densification et cela est confirmé par analyse (DRX, IR et MEB) d'une part, et mérite l'étude de ces propriétés piézoélectriques et diélectriques pour savoir si elle est adaptée aux applications industrielles d'autre part.

L'activité de recherche dans ce domaine de PZT reste toujours aussi importante en privilégiant plusieurs axes.

Annexe

Name and formula

Reference code: 01-070-4061

Compound name: Lead Zirconium Titanium Oxide
ICSD name: Lead Zirconium Titanium Oxide

Empirical formula: $O_3PbTi_{0.46}Zr_{0.54}$
Chemical formula: $Pb (Zr_{0.54}Ti_{0.46}) O_3$

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic
Space group: Cm
Space group number: 8

a (Å): 5,7690
b (Å): 5,7430
c (Å): 4,0890
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,5000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 8,00
Volume of cell (10⁶ pm³): 135,47
Z: 2,00

RIR: 5,93

Subfiles and quality

Subfiles: Corrosion
ICSD Pattern
Inorganic

Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 090479
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
ICSD Collection Code: 090479
Test from ICSD: REF Japanese Journal of Applied Physics, Part 1
Test from ICSD: CLAS m (Hermann-Mauguin) - Cs (Schoenflies)
Test from ICSD: PRS mC10
Test from ICSD: ANX ABC2X6
Test from ICSD: WYCK b a4
Temperature Factor: ITF. Rietveld profile refinement applied
Calculated Pattern Original Remarks: REM K major phase. Neutron diffraction studies of Pb (Zrx Ti1-x) O3 ceramics.

References

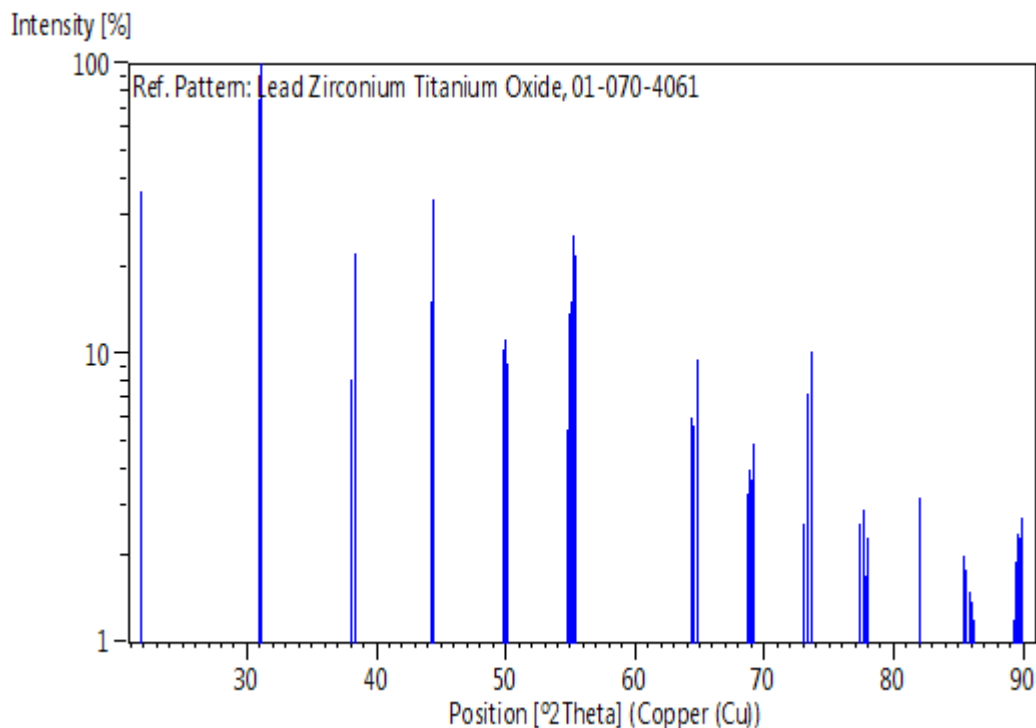
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*

Structure: Frantti, J., Lappalainen, J., Eriksson, S., Lantto, V., Nishio, S., Kakahana, M., Ivanov, S., Rundlof, H., *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **39**, 5697, (2000)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	1	4,08884	21,718	25,5
2	1	1	0	4,07000	21,820	36,4
3	-1	1	1	2,89348	30,879	72,2
4	2	0	0	2,88439	30,979	75,9
5	1	1	1	2,87572	31,074	100,0
6	-2	0	1	2,36671	37,988	8,1
7	0	2	1	2,34991	38,271	22,3
8	0	0	2	2,04442	44,269	15,2
9	2	2	0	2,03500	44,485	34,2
10	-1	1	2	1,83142	49,745	8,2
11	-2	2	1	1,82633	49,893	10,3
12	3	1	0	1,82240	50,008	11,1
13	2	2	1	1,81738	50,156	9,3
14	-2	0	2	1,67485	54,764	5,5
15	-3	1	1	1,67049	54,919	13,8
16	0	2	2	1,66544	55,100	15,1
17	2	0	2	1,66023	55,287	25,4
18	1	3	1	1,65867	55,344	21,7
19	-2	2	2	1,44674	64,341	6,0
20	4	0	0	1,44220	64,568	5,6
21	2	2	2	1,43786	64,786	9,5
22	0	4	0	1,43575	64,893	6,3
23	-3	1	2	1,36644	68,628	3,3
24	-4	0	1	1,36295	68,828	4,0
25	-1	3	2	1,35995	69,002	3,7
26	1	3	2	1,35624	69,217	4,9
27	-1	1	3	1,29481	73,013	2,6
28	-3	3	1	1,28878	73,410	7,3
29	2	4	0	1,28532	73,640	10,2
30	-2	0	3	1,23647	77,069	1,0
31	-4	2	1	1,23129	77,453	2,6
32	2	0	3	1,22753	77,735	2,9
33	4	2	1	1,22643	77,818	1,7
34	2	4	1	1,22480	77,941	2,3
35	-4	0	2	1,18335	81,226	0,9
36	0	4	2	1,17495	81,931	3,2
37	4	0	2	1,17366	82,040	2,1
38	-2	2	3	1,13566	85,419	2,0
39	-3	3	2	1,13364	85,608	1,8
40	5	1	0	1,13116	85,841	1,5
41	2	2	3	1,12922	86,024	1,4
42	3	3	2	1,12722	86,214	1,2
43	-3	1	3	1,09604	89,305	1,2
44	-4	2	2	1,09409	89,507	1,9
45	-5	1	1	1,09261	89,661	2,4
46	-1	3	3	1,09172	89,753	2,3
47	-2	4	2	1,09005	89,928	2,7

Stick Pattern



Name and formula

Reference code:	01-070-4059
Compound name:	Lead Zirconium Titanium Oxide
ICSD name:	Lead Zirconium Titanium Oxide
Empirical formula:	$O_3PbTi_{0.48}Zr_{0.52}$
Chemical formula:	$Pb (Zr_{0.52}Ti_{0.48}) O_3$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Monoclinic
Space group:	Cm
Space group number:	8

a (Å):	5,7130
b (Å):	5,7070
c (Å):	4,1440
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,2000
Gamma (°):	90,0000

Calculated density (g/cm ³):	8,00
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	135,11
Z:	2,00

RIR:	6,05
------	------

Subfiles and quality

Subfiles: Corrosion
 ICSD Pattern
 Inorganic
 Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 090477
 Creation Date: 01/01/1970
 Modification Date: 01/01/1970
 ICSD Collection Code: 090477
 Test from ICSD: REF Japanese Journal of Applied Physics, Part 1
 Test from ICSD: CLAS m (Hermann-Mauguin) - Cs (Schoenflies)
 Test from ICSD: PRS mC10
 Test from ICSD: ANX ABC2X6
 Test from ICSD: WYCK b a4
 Temperature Factor: ITF. Rietveld profile refinement applied
 Calculated Pattern Original Remarks: REM K major phase. Neutron diffraction studies of Pb (Zrx Ti1-x) O3 ceramics.

References

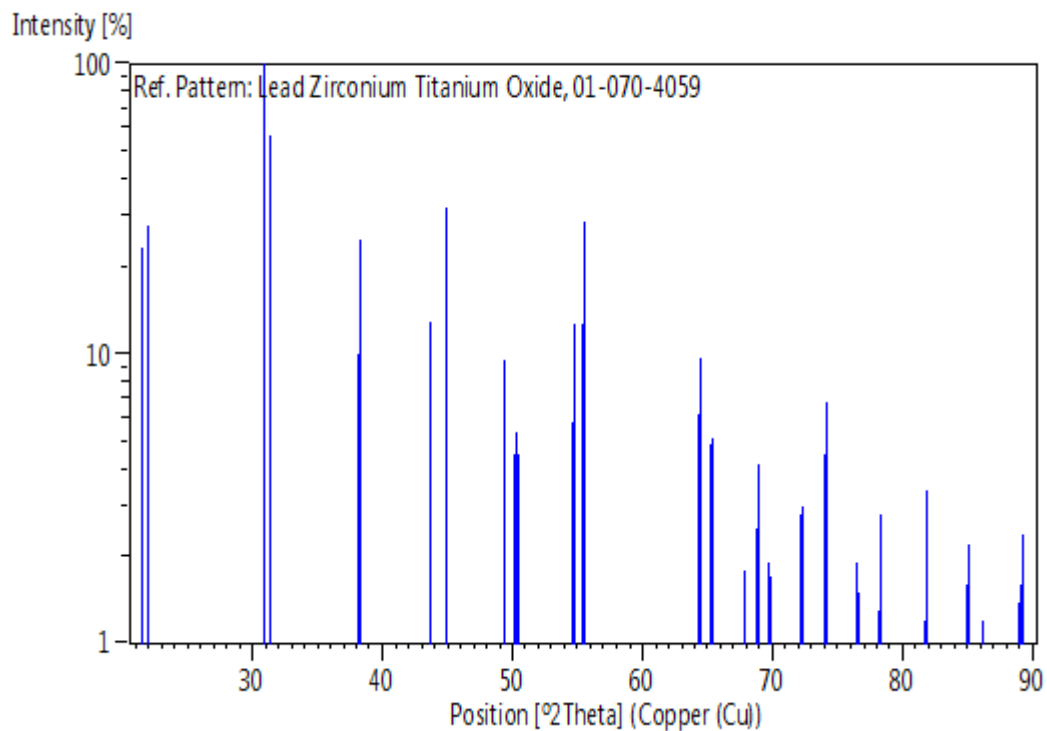
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*
 Structure: Frantti, J., Lappalainen, J., Eriksson, S., Lantto, V., Nishio, S., Kakahana, M., Ivanov, S., Rundlof, H., *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **39**, 5697, (2000)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	1	4,14397	21,425	23,2
2	1	1	0	4,03757	21,997	27,7
3	-1	1	1	2,89545	30,857	74,3
4	1	1	1	2,88832	30,935	100,0
5	2	0	0	2,85648	31,289	56,4
6	-2	0	1	2,35572	38,173	10,0
7	0	2	1	2,35021	38,265	24,9
8	0	0	2	2,07199	43,649	12,9
9	2	2	0	2,01878	44,862	31,9
10	-1	1	2	1,84527	49,347	7,7
11	1	1	2	1,84158	49,452	9,6
12	-2	2	1	1,81664	50,178	4,5
13	2	2	1	1,81312	50,282	5,4
14	3	1	0	1,80641	50,482	4,5
15	-2	0	2	1,68000	54,582	5,8
16	0	2	2	1,67661	54,702	12,6
17	-3	1	1	1,65793	55,371	12,7
18	-1	3	1	1,65542	55,462	28,7
19	-2	2	2	1,44773	64,291	6,2
20	2	2	2	1,44416	64,470	9,7
21	4	0	0	1,42824	65,277	4,9
22	0	4	0	1,42675	65,353	5,1
23	0	0	3	1,38132	67,788	1,8
24	-3	1	2	1,36384	68,777	2,5
25	-1	3	2	1,36170	68,900	4,2
26	-4	0	1	1,35175	69,480	0,9
27	0	4	1	1,34903	69,640	1,9
28	3	3	0	1,34586	69,828	1,7
29	-1	1	3	1,30794	72,164	2,8

30	1	1	3	1,30597	72,290	3,0
31	-3	3	1	1,28097	73,932	3,9
32	3	3	1	1,27911	74,057	4,5
33	4	2	0	1,27719	74,187	6,8
34	-2	0	3	1,24526	76,426	0,9
35	0	2	3	1,24331	76,567	1,9
36	2	0	3	1,24186	76,673	1,5
37	-4	2	1	1,22161	78,183	1,3
38	4	2	1	1,21947	78,347	2,8
39	-4	0	2	1,17786	81,685	1,2
40	0	4	2	1,17510	81,918	3,4
41	-2	2	3	1,14132	84,896	1,6
42	2	2	3	1,13870	85,137	2,2
43	-3	3	2	1,12993	85,957	1,0
44	3	3	2	1,12739	86,198	1,2
45	5	1	0	1,12036	86,872	0,5
46	1	5	0	1,11928	86,977	0,4
47	-3	1	3	1,09904	88,996	1,4
48	-1	3	3	1,09753	89,151	1,6
49	1	3	3	1,09636	89,272	2,4

Stick Pattern



**Méthode de calcul Les masses nécessaires des oxydes pour préparer nos compositions
(PZT-FZS).**

A : le pourcentage des oxydes dans la matrice.

B : la masse molaire d'oxyde (g/mol).

C : La pureté d'oxyde (%).

$$D = A * B.$$

$$E = \frac{D * 100}{C}.$$

$$F \% = \frac{E * 100}{\sum E}.$$

$$G = \frac{F * 12}{100}.$$

H : La masse nécessaire d'oxydes pour les différentes compositions (g).

Notre résultat résume dans les tableaux suivant (1, 2, 3,4) :

**Tableau (1) : Méthode de calcul des masses nécessaires des oxydes pour préparer la
premier composition (2/49/49).**

L'oxyde		A	B	C %	D	E	F %	G
Les produits de base	PbO	1	223,20	99	223,2	225,4545	68,6535	8,2384
	ZrO ₂	0,49	123,22	99	60,3778	60,9877	18,5715	2,2286
	TiO ₂	0,49	79,87	99	39,1363	39,5316	12,0378	1,4445
Les dopants	ZnO	0,004	81,38	99	0,32552	0,3288	0,1001	0,0120
	Fe ₂ O ₃	0,002	159,69	98	0,31938	0,3259	0,0992	0,0119
	Sb ₂ O ₃	0,006	291,42	99	1,74852	1,7662	0,5378	0,0645

Tableau (2) : Méthode de calcul des masses nécessaires des oxydes pour préparer la deuxième composition (2/50/48).

L'oxyde		A	B	C %	D	E	F %	G
Les produits de base	PbO	1	223,20	99	223,2	225,4545	68,3943	8,2073
	ZrO ₂	0,5	123,22	99	61,61	62,2323	18,8789	2,2655
	TiO ₂	0,48	79,87	99	38,3376	39,5316	11,9924	1,4391
Les dopants	ZnO	0,004	81,38	99	0,32552	0,3288	0,0997	0,0120
	Fe ₂ O ₃	0,002	159.69	98	0,31938	0,3259	0,0989	0,0119
	Sb ₂ O ₃	0,006	291.42	99	1,74852	1,7662	0,5358	0,0643

Tableau (3) : Méthode de calcul des masses nécessaires des oxydes pour préparer la troisième composition (2/51/47).

L'oxyde		A	B	C %	D	E	F %	G
Les produits de base	PbO	1	223.20	99	223,2	225,4545	68,4709	8,2165
	ZrO ₂	0,51	123.22	99	62,8422	63,4770	19,2781	2,3134
	TiO ₂	0,47	79.87	99	37,5389	37,9181	11,5158	1,3819
Les dopants	ZnO	0,004	81.38	99	0,32552	0,3288	0,0999	0,0120
	Fe ₂ O ₃	0,002	159.69	98	0,31938	0,3259	0,0990	0,0119
	Sb ₂ O ₃	0,006	291.42	99	1,74852	1,7662	0,5364	0,0644

Tableau (4) : Méthode de calcul des masses nécessaires des oxydes pour préparer la quatrième composition (2/52/46).

L'oxyde		A	B	C %	D	E	F %	G
Les produits de base	PbO	1	223.20	99	223,2000	225,4545	68,3800	8,2056
	ZrO₂	0,52	123.22	99	64,0744	64,7216	19,6300	2,3556
	TiO₂	0,46	79.87	99	36,7402	37,1113	11,2558	1,3507
Les dopants	ZnO	0,004	81.38	99	0,3255	0,3288	0,0997	0,0120
	Fe₂O₃	0,002	159.69	98	0,3194	0,3259	0,0988	0,0119
	Sb₂O₃	0,006	291.42	99	1,7485	1,7662	0,5357	0,0643

Méthode de calcul la densité théorique :

$$d_{théorique} = \frac{MZ}{VN}$$

M : Masse molaire de l'échantillon (g/mol).

Z : Nombre d'unités formulaires par maille.

N : Nombre d'Avogadro.

V : Volume de la maille.

La nature des phases cristallographiques de nos échantillons est T+R.

Nous calculons donc la densité théorique :

$$V_{Maille} = abc\sqrt{1 + \cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

La phase rhomboédrique (R) : $a = b = c$ et $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.

$$V_R = a_R^3(0,866)$$

La phase tétragonale (T) : $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

$$V_T = a_T^2 c_T$$

$$d_{théorique} = \frac{MZ}{N} \left[\frac{T\%}{a_T^2 \times c_T} + \frac{R\%}{a_R^3(0,866)} \right] = d_T T\% + d_R R\%$$

$$T\% = \frac{I_{T(200)} + I_{T(002)}}{I_{T(200)} + I_{T(002)} + I_{R(200)}}$$

$$R\% = \frac{I_{R(200)}}{I_{T(200)} + I_{T(002)} + I_{R(200)}}$$

$$M = 0,02(M_{Pb} + 0,2M_{Fe} + 0,2M_{Zn} + 0,6M_{Sb} + 3M_O) + (0,98-x)(M_{Pb} + M_{Ti} + 3M_O) + x(M_{Pb} + M_{Zr} + 3M_O)$$

Résumé

L'objectif principal de ce travail repose sur la synthèse, la caractérisation structurale et morphologique d'un nouveau matériau en céramique de type PZT de structure pérovskite ABO_3 .

Nous sommes intéressés à l'étude du système ternaire $0.02Pb[(Fe_{1/5}, Zn_{1/5}, Sb_{3/5})O_3 - xPbZrO_3 - (0,98-x)PbTiO_3]$ abrégé PZT-FZS avec $49 \leq x \leq 52$.

Une substitution en site B pour une étude morphologique et structurellement de nos échantillons.

Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par la méthode de synthèse (voie solide). Un traitement thermique a été appliqué sur ces compositions à différentes température : $1100^\circ C$, $1150^\circ C$, $1180^\circ C$ et $1190^\circ C$ respectivement dans le but d'optimiser la température de frittage optimale ou la densité des échantillons est maximale et donc le produit est de meilleur qualité physique.

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées telles que : la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse IR et l'analyse granulométrique laser.

Mots clés : Pérovskite / PZT // DRX/ PZT-FZS / MEB /Frittage.

Abstract

The main objective of this work is about synthesis, structural and morphologic characterization of a new ceramics material PZT with perovskite structure ABO_3 .

We are interested in the study of the ternary system $0.02Pb(Fe_{1/5}, Zn_{1/5}, Sb_{3/5})O_3 - xPbZrO_3 - (0,98-x)PbTiO_3$ abridge PZT-FZS with $49 \leq x \leq 52$.

A substitution in the site B for a morphological and structural study of our samples.

The samples selected for this study were prepared by the method of synthesis (solid route). A thermal treatment was applied to these compositions at different temperatures: $1100^\circ C$, $1150^\circ C$, $1180^\circ C$ and $1190^\circ C$ successively in order to optimize the sintering temperature where the density of ceramics is at maximum (near theoretical density) and therefore the product is better physical quality.

Different techniques of characterization were used such as scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) analysis, IR and laser particle size analysis.

Key words: Perovskite / PZT / DRX / PZT-FZS / MEB / Sintering.

المخلص

يرتكز الهدف الرئيسي من هذا العمل على اصطناع وتحديد الخصائص البنوية لسيراميك النقي من نوع PZT ذو بنية البيروفسكيت. اهتمنا بدراسة النظام الثلاثي $0.02Pb [(Fe_{1/5}, Zn_{1/5}, Sb_{3/5})O_3 - xPbZrO_3 - (0,98-x)PbTiO_3]$ يسمى: PZT-FZS.

حيث $49 \leq x \leq 52$.

تمت دراستنا بإجراء استبدال في الموقع B من اجل تحسين هذه الخصائص البنوية.

تم اصطناع مختلف عينات السيراميك وفق الطريقة الكلاسيكية للاصطناع الحراري للأكاسيد وقد تم تعريضها لدرجات حرارة مختلفة $1100, 1150, 1180$ و $1190^\circ C$ لتحديد الحرارة المثالية التي عندها تكون كثافة السيراميك عالية وبالتالي تكون خصائصها الفيزيائية جيدة.

طبقت عدة طرق من اجل الدراسة: انعراج الأشعة السينية على المساحيق، المجهر الالكتروني الماسح، تحليل الليزر وتحليل حجم الجسيمات وتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء.

الكلمات المفتاحية : بيروفسكيت/ PZT /DRX / PZT-FZS / MEB/ التلييد.