



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

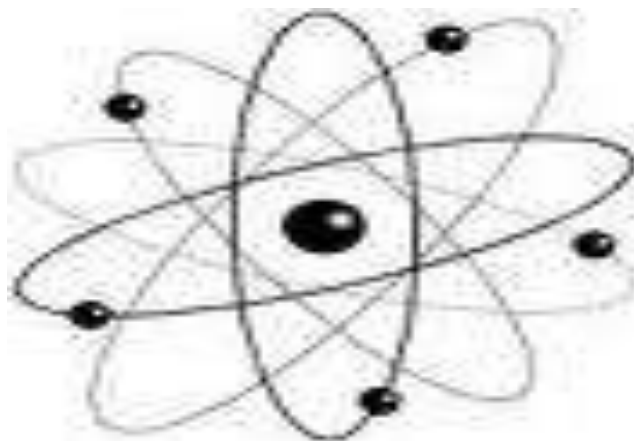


Département des Sciences de la Matière

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux



*Mémoire de fin d'étude en Master*

*Intitulé :*

***Synthèse et caractérisation structurale d'un composé de type  
PCZT-PCI***

*Présenté par :*

***ALIMI ROKAIA***

*Devant le jury :*

***Mr. Omari Mahmoud***

**Université de Biskra**

**Président**

***Mme. Abba Malika***

**Université de Biskra**

**Rapporteur**

***Mme .sriti fatima zohra***

**Université de Biskra**

**Examineur**



# *Remerciement*

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

*Ce travail a été réalisé au sein des Laboratoires de Chimie de département des sciences de la matière de l'Université de Biskra. dirigé par **Mme.Abba Malika**, qui m'a prodiguée durant toute la période de réalisation de ce travail. Je la remercie pour sa disponibilité, son indulgence, ses encouragements et ses conseils.*

*Mes remerciements les plus sincères s'adressent aux membres du jury.*

*Mr. **Omari Mahmoud** , Maître assistant Professeur à l'Université de Biskra, et Ms.**sriti fatima zohra** , Maître conférence à l'Université de Biskra.*

*Je souhaite remercier tout les enseignants de Chimie de département SM et les responsables des laboratoires de chimie à l'Université Mohamed Khider pour leur aide et disponibilité.*

*Enfin, Merci à tout ceux qui nous aidés de loin pour réaliser ce modeste travail.*

## *Dédicace*

*Avec un énorme plaisir, un coeur ouvert et une immense joie, que je dédie mon travail :*

*A Ma mère Noura, qui a oeuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.*

*A Mon père Lamine, qui peut être fier et trouver ici le résultat des longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.*

*A mes sœurs et mes frères : Imane, Kamilya, Fatíha, Nowara, Nossiba, Ali, Islame, Salah et la femme de mon frère Khawla et sa fille Mayr .*

*A tout la famille .*

*Mes amies : Fatíha , Romaysa , Achwak , Safiya, Houcem.*

*Ainsi à toutes personnes qui m'ont encouragé, m'ont aidé au long de mes études.*

*Alimi Rokaia*

**SOMMAIRE**

Liste des figures.....	page I
Liste des tableaux.....	IV
Introduction générale .....	1
Références.....	4

**Chapitre I : Généralité sur les Matériaux de type PZT**

I.1-Introduction.....	5
I.2.Les céramiques.....	5
I.3. Propriétés générales des céramiques.....	6
I.3.a. Les Liaisons chimiques.....	6
I.3.b. La microstructure.....	6
I.4. Les matériaux de type PZT.....	7
I.4.1- Description de la structure pérovskite.....	7
I.5. Critères de stabilité de la structure pérovskite.....	9
I.5.1. Conditions de stabilité.....	9
I.5.1. a. Condition d'électro-neutralité.....	9
I.5.1.b- Condition Stœchiométrique .....	9
I.5.1.c- Condition Géométrique .....	9
I.6- Solution solide de PZT.....	10
I.6.1 Diagramme de phase des solutions solides de $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ .....	10
I.7.Propriétés physiques des céramiques .....	12
I.7.1 La piézoélectricité .....	12
I.7.1.1. Définition .....	12
I.7.1.2.Origine de la piézo-électricité.....	13
I.7.2.La ferroélectricité .....	13
I.7.2. 1. Définition .....	13
I.7.2.2.Polarisation des matériaux ferroélectriques.....	14
I.7.2.3.Matériaux ferroélectrique de type pérovskite .....	14
I.7.3. Propriétés pyroélectriques.....	14
I.7. 4.Propriétés diélectriques.....	15
I.8. Effet du dopage sur les propriétés piézoélectriques .....	15

I.8.1. Dopants isovalents ou valence compensée.....	16
I.8.2. Dopants accepteurs (valence inférieure à celle du site qu'ils occupent)...	16
I.8.3. Dopants donneurs (valence supérieure à celle du site qu'ils occupent)....	16
I.9. Les avantages et les inconvénients des céramiques PZT.....	17
I.10. Applications des matériaux piézoélectrique.....	18
Références bibliographiques.....	20

***Chapitre II : Techniques expérimentales de synthèse et de caractérisation***

II.1- Introduction.....	22
II.2.Choix de la méthode.....	22
II-3. Méthode céramique.....	22
II.4. Procédure expérimentale .....	22
II.4.1. Produits de départ .....	22
II.4.1.a) Oxyde de Plomb PbO.....	23
II.4.1.b) Dioxyde de Titane TiO <sub>2</sub> .....	23
II.4.1.c) Oxyde de Zirconium ZrO <sub>2</sub> .....	23
II.4.1.d) Oxyde d'indium In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	24
II.4.1.e) l'oxyde Chromique Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	24
II.4.1.f)Carbonate de calcium CaCO <sub>3</sub> .....	24
II.5 Elaboration.....	24
II.5-1 Préparation de la céramique.....	24
II.5.2. Préparation des poudres.....	26
II.5.3. Mise en forme.....	28
II.5.4.Frittage des échantillons compacté.....	29
II.6-Charactérisation morphologique des céramique.....	31
II.6-1 La densité (d) .....	31
II.6-2-La Porosité	32
(P).....	
II.7. Caractérisations structurales par DRX.....	32
II.8. Analyse granulométrique.....	34
II.9. Analyse par Spectrométrie infrarouge (IR).....	34
II.10: Les spectromètres UV-Vis : pour les tests catalytiques.....	35

II.10.1. Coefficient d'absorption .....	36
II.10.2. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie de gap	37
Références bibliographiques.....	38

***Chapitre III : Etude structurale d'un composé de type PCZT-PCI en  
fonction du taux de dopage•***

III.1. Introduction.....	40
III.2 Compositions choisies pour l'étude .....	40
III.3. Etude des critères de stabilité de la structure pérovskite.....	41
III.3.1. Condition d'électroneutralité.....	41
III.3.2. Condition Stoechiométrique.....	41
III.3.3. Condition géométrique.....	42
III.4. Résultats et discussion.....	43
III.4.1. caractérisation par DRX des poudres PCZT-PCI calcinées.....	43
III.4.2.Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition.....	49
III.5. Etude morphologique des céramiques PCZT-PCI.....	50
III.5.1. Densité.....	51
III.5.2.Porosité.....	52
III.6.Caractérisation granulométrique.....	53
III-7-Analyse des phases par IR.....	55
III-8- Analyse par spectrométrie UV-visible.....	56
Références bibliographiques.....	61
Conclusion générale.....	63
Annexe	

## Liste des figures

---

N°	Figure	page
I.1	Microstructure typique	6
I.2	Structure pérovskite cubique de PZT	7
I.3	Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres $\text{BO}_6$	7
I.4	Les déformations possibles de la structure PZT	10
I.5	Diagramme de phase du PZT	10
I.6	Illustration des effets Piézoélectriques d'un matériau en céramique: a) Effet direct b) effet inverse	11
I.7	Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité.	12
I.8	Evolution des orientations des domaines ferroélectriques sous l'effet	13
I.9	Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs Ou accepteur	15
I.10	Briquet piézoélectrique	17
I.11	Capteur de pression piézoélectrique	17
II.1	Principales étapes de synthèse des céramiques (PCZT-PCI).	25
II.2	Mélange et Broyage des échantillons pendant 4h dans un mortier.	26
II.3	Etuve.	26
II.4	Outil de Compactage	27
II.5	Cycle thermique de calcination	27
II.6	Rebroyage après la calcination.	28
II.7	ajoutés des gouttes de polyvinyle	28
II.8	compactage de la poudre forme cylindrique	29
II.9	Evolution de l'activité de PbO en fonction De la température pour différents mélanges	30
II.10	Dispositif de frittage	30
II.11	Cycle thermique de frittage	31
II.12	pied à coulisse électronique	31
II.13	Principe du diffractomètre à poudre	33
II.14	Granulométrie laser Malvern Mastersizer 2000/3000.	34
II.15	Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu 8400S	35
II.16	spectromètre ultraviolet et visible	35
II.17	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	36
II.18	Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$	37



## Liste des figures

III.1	Spectres de diffraction typiques des phases : tétragonale (T) et rhomboédrique (R)	43
III.2	Les différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R).	44
III.3	Diagramme de DRX de la PCZT-PCI (2% en Calcium) calcinée à 900°C (2° /min et t = 4h).	45
III.4	Diagramme de DRX de la PCZT-PCI (4% en Calcium) calcinée à 900°C (2° /min et t = 4h).	45
III.5	Diagramme de DRX de la PCZT-PCI (6% en Calcium) calcinée à 900°C (2° /min et t = 4h).	46
III.6	Diagramme de DRX de la PCZT-PCI (8% en Calcium) calcinée à 900°C (2° /min et t = 4h)	46
III.7	Diagramme de DRX de la PCZT-PCI (2% en Calcium) frittée à 1200°C (2° /min et t = 4h).	47
III.8	Diagramme de DRX de la PCZT-PCI (4% en Calcium) frittée à 1200°C (2° /min et t = 4h).	47
III.9	Diagramme de DRX de la PCZT-PCI (6% en Calcium) frittée à 1200°C (2° /min et t = 4h).	48
III.10	Diagramme de DRX de la PCZT-PCI (8% en Calcium) frittée à 1200°C (2° /min et t = 4h).	48
III.11	Evolution des paramètres de maille en fonction du taux en Calcium des compositions frittées à 1200°C.	49
III.12	Evolution des volumes de maille en fonction du taux en Calcium des compositions frittées à 1200° C	50
III.13	Evolution de la densité expérimentale en fonction du Taux en Calcium de compositions frittées à 1200°C.	51
III.14	Évolution de la porosité en fonction du taux de en Calcium de compositions frittées à 1200°C.	52
III.15	Distribution granulométrique des particules des céramiques de la PCZT-PCI (2% en Calcium) frittée à 1200°C (2° /min et t = 4h).	53
III.16	Distribution granulométrique des particules des céramiques de la PCZT-PCI (4% en Calcium) frittée à 1200°C (2° /min et t = 4h).	53
III.17	Distribution granulométrique des particules des céramiques de la PCZT-PCI (6% en Calcium) frittée à 1200°C (2° /min et t = 4h).	54
III.18	Distribution granulométrique des particules des céramiques de la PCZT-PCI (8% en Calcium) frittée à 1200°C (2° /min et t = 4h).	54
III.19	Présente les spectres d'absorptions infrarouges	55
III.20	Présente les Spectres de UV-VIS	56
III.21- a	Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour le composition PCZT-PCI [Ca <sup>+2</sup> :(2%) ] frittées à 1200°C	57

## Liste des figures

---

III.21-	Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour le composition PCZT-PCI [ $\text{Ca}^{+2} : (4\%)$ ]	57
b	frittées à $1200^\circ\text{C}$	
III.21-	Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour le composition PCZT-PCI [ $\text{Ca}^{+2} : (6\%)$ ]	58
c	frittées à $1200^\circ\text{C}$	
III.21-	Courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ pour le composition PCZT-PCI [ $\text{Ca}^{+2} : (8\%)$ ]	58
d	frittées à $1200^\circ\text{C}$	

## Liste des tableaux

---

N°	Tableau	page
II.1	: Nature et pureté des produits utilisés	23
III.1	Compositions choisies pour l'étude avec leurs masses molaires et facteur de tolérance.	40
III.2	Les conditions d'électroneutralité	41
III.3	La condition stœchiométrique	41
III.4	La condition géométrique	42
III.5	Les masses nécessaires des oxydes pour les différentes compositions	43
III.6	Région de coexistence des phases Tétraogonale –rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant	44
III.7	Les paramètres des mailles tétraogonales et leurs volumes	49
III.8	la densité théorique et expérimentale des échantillons PCZT-PCI frittées à 1200 °C.	50
III.9	Valeurs la porosité des céramiques PCZT-PCI frittée à 1200°C pour différents taux de dopage en Calcium	52
III.10	les caractéristiques des spectres de la distribution granulométrique	54
III.11	L'énergie optique pour les compositions PCZT-PCI [Ca <sup>+2</sup> :(2%, 4%,6%et 8%) ] frittées à 1200°C	59

# **Introduction Générale**

# Introduction Générale

Dans la seconde partie du XX<sup>ème</sup> siècle, une activité de recherche importante a été orientée vers les céramiques titanates de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ) présentant soit des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, soit des propriétés électrostrictives en vue d'applications dans les dispositifs électromécaniques ou ultrasonores, puis, un peu plus tard, la majorité des travaux concerne des pérovskites à base de plomb les titano-zirconates de plomb  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT). En effet, leurs propriétés sont globalement bien meilleures que celles des cristaux naturels parce qu'ils présentent des coefficients piézoélectriques environ 100 fois supérieurs [1].

Les titano-zirconates de plomb dits PZT ( $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ) de structure pérovskite, font partie des céramique ferroélectrique. Ils possèdent de bonnes caractéristique piézoélectrique et un excellent coefficient de couplage électromécanique, ce qui explique leur rôle important dans le domaine des matériaux adaptatifs [2].

Les caractéristique de ces matériaux dépendent de leur microstructure qui elle-même est entièrement déterminée par la composition chimique et par le procédé d'élaboration. Ces caractéristique sont généralement améliorées par l'ajout d'un ou plusieurs cations qui vont se substituer au  $\text{Pb}^{2+}$  en site (**A**) et au couple ( $\text{Zr}^{4+} - \text{Ti}^{4+}$ ) en site (**B**) de la pérovskite. Ainsi le bon choix de matières premières des additifs et l'optimisation de certaines conditions de formation des poudres de **PZT** et notamment le processus de calcination sont primordiales[3-4]

L'objectif de ce travail est l'étude de l'effet du taux de dopage en site **A** sur la microstructure et la morphologie du système de formule générale abrégée **PCZT-PCI**.

Le corps de ce manuscrit se découpe en quatre chapitres principaux :

Le premier chapitre rappelle quelques généralités sur la structure pérovskite et les matériaux correspondants à ce type de structure ainsi qu'aux les applications courantes des céramiques de type **PZT**

- Le deuxième chapitre est un exposé des étapes de préparation des échantillons en céramiques **PCZT-PCI** par voie solide ainsi résume les principales techniques

## Introduction Générale

---

expérimentales utilisées pour la caractérisation des céramiques élaborés tel que l'analyse granulométrique laser et la diffraction par les rayons **X**.

- le troisième chapitre sera consacré à l'étude structurale et morphologique du système **PCZT-PCI** en fonction du taux de dopage en site A.

En fin dans la conclusion nous résumons l'essentiel de notre travail.

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **L. Hamza**, étude, élaboration et caractérisation des céramiques Piézoélectriques, Thèse de doctorat, Constantine (2011).
- [2] **B.JAFFE,S,ROTH and S.MARZULLO** , proprieties of piezoelectric ceramics in the solid-solution series lead titanate-lead Zirconate-lead oxide and lead titanate-leadhafnate,J.Res.Nat.Bur.Stand.,Vol.55,N°5;RP2626;pp.239-54,(1955).
- [3] **Qian Li, Ying Yong, DandanWana, Yu Chenga, MengZhaa**, Microstructure characteristics and electrical properties of  $x\text{P}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  (0.1-x) $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ -0.9 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  high power piezoelectric ceramics, China, P149, (2009).
- [4] **P.K. SINGH, S. COCHRANE, W. TU. LIU et al**, High-frequency response of capacitors fabricated from fine grain  $\text{BaTiO}_3$  thin films, Appl. Phys. Lett. 66, P3683-3685, (1995).

**Chapitre I : Généralité sur les  
Matériaux de type PZT.**



## **I.1- Introduction**

Une définition très générale d'une céramique pourrait être la suivante : une céramique et un matériau inorganique poly cristallin, présentant une structure complexe de grains et joints de grains.

Le terme générique de céramique recouvre des domaines aussi divers que celui des céramiques traditionnelles (briques, carreaux, ...) ou celui des céramiques dites techniques : céramiques à applications mécaniques et thermomécaniques ou céramiques à applications électroniques (c'est le domaine qui nous intéresse plus particulièrement).

A cause de leurs propriétés piézoélectriques remarquables les céramiques de type zirconate- titanate de Plomb notée PZT, constituent les matériaux les plus employés dans l'industrie de l'électronique (condensateurs électriques, écouteurs, microphones, appareils de hautes fréquences et dans le domaine de télégraphie sans fils).

Aujourd'hui la technologie de fabrication de ces céramiques pérovskites tend à préparer des compositions proches de la frontière morphoto tropique de phase (FMP). Ceci est justifié par l'intense activité piézoélectrique de ces matériaux dont les compositions proches de la frontière morphoto tropique de phase séparent la phase (riche en titane) et la phase rhomboédrique (riche en zirconium) [1,2].

Dans ce chapitre nous présenterons des définitions générales sur les céramiques et les importantes propriétés qui apparaissent dans ces matériaux comme la piézoélectricité et la ferroélectricité...etc. Ensuite nous donnerons les conditions nécessaires pour qu'un matériau présente l'effet piézoélectrique. Enfin nous présenterons les applications des céramiques ainsi que les avantages et les inconvénients de ces matériaux.

## **I.2. Les céramiques**

Le terme céramique échelonne souvent des objets rustiques comme les argiles, les briques et les tuiles mais il signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère.

Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir des poudres consolidées (mises en forme) et densifiées par un traitement thermique (le frittage).

La plupart des céramiques sont des matériaux poly-cristallins, c'est-à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés entre eux par des joints de grains comme illustré en **figure I.1** [3].

### **I.3. Propriétés générales des céramiques**

Les céramiques sont très dures et très rigides (supportent bien des tensions très élevées), elles résistent à la chaleur, à l'usure, aux agents chimiques et à la corrosion. Leur principale inconvénient est la fragilité (se casse facilement sous une sollicitation).

Les propriétés générales des céramiques découlent des propriétés de leurs liaisons chimiques, de leur état (cristallin ou amorphe) et de leur microstructure [4].

#### **I.3.a. Les Liaisons chimiques**

La cohésion entre les éléments constituant ces céramiques est assurée par des liaisons fortes, covalentes et/ou ioniques, formant ainsi des composés hétéro polaires (réseaux d'anions et de cations). Le caractère iono-covalent de ces liaisons explique clairement les propriétés générales qui découlent de ces liaisons sont :

❖ Les liaisons ioniques et covalentes impliquent une bande de valence remplie et une bande de conduction entièrement vide. Ceci permet d'expliquer la mauvaise conductivité de l'électricité et de la chaleur par les céramiques. Donc on les utilise comme des diélectriques et comme des isolants thermiques.

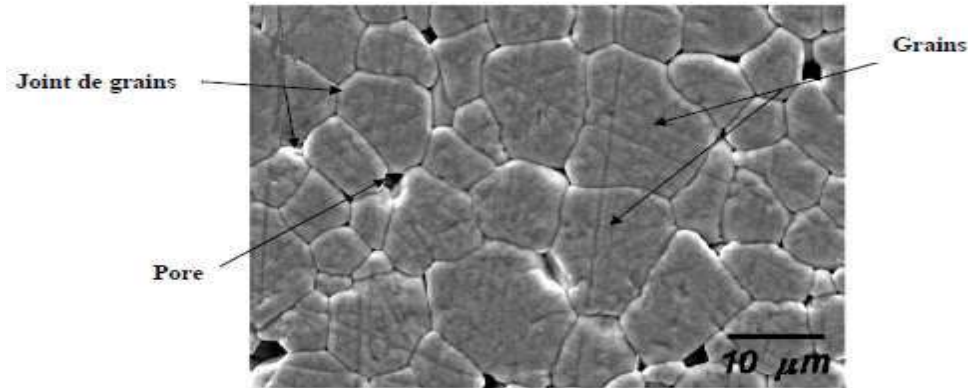
❖ Les liaisons ioniques et covalentes sont des liaisons particulièrement stables et fortes, ce qui rend les températures de fusion des céramiques très élevées. Donc on les utilise largement comme matériaux réfractaires. Ce mode de liaison entre particules, qui conservent leur état solide au cours du traitement à haute température, correspond au phénomène de frittage sont les :

- L'interaction des constituants, donnant naissance à de nouvelles phases.
- La réduction des vides entre particules (pores) s'accompagnant d'un retrait en volume[5].

#### **I.3.b. La microstructure**

On définit la microstructure d'un matériau par la distribution et l'arrangement des Phases Comportant un grand nombre de grains bien ordonnés qui sont reliés entre eux par des zones moins ordonnées (joint de grains) **figure I.1**.

Ainsi, il existe toujours une proportion plus ou moins importante de porosité. Cette dernière qui est une discontinuité dans les matériaux, est responsable en partie de leur fragilité [6 -8].



*Figure I.1 : Microstructure typique*

#### **I.4. Les matériaux de type PZT**

Les 1<sup>iers</sup> matériaux piézoélectriques à base de Zirconate-Titane 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 [9]. Ils se sont répandus très rapidement car leurs propriétés supplantent de loin celles de toutes les autres familles de composés [10].

Les **PZT** sont préparés à partir d'un mélange binaire de  $\text{PbTiO}_3$  (ferroélectrique) et de  $\text{PbZrO}_3$  (anti-ferroélectrique) [11]. Il faut savoir que ce mélange est miscible en toutes proportions. Le produit de ce mélange  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}, \text{Ti}_x)\text{O}_3$  a des caractéristiques piézoélectriques et diélectriques nettement supérieures à celles des composés initiaux [12].

##### **I.4.1- Description de la structure pérovskite**

Les matériaux PZT de formule générale  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}, \text{Ti}_x)\text{O}_3$ , cristallisent dans la structure pérovskite  $\text{ABO}_3$  [13]. Dans la forme la plus simple, l'arrangement atomique peut être représenté par maille cubique. Dans ce cas, les sommets du cube sont occupés par le cation A de coordination 12, le centre de la maille par le cation B de coordination 6 et les oxygènes sont situés au centre des faces. Le rayon ionique de l'ion A est toujours supérieur à celui de l'ion B.

La figure 2, est une représentation de la maille pérovskite cubique avec le Plomb à l'origine. Dans ce système, l'ion B se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygènes  $\text{BO}_6$ . Les

octaèdres sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel d'octaèdres  $BO_6$  (figure 3) [14].

On distingue deux types de structures pérovskites selon les atomes qui occupent les sites A et B :

- **Les pérovskites simples**, dont les sites A et B sont respectivement occupés par un seul type d'atomes :  $BaTiO_3$ ,  $KNbO_3$ ,  $PbTiO_3$  ...etc.
- **Les pérovskites complexes**, dont l'un des deux sites A et B sont occupés par deux types d'atomes :  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  (BNT),  $PbMg_{1/3}Nb_{1/3}O_3$ (PMN),  $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  (KBT).

Les deux sites A et B pouvant aussi être substitués simultanément :

$(Pb_{1-x}Ca_x)(Zr_yTi_{1-y})O_3$ (PCZT).

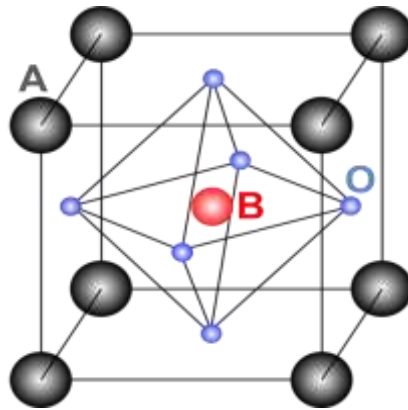


Figure I.2 : Structure pérovskite cubique de PZT.

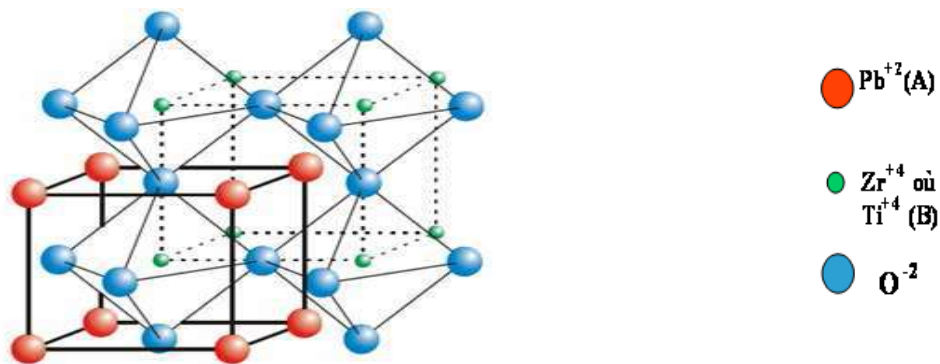


Figure I.3 : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres  $BO_6$ [3]

## I.5. Critères de stabilité de la structure pérovskite

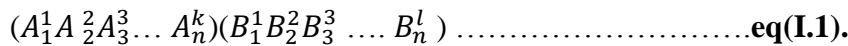
Il existe trois paramètres principaux qui rendent compte de la stabilité de la structure Pérovskite :

### I.5.1. Conditions de stabilité

Pour qu'un composé de formule générale,  $(A_1^1 A_2^2 A_3^3 \dots A_n^k)(B_1^1 B_2^2 B_3^3 \dots B_n^l) O_3$  dont la plus simple est  $ABO_3$ , possède une structure de type pérovskite, il doit satisfaire trois types de conditions.

#### I.5.1. a. Condition d'électro-neutralité

Soit le composé suivant :



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

$$\sum_{i=1}^k X_{A_i} n_{A_i} + \sum_{j=1}^l X_{B_j} n_{B_j} = 6 \dots \dots \dots \text{eq(I.2)}$$

Avec:

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

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

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

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

#### I.5.1.b- Condition Stœchiométrique

$$\sum_{i=1}^k X_{A_i} = 1; 0 \leq X_{A_i} \leq 1 \dots \dots \dots \text{eq(I.3)}$$

$$\sum_{j=1}^l X_{B_j} = 1; 0 \leq X_{B_j} \leq 1 \dots \dots \dots \text{eq(I.4).[15]}$$

#### I.5.1.c- Condition Géométrique :

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

même, stabiliser une phase déformée [16]. Donc la stabilité de la pérovskite déformée dépend d'un facteur de tolérance attribué à Goldschmidt :

$$\begin{array}{l}
 R_A + R_{O^{-2}} = a\sqrt{2} / 2 \quad \Rightarrow \quad 1 \\
 R_B + R_{O^{-2}} = a/2 \quad \Rightarrow \quad 2
 \end{array}
 \quad \Rightarrow \quad
 t = \frac{(\bar{R}_{A_i} + R_0)}{\sqrt{2} (\bar{R}_{B_j} + R_0)}$$

$$\bar{R}_{A_i} = \sum_{i=1}^k X_{A_i} R_{A_i} : \text{Moyenne des rayons des atomes } A_i.$$

$$\bar{R}_{B_j} = \sum_{j=1}^l X_{B_j} R_{B_j} : \text{Moyenne des rayons des atomes } B_j.$$

D'après POIX, ( $t$ ) varie entre 0,8 et 1,05 pour la structure pérovskite.

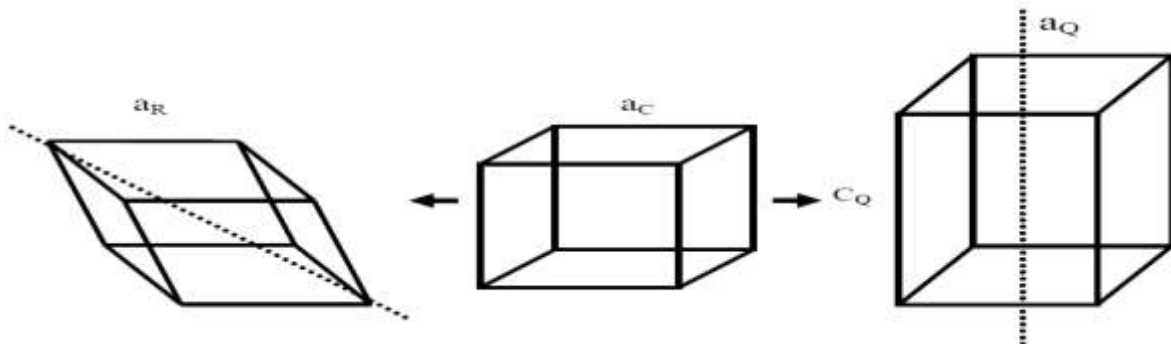
- Si  $t = 1$ , tous les ions sont en contact, l'empilement est parfait.
- Si  $t < 1$ , l'ion A dispose d'un espace plus grand pour se mouvoir.
- Si  $t > 1$ , l'ion B peut se déplacer dans la maille [15].

## I.6- Solution solide de PZT

Les zircono-titanates de plomb (PZT) sont élaborés à partir d'un mélange binaire de  $PbTiO_3$  et de  $PbZrO_3$ . En effet le mélange de  $PbTiO_3$  ferroélectriques et de  $PbZrO_3$  anti ferroélectrique, miscibles en toutes proportions, forme des solutions solides de PZT ( $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ ) dont les caractéristiques piézoélectriques et diélectriques sont nettement supérieures à celles des composés initiaux. Les propriétés de ces PZT sont optimales au voisinage de  $PbZrO_3$  52% /  $PbTiO_3$  48% qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques.

### I.6.1 Diagramme de phase des solutions solides de $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$

Au-dessus de la température de Curie, c'est dans la phase cubique que le PZT cristallise. En dessous de cette température  $T_c$ , différentes structures deviennent possibles en fonction du rapport de Zr et de Ti (figure I. 4). Nous pouvons classer ces structures en fonction du taux de zirconium noté "x" dans la formule générique :  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$



*Figure I.4: Les déformations possibles de la structure PZT.*

- ❖ Pour  $x > 0,55$ , nous sommes dans le domaine riche en zirconium et la structure cristallographique est rhomboédrique. Le PZT possède un moment dipolaire permanent.
- ❖ Pour  $x < 0,45$ , nous sommes dans le domaine riche en titane et cette fois la phase de cristallisation présente une structure quadratique.
- ❖ Pour une valeur de  $x$  entre 0,45 et 0,55, nous avons un mélange des deux structures et c'est pour cette raison que cette phase se nomme morphotropique. C'est dans cet intervalle que les propriétés piézoélectriques du PZT sont les meilleures.

La figure 5 , donne le diagramme de phase du PZT en fonction du pourcentage de titanate de plomb en solution solide dans du zirconate de plomb, les deux étant miscibles en toute proportion. Nous pouvons noter qu'une petite zone correspondant à une céramique pauvre en titane est anti-ferroélectrique (noté AF sur la figure. I. 5) [17].

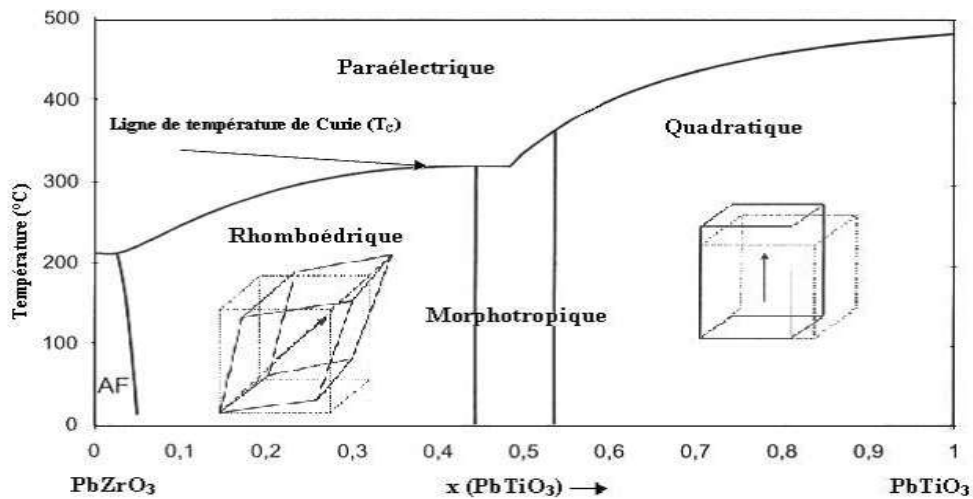


Figure I.5 : Diagramme de phase du PZT.

## I.7. Propriétés physiques des céramiques

### I.7.1 La piézoélectricité

#### I.7.1.1. Définition

La piézoélectricité, qui littéralement veut dire: piézo signifie pression en Grec et électricité, a été expliquée par les frères Pierre et Jacques Curie en 1880[18]. Deux effets existent : l'effet piézoélectrique direct défini comme étant l'apparition des charges électriques par l'application d'une pression (**Figure I.6.a**) et l'effet piézoélectrique inverse caractérisé par l'apparition d'une déformation à l'application d'un champ électrique, dont la nature (expansion ou contraction) dépendant de la polarité (**Figure I.6.b**). L'effet direct peut être utilisé dans les capteurs, tandis que l'effet indirect est à la base des actionneurs.

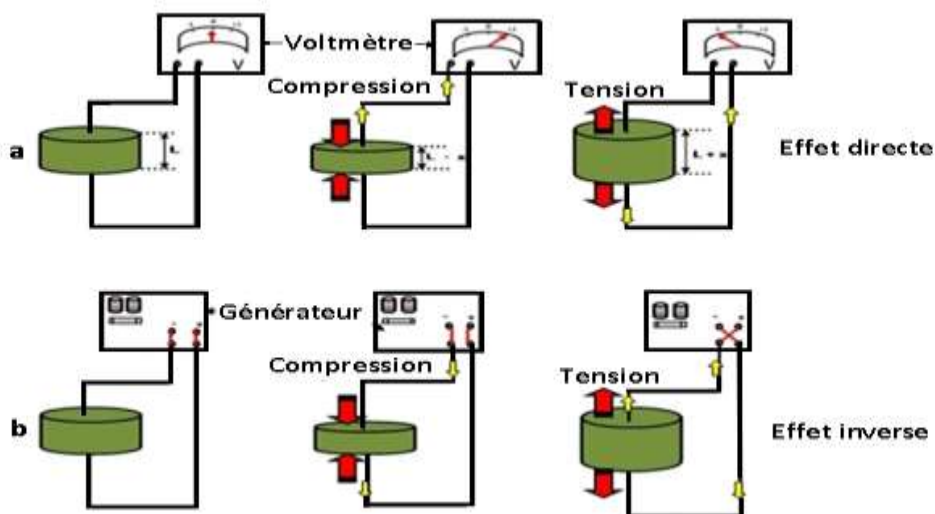


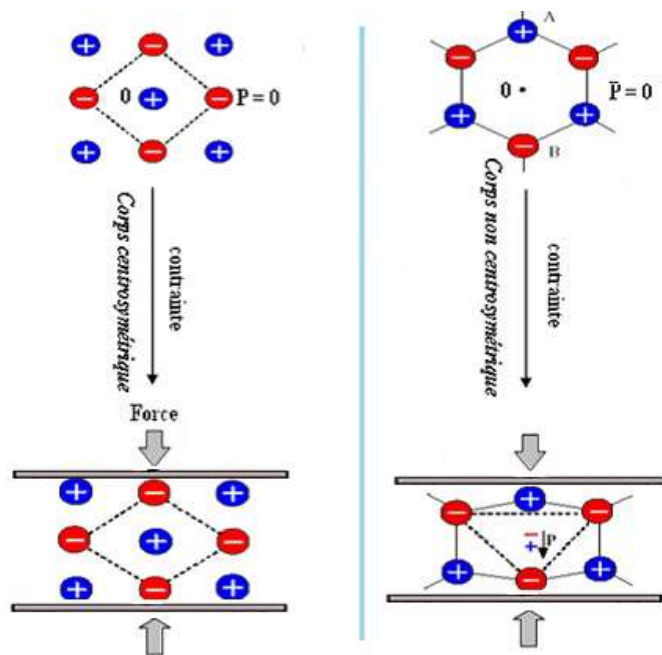
Figure I.6: Illustration des effets Piézoélectriques d'un matériau en céramique:



a) Effet direct b) effet inverse

**I.7.1.2. Origine de la piézo-électricité**

Dans les solides cristallins, la piézoélectricité est directement liée à la symétrie des cristaux et se manifeste par une polarisation de la maille. Ce moment dipolaire est créée par la séparation du centre de gravité des charges positives et de celui des chargés négatives, suite aux déformations sous l'action de contrainte. Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale pour l'existence ou non de la piézoélectricité. Tout corps présentant un centre de symétrie ne peut être piézoélectrique alors que les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent l'être (**figure I.7**) [19].



*Figure I.7: Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité.*

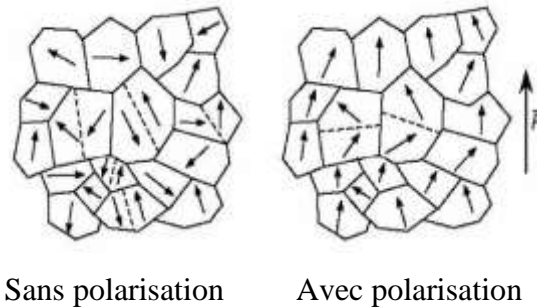
**I.7.2. La ferroélectricité**

**I.7.2. 1. Définition**

La ferroélectricité forme un sous-groupe de la pyroélectricité, la direction dépolariation d'un cristal ferroélectrique varie en fonction du champ électrique, elle peut être simplement réorientée voir même s'inverser si le champ est suffisamment intense [20]. La plupart des matériaux ferroélectriques sont fabriqués sous forme de céramique poly-cristalline ou sous forme des couches minces mais il est possible d'obtenir ces matériaux sous forme de monocristaux par des techniques plus coûteuse [21].

### I.7.2.2. Polarisation des matériaux ferroélectriques

Les polarisations spontanées des différents domaines sont orientées au hasard après le frittage et le matériau n'a macroscopiquement aucun moment dipolaire électrique. Pour que le matériau possède un moment dipolaire rémanent, il faut orienter ces domaines dans une direction donnée, on doit donc soumettre le matériau ferroélectrique à un champ électrique intense qui aligne préférentiellement dans la direction de polarisation des domaines. (**Figure I.8**) [22].



*Figure I.8 : Evolution des orientations des domaines ferroélectriques sous l'effet*

### I.7.2.3. Matériaux ferroélectrique de type pérovskite

De nombreux matériaux ferroélectriques adoptent la structure pérovskite. Le matériau ferroélectrique de structure pérovskite le plus connu est le titanate de baryum (**BaTiO<sub>3</sub>**). Sa très grande permittivité a été mise en évidence en 1941 par Thurnauer [23] et il a été reconnu comme étant ferroélectrique en 1945. Les zircono-titanates de plomb (**PZT**) apparus en 1954 [24], constituent maintenant la première grande source de ferroélectriques de structure pérovskite.

Chaque domaine peut avoir son axe de polarisation différemment orienté par rapport au domaine adjacent, donc, comme la répartition des domaines est aléatoire, le matériau est globalement non polaire. La structure cristalline ne fait que l'angle entre la polarisation microscopique de chaque domaine ne peut prendre que quatre valeurs : 71°, 90°, 109° et 180° [25].

### I.7.3. Propriétés pyroélectriques

La pyroélectricité est par définition la relaxation de charges électriques due à la variation thermique au sein du matériau. Les matériaux pyroélectriques constituent une sous classe des matériaux piézoélectriques. Cette classe est polaire c'est-à-dire que ces matériaux

manifestent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ électrique externe appliqué. Cette polarisation varie avec la température [26].

#### **I.7. 4. Propriétés diélectriques**

Les isolants ou diélectriques sont des matériaux ayant une résistivité très élevée :  $10^8$  à  $10^{16} \Omega \text{m}^{-1}$ , car ils contiennent très peu d'électrons libres. Un isolant est caractérisé par ses propriétés électriques, mécaniques, chimiques et thermiques. Un bon isolant ne devrait pas laisser passer de courant lorsqu'il est soumis à une tension continue. Autrement dit, sa résistance en CC (courant continu) doit être infiniment grande.

Cependant, en pratique, un courant de fuite très faible circule dans tous les matériaux isolants utilisés en haute tension continue (HTC). Le courant passant à travers un isolant en HT continue est également constant et est appelé courant résiduel. En HT alternative, n'importe quel matériau isolant laisserait passer un courant capacitif.

Les isolants sont utilisés pour :

- ✓ assurer une séparation électrique entre des conducteurs porteurs de potentiels

Différents afin de diriger l'écoulement du courant dans les conducteurs désirés →

Protection des personnes et des équipements.

- ✓ supporter les éléments d'un réseau électrique et les isoler les uns par rapport aux autres et par rapport à la terre.
- ✓ remplir les fonctions de diélectrique d'un condensateur [27].

#### **I.8. Effet du dopage sur les propriétés piézoélectriques**

Dans les **PZT** purs sans dopant, l'effet piézoélectrique maximum est obtenu pour le rapport **Zr/Ti = 52/48**. En pratique, on n'utilise jamais la zircono-titanate de plomb pur.

Les compositions **Pb (Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>) O<sub>3</sub>** sont souvent modifiées par adjonction d'un ou de plusieurs cations qui vont se substituer au **Pb<sup>2+</sup>** en site **A** de la pérovskite ou au couple (**Zr<sup>4+</sup>/Ti<sup>4+</sup>**) en site **B**. Ces substitutions modifient considérablement le comportement et les caractéristiques piézoélectriques des solutions solides de **PZT**. Ces substituants, plus couramment appelés dopants, sont convenablement choisis selon des critères d'iso-encombrement et d'iso-valence (rayon ionique du dopant voisin de celui de l'ion substitué). Suivant leur rayon ionique et leur valence, les dopants sont généralement classés en trois catégories [15-28].

### I.8.1. Dopants isovalents ou valence compensée

Dans les **PZT**, une partie des ions **Pb<sup>2+</sup>**, **Zr<sup>4+</sup>** et **Ti<sup>4+</sup>** peut être remplacée par un ou plusieurs autres cations de même valence et de rayon ionique voisin de l'ion substitué. Dans **Pb<sub>0,95</sub>Sr<sub>0,05</sub>(Zr<sub>0,52</sub>Ti<sub>0,48</sub>)O<sub>3</sub>**, 5% de plomb en site **A** est remplacé par du strontium **Sr<sup>2+</sup>**. Le dopage permet d'augmenter le caractère ionique de la maille ce qui se traduit par un abaissement du point de Curie et une augmentation de la permittivité. L'association du baryum et du strontium en site **A** dans les **PZT** va permettre une forte polarisation et une grande sensibilité piézoélectrique [29].

### I.8.2. Dopants accepteurs (valence inférieure à celle du site qu'ils occupent)

Les additifs accepteurs sont communément appelés dopants durs. On peut citer **K<sup>+</sup>** et **Na<sup>+</sup>** en site **A** et **Fe<sup>2+</sup>**, **Fe<sup>3+</sup>**, **Co<sup>2+</sup>**, **Co<sup>3+</sup>**, **Mn<sup>2+</sup>**, **Mn<sup>3+</sup>**, **Ni<sup>2+</sup>**, **Mg<sup>2+</sup>**, **Al<sup>3+</sup>**, **Ga<sup>3+</sup>**, **In<sup>3+</sup>**, **Cr<sup>3+</sup>** et **Sc<sup>3+</sup>** en site **B** de la structure pérovskite.

En effet ces dopants provoquent une augmentation du champ coercitif, du facteur de qualité mécanique, de la conductivité, et une diminution de la permittivité, des pertes diélectriques et des coefficients de couplage.

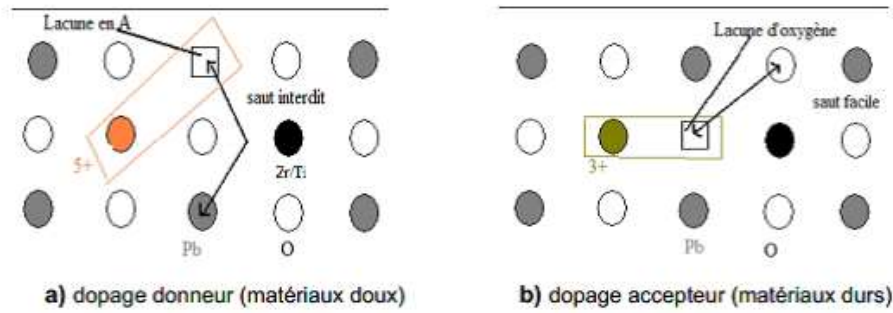
### I.8.3. Dopants donneurs (valence supérieure à celle du site qu'ils occupent)

Les additifs donneurs ou dopants doux, sont des ions dont la valence est supérieure à celle de l'ion substitué. Parmi les dopants doux, on peut citer **La<sup>3+</sup>**, **Nd<sup>3+</sup>**, **Bi<sup>3+</sup>**, **Sb<sup>3+</sup>** et d'autres terres rares en site **A**, ainsi que **Nb<sup>5+</sup>**, **Sb<sup>5+</sup>** et **W<sup>6+</sup>** en site **B**. Dans **Pb<sub>0,97</sub>La<sub>0,02</sub>(Zr<sub>0,52</sub>Ti<sub>0,48</sub>)O<sub>3</sub>**, où 2% des sites **A** sont substitués par **La<sup>3+</sup>**. L'excès de charge positive apporté par **La<sup>3+</sup>** entraîne la formation de lacunes cationiques en site **A** par un départ de Plomb [30].

Le principal effet, induit par les dopants donneurs, est l'augmentation des coefficients de couplage (par exemple  $k_p$ ), de la permittivité et des pertes diélectriques. On observe également une diminution de la conductivité, du champ coercitif, du point de Curie et des facteurs de qualité mécanique (par exemple  $Q_{33}$ ).

Les matériaux dopés avec des donneurs vieillissent peu mais ils sont facilement des polarisables sous sollicitations extérieures. Ce comportement est dû aux lacunes de plomb, créées lors de l'élaboration du matériau, qui n'interdisent pas le déplacement des murs de domaines comme les lacunes d'oxygène.

La figure **I.9** est un schéma explicatif de la mobilité des lacunes d'oxygène dans le matériau dopé.



**Figure I.9 :** Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs Ou accepteurs

Enfin, les matériaux peuvent être dopés avec plusieurs dopants donneurs et/ou accepteurs. L'influence des différentes substitutions sur le comportement du **PZT** dépend de la valence et de la concentration de chaque substituant. [31].

### I.9. Les avantages et les inconvénients des céramiques PZT

Les avantages des céramiques **PZT** peuvent être regroupés comme suit :

- Les céramiques **PZT** sont caractérisées par le coût abordable et peuvent être obtenues sous différentes formes.
- Leur température de Curie, d'environ **320 °C**, permet de les utiliser à des températures très supérieures à celles du titanate de baryum.
- Les céramiques **PZT** possèdent un coefficient de couplage électromécanique  $k_p$  très élevé par rapport à d'autres matériaux piézo-électriques. Cela nécessite une application d'une énergie électrique moyenne pour obtenir une énergie mécanique.
- Leurs pertes électriques sont faibles, elles ne s'échauffent donc presque pas et leur rendement acoustique est très bon.
- Les **PZT** peuvent supporter des déformations beaucoup plus grandes que la plupart des autres céramiques, c'est pourquoi on peut obtenir la même puissance, avec un cristal de plus faible volume.

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

Le principal désavantage d'une céramique **PZT** réside dans son impédance acoustique très élevée par rapport à d'autres matériaux piézo-électriques. Elles sont donc plus difficiles à coupler aux autres matériaux [17].

### **I.10. Applications des matériaux piézoélectriques**

Les premières applications industrielles du phénomène piézoélectrique ont vu le jour pendant la première guerre mondiale (1916-1917), lorsque PAUL LANGEVIN a mis au point le générateur d'ondes ultrasonores, pour la mesure et la détection sous-marine en utilisant le quartz. Les différentes applications des matériaux piézoélectriques sont largement utilisées telles que la télécommunication, l'automobile l'aérodynamique...etc. Il est possible de distinguer trois grandes classes d'application, selon qu'il s'agit d'effet piézoélectrique direct et/ ou effet inverse qui est mis en jeu. Quelques applications des matériaux piézoélectriques sont données dans le tableau.2 en fonction de l'effet utilisé [32].

#### **Autres exemples des applications**

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

- Le briquet piézoélectrique : est un exemple de création d'un arc. En appuyant sur le bouton, L'élément piézoélectrique reçoit une pression [33].



*Figure I.10 : Briquet piézoélectrique*

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



*Figure I.11 : Capteur de pression piézoélectrique*

Les matériaux piézoélectriques sont aussi au cœur d'applications visant à récupérer L'énergie présente dans notre environnement sous différentes formes ou effectuées par des mouvements quotidiens. L'incorporation d'un film piézoélectrique dans les chaussures Permet de produire de l'énergie grâce à la pression du talon pendant la marche. Les faibles Puissances produites pourraient suffire à terme à alimenter certains dispositifs électroniques [34].

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **M. R Soares, A. M. R. Senos, P. Q. Mantas.** Phase coexistence region and dielectric properties of PZT ceramics. *Journal of European Ceramic Society* 20 (2000) 321- 334.
- [2] **A. P. Singh, S. K. Misha, D. Pandey, C. D. Hasad, R. Lal.** Low temperature synthesis of chemically homogeneous Lead ZirconateTitanate powders by a semi wet method. *Journal of materials science* 28 (1993) 5050-5055.
- [3] **H.Louanes,** etude des propriétés et Piézo-électriques dans le système ternaire  $Pb_{0,98}Ca_{0,02}[(Zr_{0,52}Ti_{0,48})_{0,98}(Cr_{0,5}Ta_{0,5})_{0,02}]O_3$  effet du dopage, these de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie , (2013).
- [4] **M.Abba,** Synthèse, caractérisation et étude des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT:  $Pb_{1-y}La_y[Zr_xTi_z(Mo_{1/3}In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}O_3$  , Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie , (2013).
- [5] **Z. Necira,** Etude structurale et physique des céramiques à base d'oxyde de type PZT, Mémoire de magister, Université de Biskra, 2005
- [6] **P. A. Cox,** The electronic structure and chemistry of solids, Oxford University Press, Oxford, (1987) 185 - 193.
- [7] **William Summer Oates,** Fracture of ferroelectric materials, Thesis of presented to the academic faculty, Georgia institute of technology, July 2004.
- [8] **H.Louanes, F.kahoul, A.Boutarfaia ,** effet d'addition de  $P_2O_5$  sur l'agglomération et les propriétés diélectriques de la solution céramique  $Pb_{0,98}Ca_{0,02}[(Zr_{0,52}Ti_{0,48})_{0,98}(Cr_{0,5}Ta_{0,5})_{0,02}]O_3$  , *Ceramics International*, vol .56,(2012). .
- [9] **Jaffe, Roth et Maazullo, Sheng-Chang Wang , Horng-Hwa Lu, Long Wu and Jen-Fu Lin,** Effect of drying temperature on structure, phase transformation of sol-gel-derived lead zirconatetitanate powders, *Journal of Alloys and Compounds*, 414 (2006) 224–229
- [10] **J.H. Koh, S.J. Jeong, M.S. Ha and J.S. Song,** Electric field induced fracture mechanism and aging of piezoelectric behavior  $Pb(Mg,Nb)O_3Pb(Zr,Ti)O_3$  multilayer ceramic actuators, *Ceramics International*, Vol. 30, (2004), 1863–1867



- [11] **K.H. Hardtl**, Electrical and Mechanical losses in ferroelectric ceramics, ceramics International, Vol. 2, N° 4, (1982), 121-127.
- [12] **K. Carl and K.H. Hardtl**, Electrical aftereffects in Pb (Zr, Ti) O<sub>3</sub>ceramics, ferroelectrics, Vol.17, (1978), 473-486
- [13] **G. H. HAERTLIG**, ferroelectric ceramics:history and technology, J. Amr. Soc Vol, 82, N°4 , p797-818. (1999).
- [14] **Y. XU**, ferroelectric materials and their application, pp. 101-210,North Holland (1991)
- [15] **L. Eyraud, P. Gonnard, B. Claudel**, Cause of instability and aging of piezoelectricPower ceramic, J. Amer. Ceram. Soc., 1990, Vol. 73 n°7, pp. 1854-1856.
- [16] **N. Bettahar, F.Hamzaoui**, Cristallographie cours et exercice, EditionElbayan, Alger, (2001). P 185.
- [17] **JAFFE, B.** Piezoelectric ceramics. London: Academic Press, 1971. 317 p.
- [18] **CURIE. P, CURIE. J**,Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémicédro à faces inclinées.C.R. Acad.Sci. Paris, 1880, Tome 91, p294.
- [19] **Frédéric Giraud**, Modélisation causale et commande d'un actionneur piézoélectriqueàonde progressive, Thèse doctorat, (2002).
- [20] **R. Bounouia**, thèse de magister, Université Mentouri, Constantine (2006).
- [21] **GaëlSebald**, Nouveaux monocristaux à fort conversion piézoélectrique, croissance modélisation et caractérisation, Thèse doctorat, (2004).
- [22] **H. Brunckova, L. Medvecky, J. Brianc in and K. Saksl**, Influence of hydrolysis conditions of the acetate sol–gel process on the stoichiometry of PZT powders. Ceramics international 30, (2004), 453–460.
- [23] **S.Kennour**.synthese par technique sol – gel et caractérisation de compositions diélectriques de formulation  $(1-x) \text{Na}_{0,5} \text{Bi}_{0,5} \text{TiO}_3 -x \text{BaTiO}_3$ , thèse de doctorat, Université de Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, Algérie,(2011) .
- [24] **B .Jaffe, R.S .Roth, S. Marzullo**. Piezoelectric properties of lead zirconate –lead titanate solid –solution ceramic ware .J.Appl .Phys, vol n°25, p.809, 1954
- [25] **A. Khrief**, Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_z\text{Ca}_x [(\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y})_{0.75} (\text{Sb})_{0.25}] \text{O}_3$ , Thèse de Magistère, Université de Constantine, (2012)

- [26] **Bounb Karima**, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2015.
- [27] **F.Z.Choumane**. Elimination des métaux er lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses,these de doctorat, université AboubekrBelkaidTelemcen,Algerie,(2015).
- [28] **A.J MOULSON, J.M HERBERT**electro ceramics, new York: Chapman and hall press, p 227(1990).
- [29] **G.H. HAERTLING**, ferroelectric ceramics history and technology, j. AmCeram.soc, vol82 NO.4 p 797-818 (1999).
- [30] **D.Benzebeiri**, Thèse de Magister, Université Mentouri de constantine ,(2012).
- [31] **Berlincour, D.** Piezoeltricceramiccompositionaldevelopment. J. Acoust. Soc.Am, 1992, Vol.91, n°5, p 3034-3040.
- [32] **A. Susana, G. Ariel et S. Mauricio**, Etude de l'effet piézoélectrique, Olympiades de physique France, (2013).
- [33] **A. Chérif 1, S. Boumous2, S. Belkhiat3**.Modélisation par élément finis des effets piézoélectriques du PZT en couche mince par la méthode de la poutre vibrante,<sup>1</sup> Département d'Electrotechnique Université Ferhat ABBAS de Sétif, 19000, Sétif, Algérie .
- [34] **AMARA Chahrazed**, Effet de la température de frittage sur les propriétés structural d'une céramique industrielle, Master, Université Mohamed Khider – Biskra, (2015).

## ***CHAPITRE II***

***Techniques expérimentales de synthèse et de  
caractérisation***

## **II.1- Introduction**

Les mesures des propriétés piézoélectriques des matériaux céramiques de type PZT demandent une préparation spéciale qui permet d'obtenir des échantillons denses, homogènes, dépourvus de cassures et présentant des faces bien lisses. Les différents procédés de fabrication de ces céramiques peuvent être classés en deux catégories :

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

## **II.2.Choix de la méthode**

Pour la synthèse de notre céramique typique, nous avons opté pour la méthode par voie solide « dite méthode classique » qui est la plus utilisée au laboratoire et à l'industrie car elle est facile à mettre en œuvre et nécessite relativement peu de matériels [2,3].

## **II-3. Méthode céramique**

La méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides pour les faire réagir et former le produit désiré. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire. La simple méthode céramique présente plusieurs inconvénients :

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

Afin d'éviter ces inconvénients et synthétiser un produit avec la composition désirée, il est donc important que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des particules et qu'ils soient très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximum est réduire la distance de diffusion des réactifs, souvent le mélange réactionnel est prélevé après une calcination préliminaire et rebroyé à nouveau pour renouveler les surfaces en contact et ainsi accélérer la réaction [4].

## **II.4. Procédure expérimentale**

### **II.4.1. Produits de départ**

Les oxydes de base sont des poudres commerciales, dont les puretés données par les fournisseurs sont rassemblés dans le tableau II.1 :

**Tableau II.1** : Nature et pureté des produits utilisés.

		<b>Masse molaire (g/mole)</b>	<b>Degré de pureté (%)</b>
<b>Produits de base</b>	<b>PbO</b>	<b>223,2000</b>	<b>99,0000</b>
	<b>ZrO<sub>2</sub></b>	<b>123,2220</b>	<b>99,0000</b>
	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>79,8780</b>	<b>99,0000</b>
<b>Les dopants</b>	<b>CaCO<sub>3</sub></b>	<b>100,0698</b>	<b>99,0000</b>
	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>151,9904</b>	<b>99,0000</b>
	<b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>277,6400</b>	<b>99,0000</b>

#### **II.4.1.a) Oxyde de Plomb PbO**

L'oxyde de Plomb est un solide jaune avec une structure orthorhombique ( $a = 5.489\text{Å}$ ,  $b = 4.755\text{Å}$ ,  $c = 5.891\text{Å}$ ) portant alors le nom massicot ou sous forme d'un solide rouge (Litharge) de structure quadratique ( $a = 3.9729\text{Å}$ ,  $c = 5.0192\text{Å}$ ) et qui présente un point de fusion à  $880^{\circ}\text{C}$ . Il y a une transition de l'Oxyde rouge au jaune à  $587^{\circ}\text{C}$  [5, 6].

#### **II.4.1.b) Dioxyde de Titane TiO<sub>2</sub>**

C'est une poudre amorphe et blanche à froid. Il possède une température de fusion de  $2000^{\circ}\text{C}$ . Le rutile TiO<sub>2</sub> est de structure quadratique et de paramètre  $a = 4.59\text{Å}$  etc =  $2.96\text{Å}$  [5].

#### **II.4.1.c) Oxyde de Zirconium ZrO<sub>2</sub>**

L'oxyde de Zirconium est de couleur blanche [5]. Il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion, une conductivité thermique basse et un coefficient de frottement bas [7].

La structure est de type fluorine. La maille est monoclinique de paramètres  $a = 5.14\text{Å}$ ,  $b = 5.20\text{Å}$  et  $c = 5.21\text{Å}$ ,  $\beta = 80.45^{\circ}$ . Sa température de fusion est de  $2700^{\circ}\text{C}$  [8]

#### **II.4.1.d) Oxyde d'indium $\text{In}_2\text{O}_3$**

L'oxyde d'indium  $\text{In}_2\text{O}_3$  est un solide cristallin de couleur blanche et son point de fusion est de  $1913^\circ\text{C}$ . La densité de cet oxyde est de l'ordre  $7.12 \text{ g/cm}^3$ .

#### **II.4.1.e) l'oxyde Chromique $\text{Cr}_2\text{O}_3$**

L'oxyde chromique se présente sous forme des cristaux verts, possèdent un point de fusion situé à  $2140^\circ\text{C}$ . Sa structure peut être décrite comme un arrangement hexagonal compact d'atome d'oxygène avec deux tiers des sites octaédriques occupés par des atomes de Chrome.

#### **II.4.1.f) Carbonate de calcium $\text{CaCO}_3$**

Les carbonate de calcium est de couleur blanche. La maille est orthorhombique de paramètres  $a=4,96062(\text{ \AA})$ ,  $b=7,97006(\text{ \AA})$  et  $c=5,74181(\text{ \AA})$ , possèdent un point de fusion situé à  $825^\circ\text{C}$  [9].

## **II.5 Elaboration**

### **II.5-1 Préparation de la céramique**

La fabrication des céramiques se fait en plusieurs étapes comme en peut voir sur la **figure II. 1**.

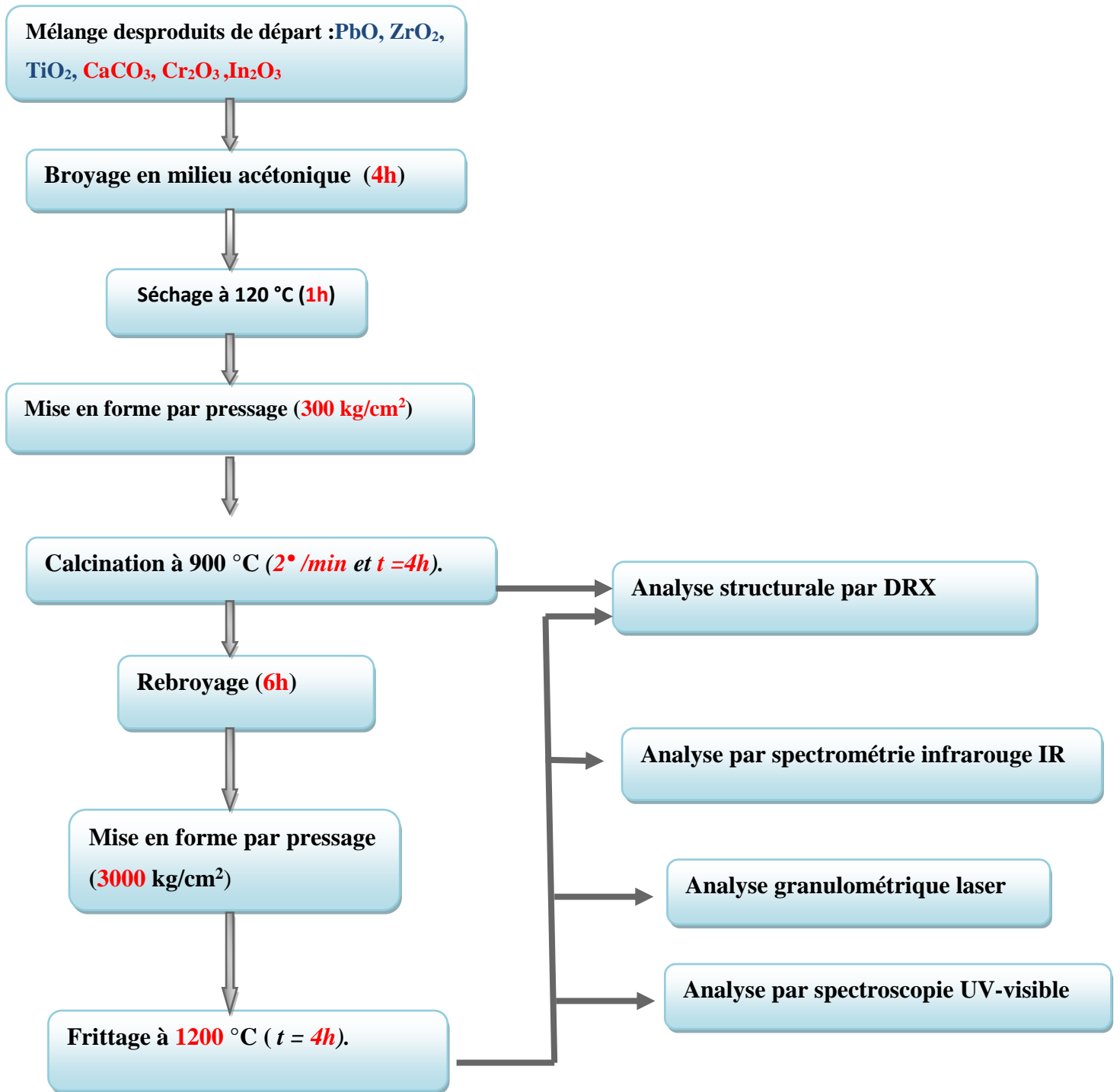


Figure II.1 : Les principales étapes de synthèse des céramiques (PCZT-PCI).

### **II.5.2. Préparation des poudres**

Les poudres ont été élaborées par voie solide. Ce procédé présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et peu coûteux. Il consiste à faire réagir, à haute température, un mélange d'oxyde des éléments du matériau à élaborer. Cette technique se fait en trois étapes principales :

#### **❖ Le mélange**

Le mélange des oxydes appelés aussi précurseurs est broyé en milieu acétonique dans un mortier pendant quatre heures de temps (**Figure II .2**). Cette opération a pour but de favoriser l'homogénéité du mélange pour obtenir une poudre de granulométrie la plus fine possible. Le choix de l'acétone est basé sur son point d'évaporation basse, ce qui facilite le séchage, et assure qu'il ne réagit pas avec aucun produit du mélange.

Cette poudre est ensuite placée dans une étuve à **120°C** durant **1 h** afin d'éliminer l'acétone (**Figure II .3**).



*Figure II.2 : Mélange et broyage des échantillons pendant 4h dans un mortier.*



*Figure II.3 : Etuve.*

Pour faciliter les réactions à l'état solide, cette poudre est compactée sous forme des pastilles de masse de **3g** à l'aide d'une presse manuelle à une pression de **300Kg /cm<sup>2</sup>** avec un moule qui donne la forme cylindrique aux pastilles de diamètre fixe (**13 mm**)(**Figure II.4**).



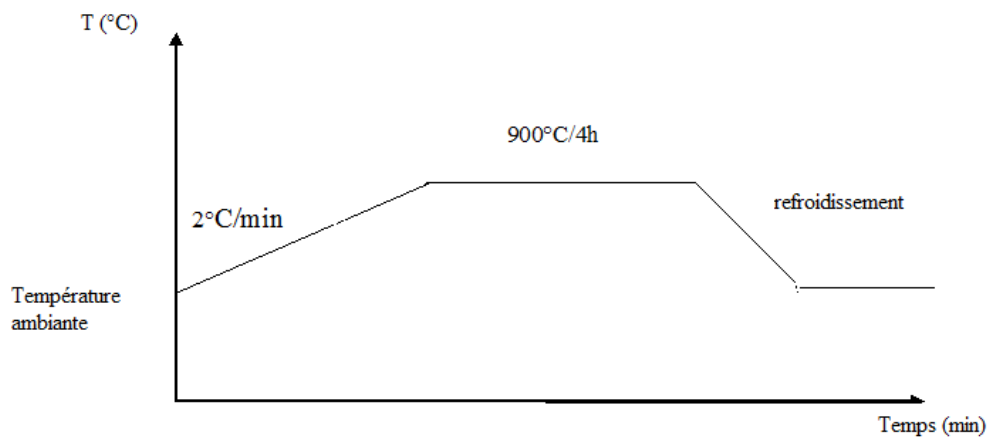


*Figure II.4 : Outil de Compactage*

❖ **Calcination**

C'est l'opération la plus délicate dans la méthode de préparation à voie solide. Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudre en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, ce matériau étant l'élément constitutif principal ou unique de la future céramique. Dans ce but, les échantillons, placés dans des creusets en alumine, sont soumis à un cycle thermique au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée.

Le traitement thermique appelé aussi calcination est réalisé vers 900°C pendant quatre heures dans un four programmable (*Nabertherm-D 2804-Lilienthal/Bremen*) avec une vitesse de chauffage de 2°C/min.



*Figure II.5 : Cycle thermique de calcination.*

❖ **Rebroyage**

Le but de ce deuxième broyage est de séparer les agglomérats, homogénéiser la poudre qui n'a généralement pas réagi uniformément lors de la calcination, 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. [10,11].



*Figure II.6 : Rebroyage après la calcination.*

### **II.5.3. Mise en forme**

On ajoute à la poudre élaborée, par voie solide, des gouttes de polyvinyle pour faciliter le compactage de la poudre et pour avoir une bonne distribution des grains (augmenter la densité et la surface de contact des grains).



*Figure II.7 : l'ajout des gouttes de polyvinyle*

La mise en forme des échantillons est faite sous pression uni axiale de la poudre de **1,2g**de poids à **3000Kg/cm<sup>2</sup>**pour former des pastilles de **13 mm** de diamètre et d'environ **1.5 mm** d'épaisseur.



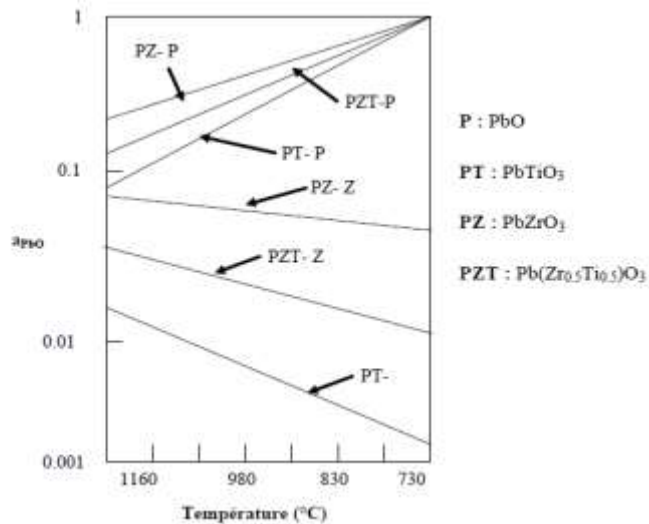
*Figure II.8 : compactage de la poudre forme cylindrique*

#### **II.5.4 .Frittage des échantillons compactés**

Le frittage est défini comme étant la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants [12]. Le frittage des échantillons est une opération délicate. Elle dépend essentiellement du profil thermique (vitesse de montée et palier) et de l'atmosphère de frittage. Ces deux paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau [13].

Lors de frittage de la céramique PZT, le problème majeur est la volatilité de l'oxyde de Plomb PbO. Il doit être effectué sous atmosphère relativement riche en PbO pour minimiser leur volatilisation qui rend le matériau non stoechiométrique. L'atmosphère de PbO dans l'enceinte de frittage est établie en introduisant une pastille d'oxyde mixte ( $\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ , PbO ou PZT) dont la masse dépend de la taille du brut.

On préfère utiliser une poudre de  $\text{PbZrO}_3$  car son activité en PbO est plus grande que celle du  $\text{PbTiO}_3$  et du PZT (**Figure. II.9**).



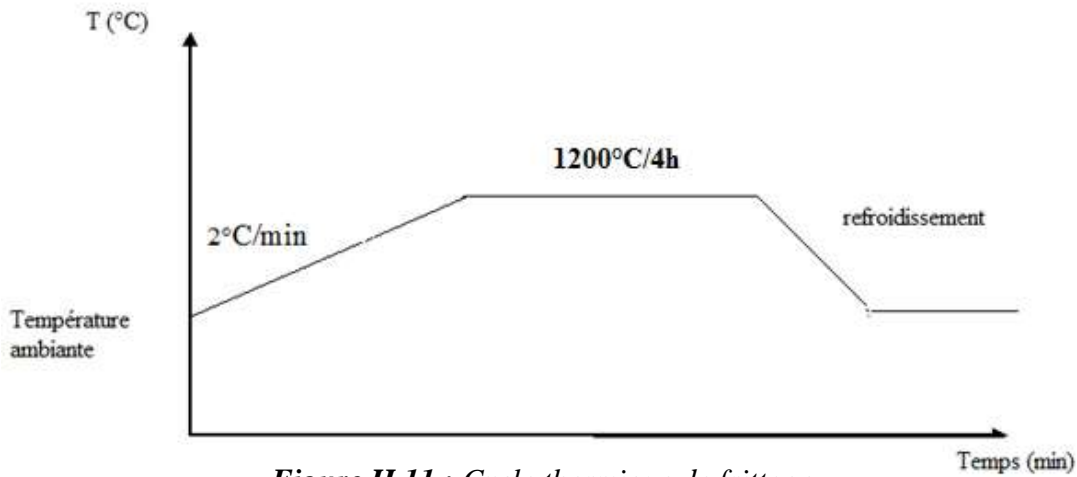
**Figure II. 9:** Evolution de l'activité de PbO en fonction de la température pour différents mélanges

Les échantillons à fritter sont placés dans un creuset fermé par un couvercle en alumine. Une petite tranche de  $\text{PbZrO}_3$  est introduite à l'intérieur de creuset qui contient la poudre d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . On isole la tranche de  $\text{PbZrO}_3$  de la pastille à fritter pour éviter la diffusion des ions titane du PZT vers  $\text{PbZrO}_3$ . La poudre de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui entoure les échantillons à frittés sert également un rôle tampon thermique pendant le refroidissement naturel du four. Après l'étape de frittage, nous avons pris uniquement les échantillons dont les pertes ou les gains en poids ne dépassent pas les 2%. (**Figure II. 10**).



**Figure II. 10 :** Dispositif de frittage.

Le frittage des échantillons est réalisé suivant le cycle thermique de la **Figure II.11**. La température de frittage choisie est de :  $1200^\circ\text{C}$ , avec une vitesse de chauffage  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , pendant quatre heures[17].



## II.6- Caractérisation morphologique des céramiques

### II.6-1 La densité (d) (la masse volumique):

Les propriétés physiques d'une céramique sont liées à sa densité. Cette dernière dépend fortement de la température de frittage, plus le matériau est dense plus ces propriétés sont meilleures. La densité expérimentales des échantillons frittés est calculée en mesurant l'épaisseur et le diamètre des pastilles à l'aide d'un pied à coulisse électronique (Figure I.12 ).



Figure I.12 : pied à coulisse électronique

La densité expérimentale est calculée par la réaction suivante :

$$d_{exp} = \frac{m_p}{\pi \left(\frac{\phi}{2}\right)^2 e} \quad (g/cm^3) \dots \dots \dots \text{eq(II.1)}$$

Où :

m : Masse de l'échantillon (g).

Ø : Diamètre de l'échantillon (cm).

e : Epaisseur de l'échantillon (cm).

La densité théorique est obtenue à partir des résultats de la diffraction des rayons X fournissant les paramètres de maille, alors elle est calculée par la relation suivante :

$$d_{\text{théo}} = \frac{MZ}{VN} \dots \dots \dots \text{eq( II.2)}$$

Avec : M : masse molaire de l'échantillon.

Z : nombre d'unités formulaires par maille.

N : nombre d'Avogadro.

V : volume de la maille.

### **II.6-2- Porosité (P) :**

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

La porosité est exprimée par la relation :

$$P = 1 - \frac{d_{\text{exp}}}{d_{\text{théo}}} \dots \dots \dots \text{eq(II.3)}$$

Où :

$d_{\text{exp}}$  : Densité calculée à l'aide d'un palmer électronique (g/cm<sup>3</sup>).

$d_{\text{théo}}$  : Densité théorique (g/cm<sup>3</sup>).

### **II.7. Caractérisations structurales par DRX**

L'analyse par diffraction des rayons **X (DRX)** sur poudre est une méthode commode pour identifier, différencier les diverses phases d'un mélange et déterminer leur domaine d'existence. La préparation de l'échantillon semble être un des paramètres essentiels à l'obtention de résultats reproductibles et de bonnes qualités, car les quatre informations principales obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par l'échantillon [18.19.20].

- La position des raies.
- L'intensité des raies.
- La forme des raies.
- Le fond continu.

**Principe d'obtention des spectres**

La poudre, constituée d'une infinité de grains (cristallites), est bombardée par un faisceau de rayon X monochromatique de longueur d'onde connue produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (*fentes Sollers*) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est placé sur un porte échantillon qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires (*hkl*). Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans donnant lieu à la diffraction, c'est à dire pour lesquels la relation de **BRAGG** est vérifiée.

$$d_{hkl} = (n \lambda / 2 \sin \theta) \dots \dots \dots \text{eq(II.4)}$$

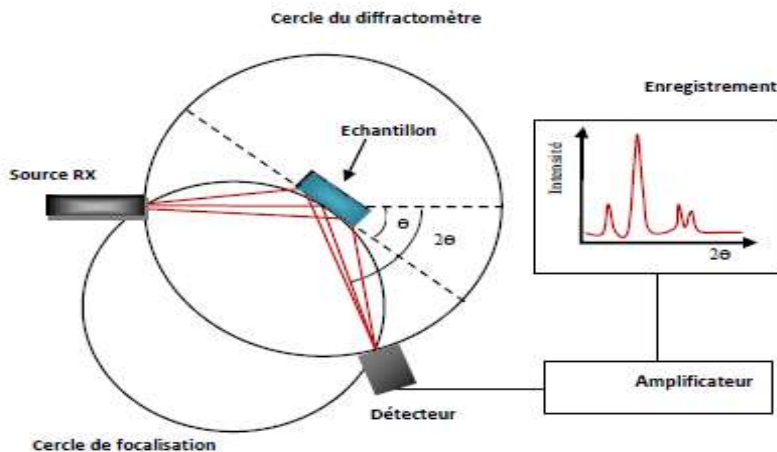
$\lambda$ : longueur d'onde du faisceau incident.

$n$ : nombre entier.

$\theta$ : angle de diffraction.

$d_{hkl}$ : distance entre les plans inter réticulaire (*hkl*) du réseau cristallin.

Un détecteur mesure l'intensité du rayonnement (X) diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence( $\theta$ ), l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc ( $2\theta$ ). Un diaphragme à couteau permet d'éliminer l'effet parasite du faisceau incident dans les petits angles ( $2\theta < 10^\circ$ ).Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme  $I = f(2\theta)$ , (**Figure II .13**)[18].



**Figure. II. 13** :Principe du diffractomètre à poudre

## **II.8. Analyse granulométrique**

La granulométrie permet d'apprécier de façon quantitative la répartition granulométrique des poudres. La technique de mesure est basée sur différents types d'interactions entre les particules et le rayonnement Laser. L'appareil utilisé est une granulométrie à diffusion Laser Malvern-Mastersizer 2000-Hydro 2000 G. Cet appareil permet de mesurer les tailles des particules dans la plage **0,02 à 2000 $\mu\text{m}$** . Les mesures sont effectuées en milieu aqueux (eau additionnée d'hexamétaphosphate de sodium (dispersant) après dés agglomération des poudres par ultrasons pendant **15 minutes (Figure II .14)**.



*Figure II. 14:Granulométrie laser Malvern Mastersizer 2000/3000.*

## **II.9. Analyse par Spectrométrie infrarouge (IR)**

Le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques, la comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient. La région infrarouge se divise en trois parties : le proche IR ( $15600- 4000\text{cm}^{-1}$ ), le moyen ( $4000- 400\text{cm}^{-1}$ ) et l'IR lointain ( $400- 40\text{cm}^{-1}$ ). Chacune de ses trois parties nécessite l'usage de sources, systèmes de détection et diviseurs de faisceaux spécifiques. Le domaine infrarouge entre  $4000$  et  $400\text{cm}^{-1}$  correspond au domaine de vibration de molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Alors pour un



matériau de composition chimique et de structure donné va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier ce matériau.

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre à transformée de fourrier (FTIR) de marque Shimadzu FTIR-8400 PC qui est installé au laboratoire de chimie à l'université de Biskra **Figure II.15** [19,20].



*Figure II.15: Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu 8400S*

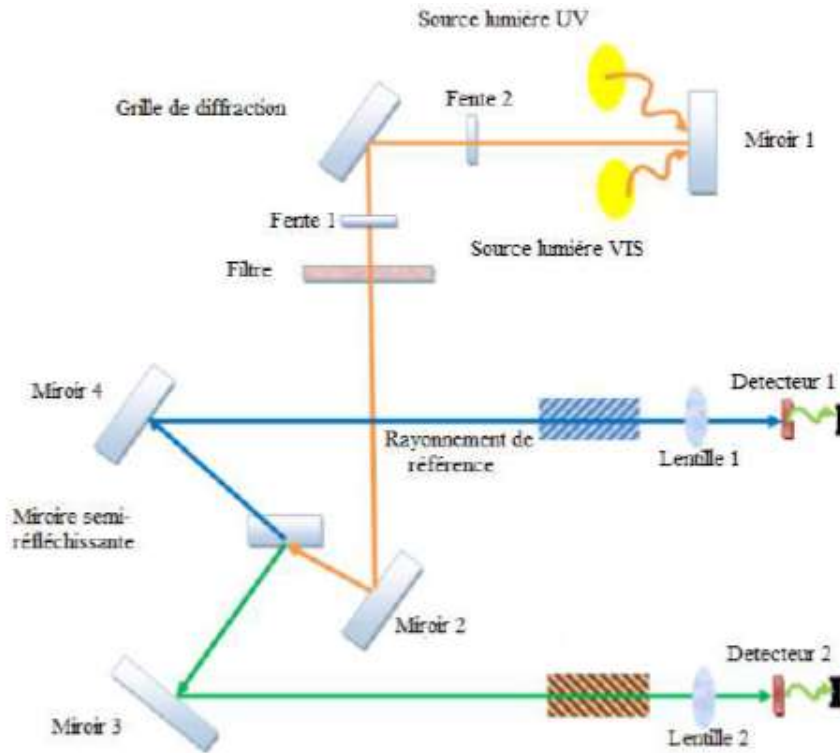
## **II.10 : Spectroscopie d'absorption UV-Visible**

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde **Figure II.16**.



*Figure II.16 : Spectromètre UV- visible*

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la **figure II.17**, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible (200 - 800nm). En exploitant ces courbes, il est possible de calculer le coefficient d'absorption et la largeur de la bande interdite[21].



**Figure II.17** :Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-Visible.

**II.10.1. Coefficient d'absorption :**

Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance en pourcentage (%) en fonction de la longueur d'onde (nm).

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la pastille (x), on peut déterminer le coefficient d'absorption( $\alpha$ ) en fonction de la longueur d'onde par la loi de Beer-Lambert[22] :

$$T = e^{-\alpha x} \dots\dots\dots \text{eq(II.5)}$$

Si on exprime la transmittance T, en (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par :

$$\alpha = \frac{1}{x} \text{Ln} \frac{100}{T(\%)} \dots\dots\dots \text{eq(II.6)}$$

x : épaisseur de l'échantillon (cm).

T : transmission mesurée.

Connaissant l'épaisseur de la pastille x, il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance.

**II.10.2. Détermination de la largeur de la bande interdite (Eg)**

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct, le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) s'exprime en fonction du gap (Eg) selon l'équation suivante : [23,24]

$$(\alpha h\nu) = A[h\nu - E_g]^{1/2} \dots\dots\dots \text{eq(II.7)}$$

A : constante.

Eg [eV] : gap optique.

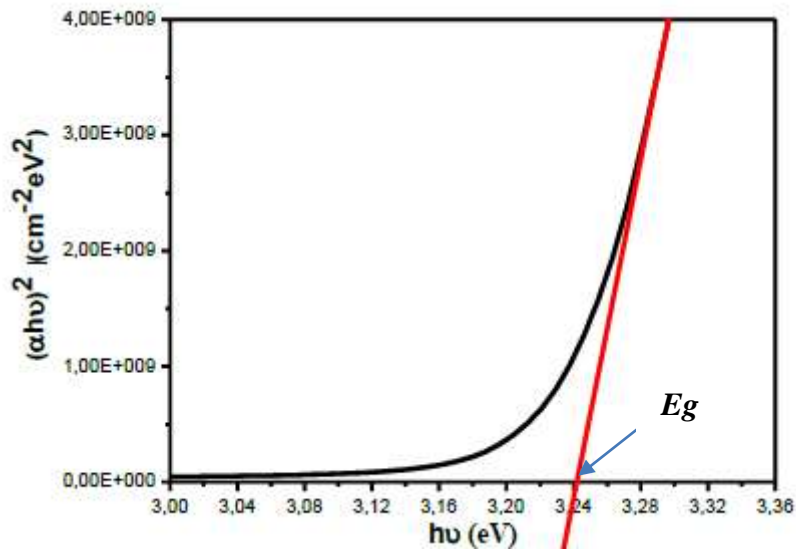
hν [eV] : l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon

$$(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu) \dots\dots\dots \text{eq(II.8)}$$

$$\text{et } E = h\nu : h\nu(eV) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1241.25}{\lambda(nm)} \dots\dots\dots \text{eq(II.9)}$$

et que l'on prolonge la partie linéaire de  $\alpha^2$  jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $\alpha^2 = 0$ ), on obtient la valeur de Eg (Figure.II.18). [25].



**Figure II.18 :** Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de hν.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **A.Meklid**, Etude de la transition de phase de la solution solide de céramique piézoélectrique dans le système ternaire  $(0,80-x)\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-0,20\text{PbZrO}_3$ , these de doctorat, université de Ourgla, Algérie. (2011).
- [2] **WESTTON T.B., WEBSTER A.H., NAMARA V.M.Mc**, Variation in properties with composition in lead zirconate et Titanate ceramics, Canada. Ceram. Soc. J., Vol. 36, pp. 15-20, (1967).
- [3] **BENGUIGUI L.**, thermodynamic theory of the morphotropic phase transition tetragonal-rhomboedral in the perovskite ferroelectrics, Solid State Comm, Vol.11, pp.825-28, (1972).
- [4] **R. Makhloufi**, Thèse de Magister, Université de Biskra, (2000).
- [5] **C. DUVAL**, Technique de l'ingénieur A(1982),2190.
- [6] **P. A. COX**, the electronic structure and chemistry of solids, Oxford University Press, Oxford, (1987) 185 - 193.
- [7] **S. KALPAKJIAN and S. R. SCHMID**, Manufacturing processes for engineering Materials fourth edition, Prentice Hall, (2003).
- [8] **[8] R. B. HESLOP and K. JONES**, Inorganic chemistry: a guide to advanced study, Amsterdam-Oxford-New York, (1976).
- [9] **LIHASSAN**, THE ORTHORHOMBIC STRUCTURE OF  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{PbCO}_3$  AND  $\text{BaCO}_3$ : LINEAR STRUCTURAL TRENDS, Department of Geoscience, University of Calgary, Calgary, Alberta T2N 1N4, Canada, Vol. 47, pp. 1245-1255 (2009)
- [10] **M. ABBA**, Synthèse, caractérisation et étude des propriétés piézo-électriques des céramiques de type PZT, Thèse de Doctorat (2013).
- [11] **P. AIR GUT ET L. BENGUIGUI**. Solide state Commun.15 (1974)1077.
- [12] **G. CIZERON**, le frottage sous son aspect physic-chimique, l'industrie céramique, P 47-154. (1997).
- [13] **L. E. DEPERO, L. SANGALETTI, AND F. PARMIGIANI**, material research Society, P 453-461, (1997).
- [14] **M. LEJEUNE, J6P. BOILOT**, Am.Ceram. Soc. Bull, P 679-682, (1986).
- [15] **S-L. SWARTZ, T-R. SHROUT, W-A. SCHULZE. ET al**, J.Am. ceram.

- SocP311-315, (1984).
- [16] **H-C. WANG, W-A. SCHULZE**, J. Am. Ceram. Soc, P 825-832, (1990).
- [17] **H. Lidjici**, Étude, élaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques, thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine, Algérie (2011).
- [18] **H.Menasra**, Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans les systèmes ternaires :  $\text{Pb}_{0.95}(\text{La}_{1-z}\text{Biz})_{0.05}[(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})_{0.95}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}] \text{O}_3$ , Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie (2015).
- [19] **R.Ouahes**, Eléments de Radiocristallographie (1984)
- [20] **G. Berti, R. Deihez, S. Norval, B. Perplinski, E. Tolle, J. Verollet**, standardisation of X-ray Powder diffraction méthodes mter. From, Vol 443-444, (2004).
- [21] **Spectronic, T(2012).Basic UV-Vis Theory, Concepts and Applications.** ThermoSpectronic, 1-28.
- [22] **Charles S.Wiliams and Orvillea**. Becklund 'A short course for Engineers and Scientists', John Wiley et sons (1972).
- [23] **T. Güngör**, Journal of Research in physics 27 (1998) 9 – 14.
- [24] **G.D. Cody**, J. of. Non-cryst. Solids 141 (1992) 3-15.
- [25] **A. Hafdallah**, « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique », Thèse de Magister, Université de Constantine(2007).

## ***CHAPITRE III***

***Etude structurale d'un composé de type  
PCZT-PCI en fonction du taux de dopage.***

### III.1. Introduction

Les propriétés des céramique de type PZT sont généralement améliorées par l'ajout d'un ou plusieurs cations qui vont se substituer au  $Pb^{2+}$  en site A et/ou couple ( $Zr^{4+}/Ti^{4+}$ ) en site B de la structure pérovskite [1,2]. Les additifs peuvent être isovalents ou aliovalents et le déséquilibre de charge reconstitué en produisant des cavités (lacunes) dans les sites cationiques ou anioniques. Ainsi que l'utilisation de différents dopants a beaucoup développé l'étendue des applications des pérovskites[3].

Ces dopants sont responsables de la diminution et/ou augmentation de certains propriétés physiques dans les céramiques. Ces propriétés vont dépendre aussi de leur microstructure, c'est à dire de la morphologie, la nature des phases en présence et la structure cristallographique des cristaux.

Par ailleurs, le PZT modifié dans le site A et B par certaines additives ( $Ca^{+2}, Cr^{+3}, In^{+3},$ ) est choisi comme matériau modèle pour présenter le comportement morphologique et structurale lors de variation du taux de dopage en Calcium.

### III.2 Compositions choisies pour l'étude

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

$Pb_{1-x}Ca_x [Zr_{0,50}Ti_{0,45}(Cr_{2/3}In_{2/3})_{0,05}]O_3$  avec  $x = 2,4,6$  et 8% abrégée dans le texte comme suit PCZT-PCI.

Le **tableau III.1** présente les différentes compositions choisies pour cette étude ainsi que leurs masses molaires. Toutes les conditions de stabilité de la structure pérovskite sont vérifiées.

**Tableau III.1** : Compositions choisies pour cette étude avec leurs masses molaires .

Composition	X	Matrice	Masse molaire
1	2%	$Pb_{0,98}Ca_{0,02}[Zr_{0,50}Ti_{0,45}(Cr_{2/3}In_{2/3})_{0,05}]O_3$	324.5706
2	4%	$Pb_{0,96}Ca_{0,04}[Zr_{0,50}Ti_{0,45}(Cr_{2/3}In_{2/3})_{0,05}]O_3$	321.1228
3	6%	$Pb_{0,94}Ca_{0,06}[Zr_{0,50}Ti_{0,45}(Cr_{2/3}In_{2/3})_{0,05}]O_3$	317.8866
4	8%	$Pb_{0,92}Ca_{0,08}[Zr_{0,50}Ti_{0,45}(Cr_{2/3}In_{2/3})_{0,05}]O_3$	314.5446

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

#### III.3.1. Condition d'électroneutralité

Le **tableau III.2** représente les résultats de la condition d'électroneutralité de chaque échantillon de PCZT-PCI étudié.

**Tableau III.2** : Les conditions d'électroneutralité

	<b>X</b>	$\sum_{i=1}^k X_{A_i} n_{A_i} + \sum_{j=1}^l X_{B_j} n_{B_j}$
<b>Composition N°1</b>	0.02	6
<b>Composition N°2</b>	0.04	6
<b>Composition N°3</b>	0.06	6
<b>Composition N°4</b>	0.08	6

On observe que la somme de nombre de valence pour la partie AB de la structure pérovskite est six pour toutes les compositions. Les valeurs de ce tableau sa confirme bien comme il faut la stabilité de critère de la condition d'électro neutralité de la structure pérovskite des compositions étudiés.

#### III.3.2. Condition Stoechiométrique

Le **tableau III.3** représente les résultats de la condition stoechiométrique de chaque composition de PCZT-PCI étudié.

**Tableau III.3** : La condition stœchiométrique

	<b>X</b>	$\sum_{i=1}^k X_{A_i}$	$\sum_{j=1}^l X_{B_j}$
<b>Composition N°1</b>	0.02	1	1
<b>Composition N°2</b>	0.04	1	1
<b>Composition N°3</b>	0.06	1	1
<b>Composition N°4</b>	0.08	1	1

La somme des fractions  $\sum_{i=1}^k X_{A_i}$  et  $\sum_{j=1}^l X_{B_j}$

est égale à 1 pour l'ensemble des compositions, alors on dit que la condition stœchiométrique est vérifié.



### III.3.3. Condition géométrique

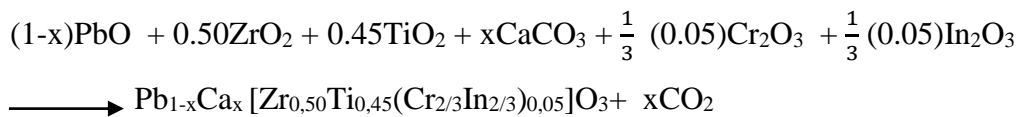
Le **tableau III.4** représente les résultats de la condition géométrique de chaque composition de PCZT-PCI étudié.

**Tableau III.4:** La condition géométrique

	X	Facteur de tolérance
Composition N°1	0.02	0.9804
Composition N°2	0.04	0.9771
Composition N°3	0.06	0.9738
Composition N°4	0.08	0.9704

D'après les valeurs du facteur de tolérance illustré dans le **tableau III.4** 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.

Après la vérification de toutes les conditions de stabilité de la structure on passe à la synthèse de nos compositions qui se fait selon la réaction suivante :



Le Calcul des masses nécessaires pour la préparation de 10g pour chaque matrice ce fait selon les relations suivantes :

$$m_{\text{PbO}} = (1-x) \times M_{\text{PbO}} \times \frac{10}{M_{\text{matrice}}} \times \frac{100}{\text{PbO}\%}$$

$$m_{\text{ZrO}_2} = 0.50 \times M_{\text{ZrO}_2} \times \frac{10}{M_{\text{matrice}}} \times \frac{100}{\text{ZrO}_2\%}$$

$$m_{\text{TiO}_2} = 0.45 \times M_{\text{TiO}_2} \times \frac{10}{M_{\text{matrice}}} \times \frac{100}{\text{TiO}_2\%}$$

$$m_{\text{CaCO}_3} = x \times M_{\text{CaCO}_3} \times \frac{10}{M_{\text{matrice}}} \times \frac{100}{\text{CaCO}_3\%}$$

$$m_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \frac{1}{3} (0.05) \times M_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \times \frac{10}{M_{\text{matrice}}} \times \frac{100}{\text{Cr}_2\text{O}_3\%}$$

$$m_{\text{In}_2\text{O}_3} = \frac{1}{3} (0.05) \times M_{\text{In}_2\text{O}_3} \times \frac{10}{M_{\text{matrice}}} \times \frac{100}{\text{In}_2\text{O}_3\%}$$

Le tableau III.5. Résume les masses nécessaires des oxydes pour les différentes compositions.

Tableau III.5. Les masses nécessaires des oxydes pour les différentes compositions

Matrice	X	m (PbO)	m (ZrO <sub>2</sub> )	m(TiO <sub>2</sub> )	m(CaCO <sub>3</sub> )	m(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	m (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
1	2%	6.8073	1.9173	1.1186	0.0622	0.0788	0.1439
2	4%	6.7377	1.9372	1.1302	0.1258	0.0796	0.1454
3	6%	6.6667	1.9576	1.1421	0.1908	0.0804	0.1470
4	8%	6.5942	1.9784	1.1543	0.2571	0.0813	0.1485

### III.4. Résultats et discussion

#### III.4.1. caractérisation par DRX des poudres PCZT-PCI calcinées

Au-dessous de la température de Curie la structure de la céramique de type PZT, se présente sous la forme de deux phases, l'une tétragonale (T) correspondant à la composition riche en PbTiO<sub>3</sub>, l'autre rhomboédrique (R) correspondant à la composition riche en PbZrO<sub>3</sub>. Dans la structure rhomboédrique (R), la raie (200) reste inchangée (*fig.III.1-a*). dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002). (*Figure III.1.b*) [4-5].

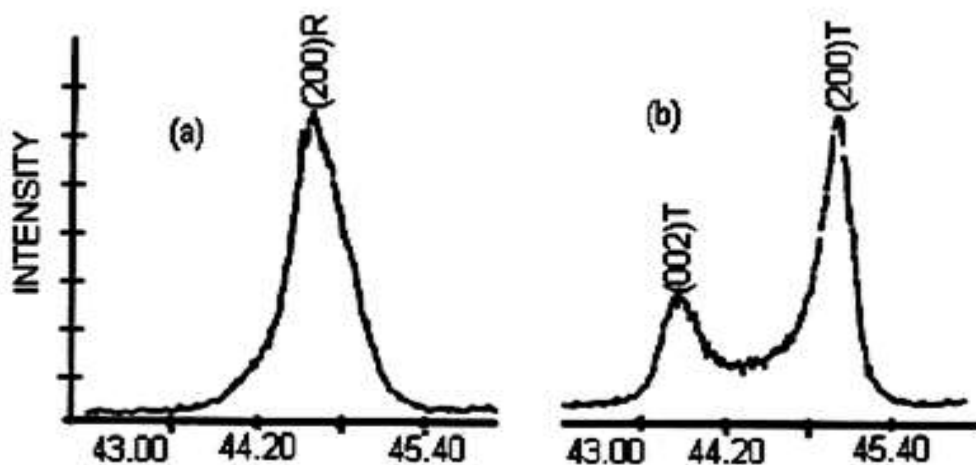


Figure III.1 : Diagramme de diffraction typique des phases : tétragonale (T) et rhomboédrique (R).

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

L'allure des raies diffractées par les échantillons ou coexistent les deux phases tétragonale et rhomboédrique (T+R) peut être représentée par trois types de diagramme de diffraction [6]. (fig.III.2-a,b,c).

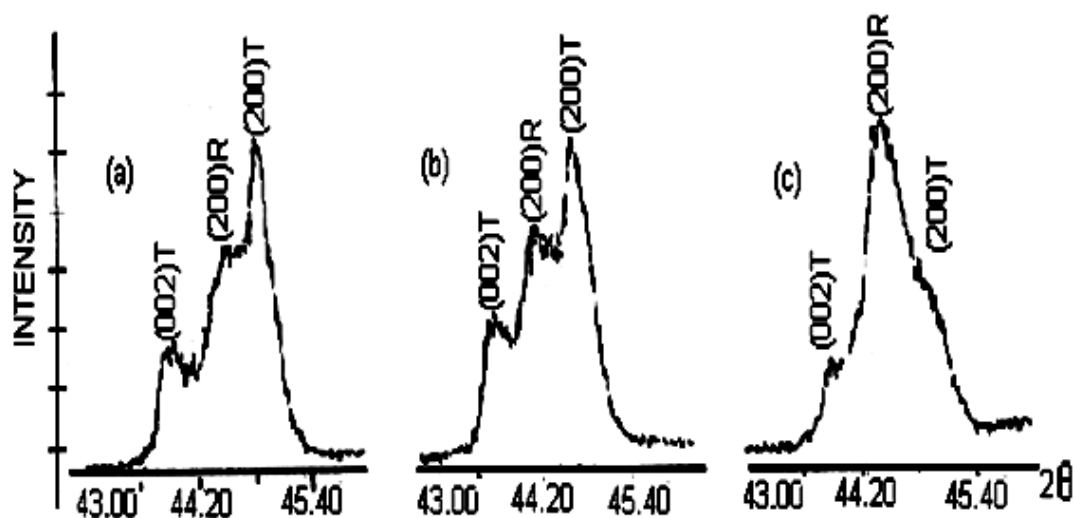


Figure. III. 2: Les différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R)

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.

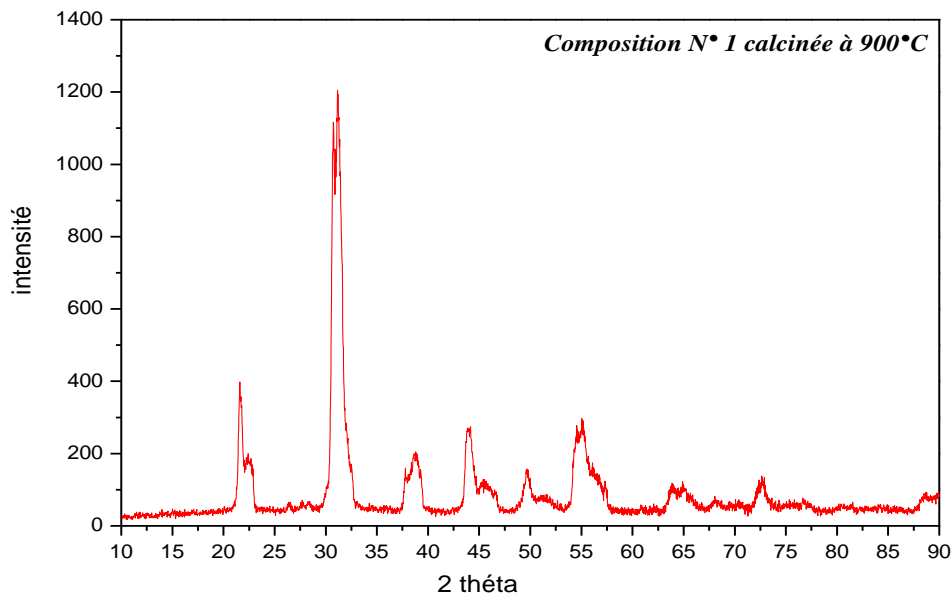
Le **tableau III. 6** ci-dessous résume les régions en  $2\theta$  les plus importantes de coexistence des phases R et T.

Tableau III. 6: Région de coexistence des phases Tétragonale –rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant.

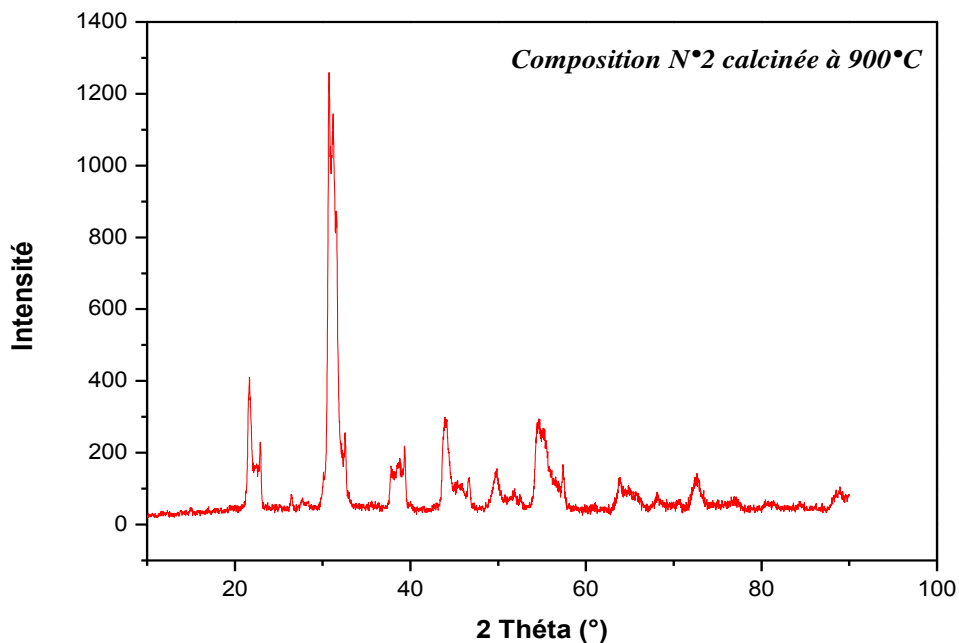
$2\theta$	(HKL) <sub>T</sub>	(HKL) <sub>R</sub>
21-23	(001) et (100)	(100)
30-33	(101) et (110)	(110) et (101)
37-40	(111)	(111) et (111)
43-47	(002) et (200)	(200)
53-56	(112) et (211)	(211), (211) et (211)

La structure pérovskite du PZT et ces dérivés, est la phase du matériau qui résulte du processus de calcination de la poudre initiale. Pour cela, Nous avons effectué notre analyse de diffraction en deux temps :

Dans un premier temps, et pour s'assurer de la formation totale de la phase PZT dopée, nous avons enregistré les diffractogrammes de la poudre de PCZT-PCI calcinée à 900°C. Les **figure III.3,4,5,6**, illustrent les diagrammes de diffraction des compositions 1, 2, 3, 4 calcinées à 900°C dans le domaine angulaire  $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ , qui semble être suffisant pour l'identification de la phase formée.



**Figure III.3** : Diagramme de DRX de la PCZT-PCI (2% en Calcium) calcinée à 900°C (2° /min et t = 4h).



**Figure III.4** : Diagramme de DRX de la PCZT-PCI (4% en Calcium) calcinée à 900°C (2° /min et t = 4h).

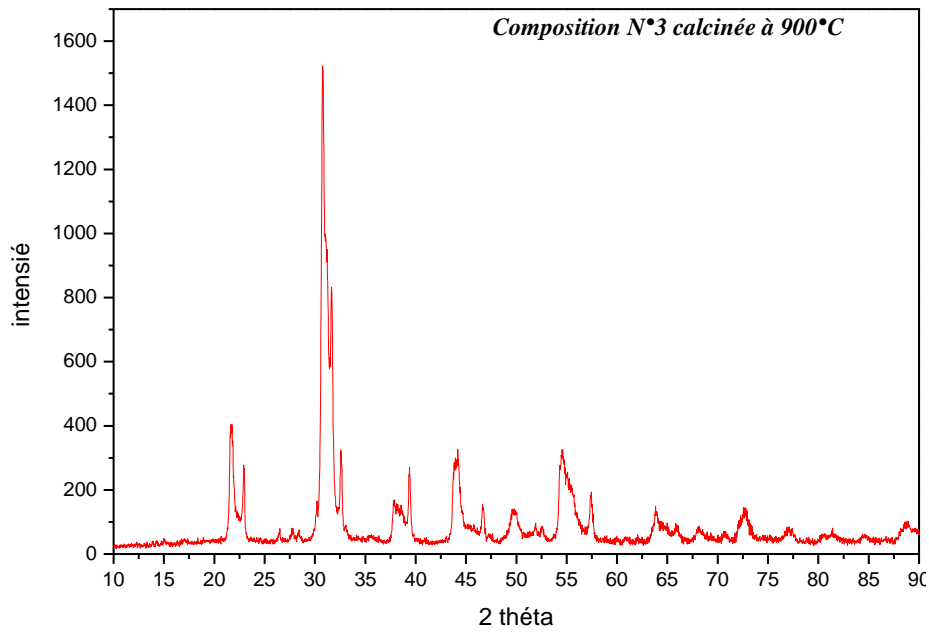


Figure III.5 : Diagramme de DRX de la PCZT-PCI (6% en Calcium) calcinée à 900°C (2° /min et t = 4h).

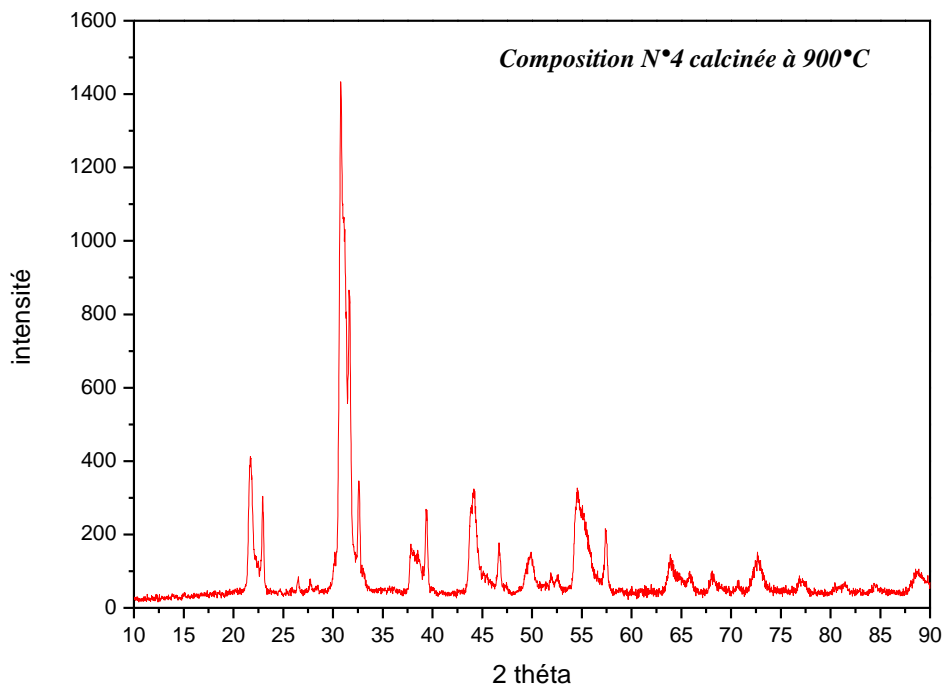


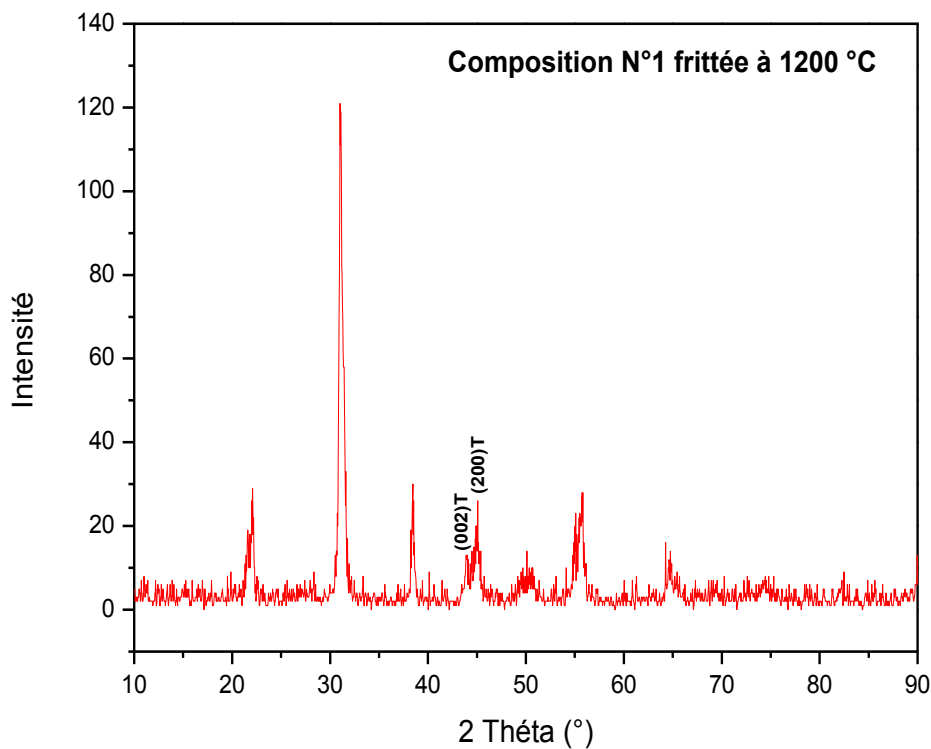
Figure III.6 : Diagramme de DRX de la PCZT-PCI (8% en Calcium) calcinée à 900°C (2° /min et t = 4h).

D'après ces diagrammes on remarque pour toutes les compositions l'existence d'une phase unique de type pérovskite qui est caractéristique de la phase PZT du fait de l'absence des pics caractéristiques des produits de bases [7].

Notons aussi pour les diagrammes des 4 compositions la présence de beaucoup de bruits de fonds et cela peut être dû à un temps d'enregistrement très court.

Dans un second temps, et pour voir l'influence du taux de dopage en Calcium sur la structure cristallographique on doit d'abord passer par l'étape de frittage qui sert à homogénéiser la solution solide obtenue et ainsi à stabiliser la structure cristallographique.

Les figures III.7, 8, 9 et 10 illustrent les différents diffractogrammes des échantillons frittés à 1200°C enregistrés dans le même domaine angulaire  $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ .



**Figure III.7 :** Diagramme de DRX de la PCZT-PCI (2% en Calcium) frittée à 1200°C ( $2^\circ / \text{min}$  et  $t = 4h$ ).

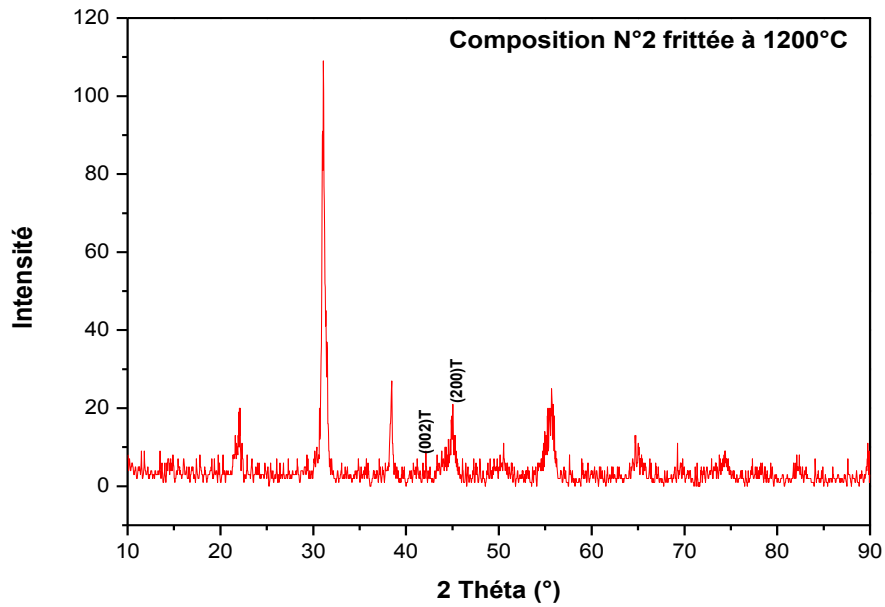


Figure III.8 : Diagramme de DRX de la PCZT-PCI (4% en Calcium) frittée à 1200°C (2° /min et t = 4h).

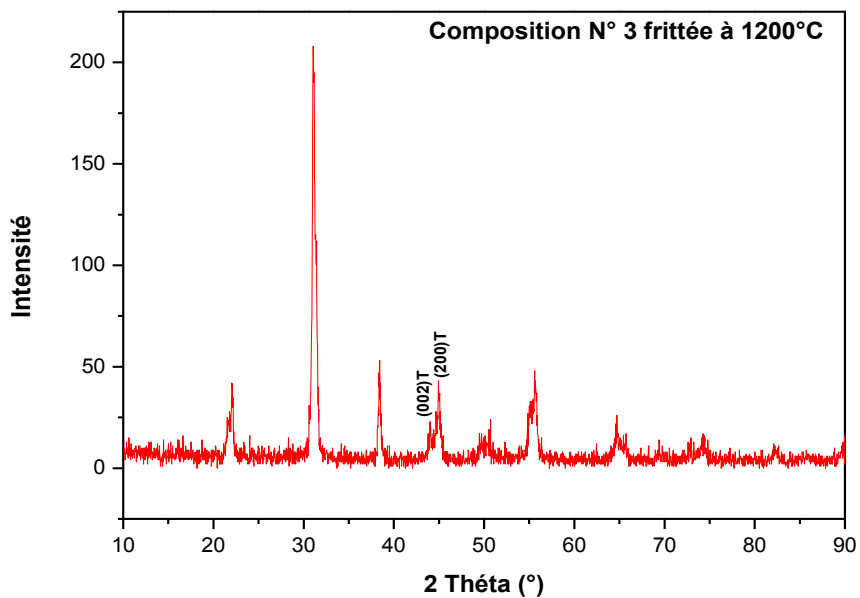


Figure III.9 : Diagramme de DRX de la PCZT-PCI (6% en Calcium) frittée à 1200°C (2° /min et t = 4h).

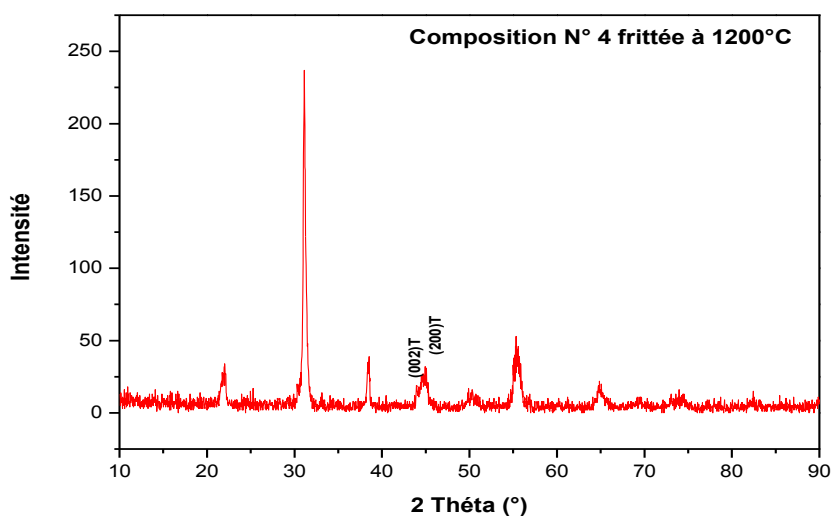


Figure III.10 : Diagramme de DRX de la PCZT-PCI (8% en Calcium) frittée à 1200°C (2° /min et t = 4h).

Les diffractogrammes montrent que les quatre compositions choisies pour cette étude ont la symétrie tétragonale. Ceci est montré par la présence simultanée d'un doublé de raies (200)  $\tau$  et (002)  $\tau$  dans le domaine angulaire [43°-47°].

L'indexation de la plupart des raies de ces compositions se fait sur la base des paramètres d'une maille tétragonale isotype de celle de PZT (00-050-0346) (Annexe).

#### III.4.2. Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition

Les paramètres de maille tétragonale ( $a=b \neq c$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90$ ) et le volume pour les différentes compositions PCZT-PCI en fonction du taux de dopage en calcium ont été affinés en utilisant logiciel celref.

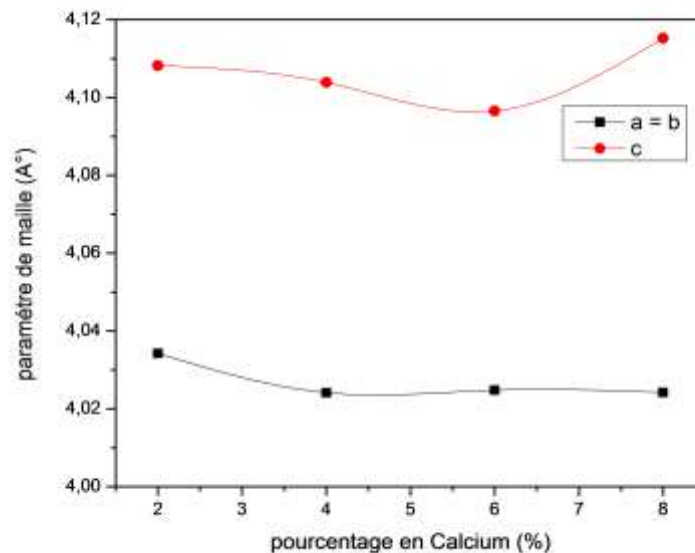
Les résultats de ces paramètres sont regroupés dans le tableau III.7 et schématisés sur la figure III.11.

Tableau III.7 : Les paramètres des mailles tétragonales et leurs volumes

X	Système tétragonale		
	a = b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
0.02	4.0342	4.1082	66.86
0.04	4.0241	4.1039	66.46
0.06	4.0248	4.0965	66.36
0.08	4.0242	4.1152	67.69

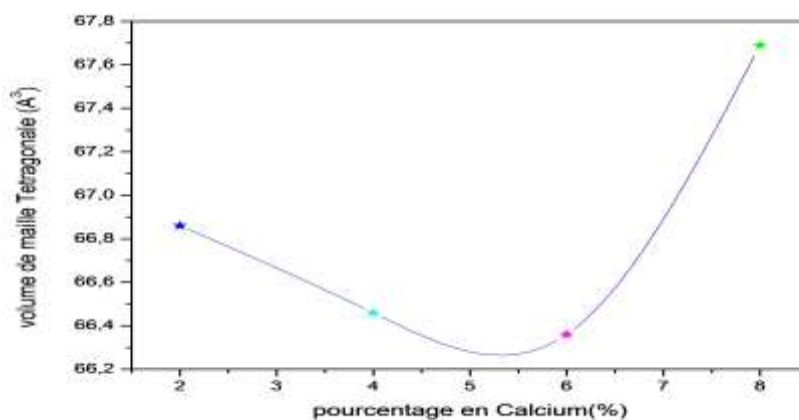


D'une manière générale, il y a une petite différence entre les valeurs des paramètres de mailles (a), (b) et (c) des quatre compositions. Pour le paramètre (a) la variation est aléatoire alors que pour le paramètre (c), il diminue jusqu'à atteindre une valeur minimal de l'ordre 4.0965 Å qui correspond à la composition N°3 puis augmente (**Figure III.11**).



**Figure III.11** : Evolution des paramètres de maille en fonction du taux de dopage en Calcium des compositions frittées à 1200°C.

La même évolution est remarquée pour le volume de maille tétragonale, c'est-à-dire une diminution jusqu'à atteindre la valeur 66.36 Å<sup>3</sup> pour la composition dopée avec 6 % en Calcium puis une augmentation jusqu'à la valeur 67.69 Å<sup>3</sup> pour la composition dopée avec 8 % en Calcium, cette évolution est représentée par la figure III.12.



**Figure III.12** : Evolution des volumes de maille en fonction du taux de dopage en Calcium des compositions frittées à 1200°C

### III.5. Etude morphologique des céramiques PCZT-PCI

#### III.5.1. Densité

Les résultats de la densité théorique, densité expérimentale et du taux de densifications des pastilles du système **PCZT-PCI** frittées à la température 1200°C sont rapportés dans le tableau III.8.

*Tableau III.8 : La densité théorique , densité expérimentale et taux de densification des échantillons PCZT-PCI frittées à 1200 °C.*

Température (°C)	Taux de Ca <sup>+2</sup> (X%)	Densité expérimentale (g/cm <sup>3</sup> )	Densité théorique (g/cm <sup>3</sup> )	Taux de densification (%)
1200°C	2%	7.070	8.059	87.7280
	4%	7.114	8.022	88.6811
	6%	7.280	7.953	91.5377
	8%	6.699	7.715	86.83

La Figure III.13 représente l'évolution de la densité expérimentale des différents échantillons de **PCZT-PCI** frittés à 1200 °C en fonction du taux de Ca<sup>+2</sup>. On remarque sur cette figure que la composition dopée par 6% de *Calcium* à une valeur maximale de densité, pour cette composition et à cette température la densité est 7.280 g/cm<sup>3</sup> (91.5377 % de la densité théorique).

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

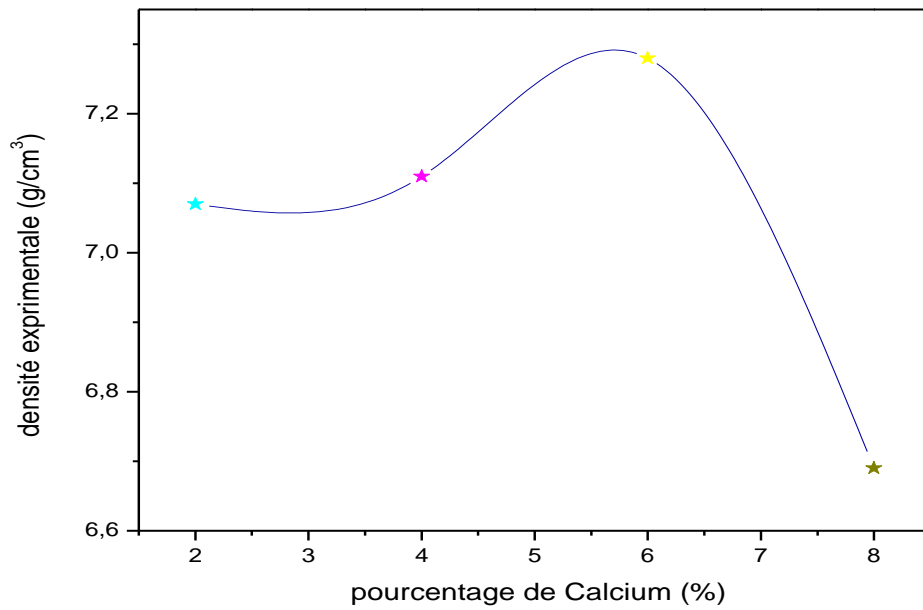


Figure III.13 : Evolution de la densité expérimentale en fonction du Taux en Calcium de compositions frittées à 1200°C.

### III.5.2.Porosité

Le suivi de la variation de la porosité en fonction du taux de dopage en Calcium à la température de frittage 1200°C pour tous les échantillons est rapporté sur la courbe de la Figure III.14.

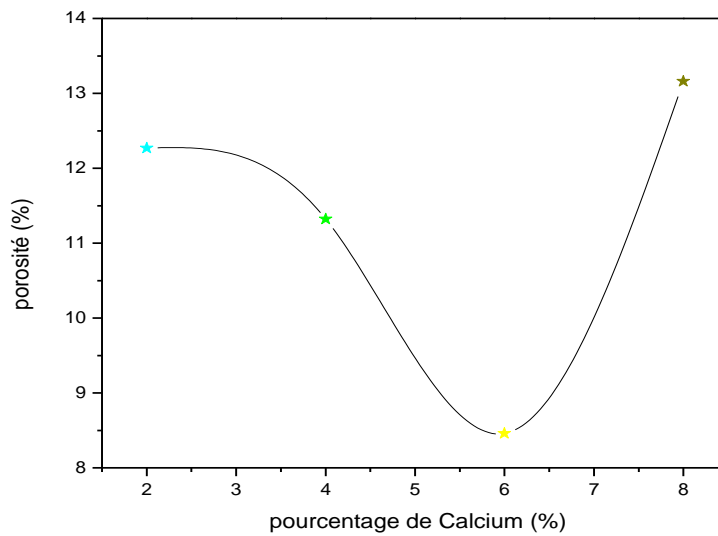


Figure III.14: Évolution de la porosité en fonction du taux de en Calcium de compositions frittées à 1200°C.

Le tableau III.9 donne les valeurs de la porosité des différentes compositions dopées frittées à la température 1200°C.

**Tableau III.9 :** Valeurs la porosité des céramiques PCZT-PCI frittée à 1200°C pour différents taux de dopage en Calcium.

Composition	Ca <sup>2+</sup> (%)	Porosité(%)
1	2	12.27
2	4	11.32
3	6	8.46
4	8	13.16

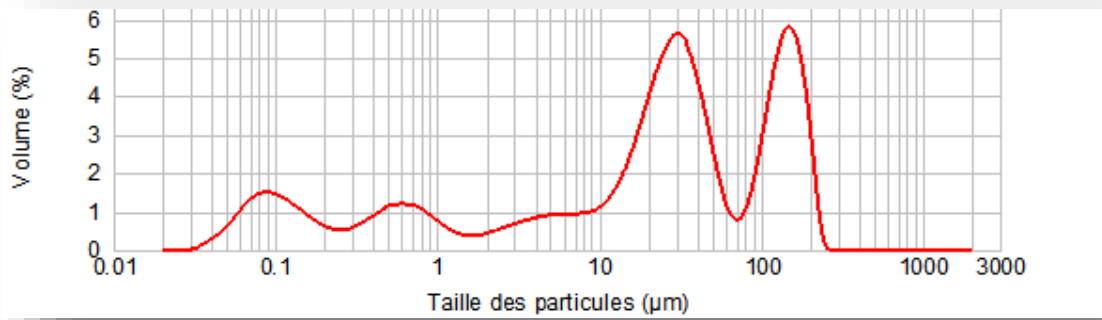
Nous constatons que l'allure de la courbe de la porosité est l'inverse de celle de la densité. La porosité diminue lorsque la concentration de x augmente jusqu'à atteindre une valeur minimale puis augmente légèrement.

Comme on peut remarquer que la composition avec un taux de dopage en Calcium de 6% frittée à 1200 °C présente une faible porosité (8.46%), ce qui confirme sa valeur maximale de la densité (7.280 g/cm<sup>3</sup>). Ces résultats nous laissent prétendre que cette composition peut avoir de meilleures propriétés.

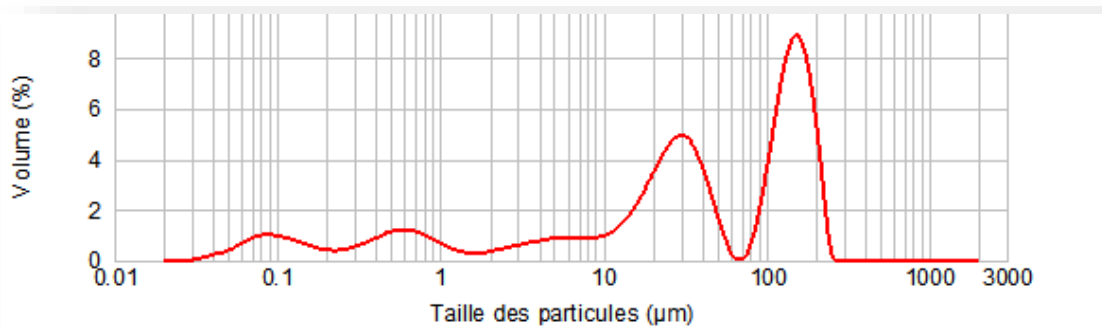
### III.6. Caractérisation granulométrique

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.

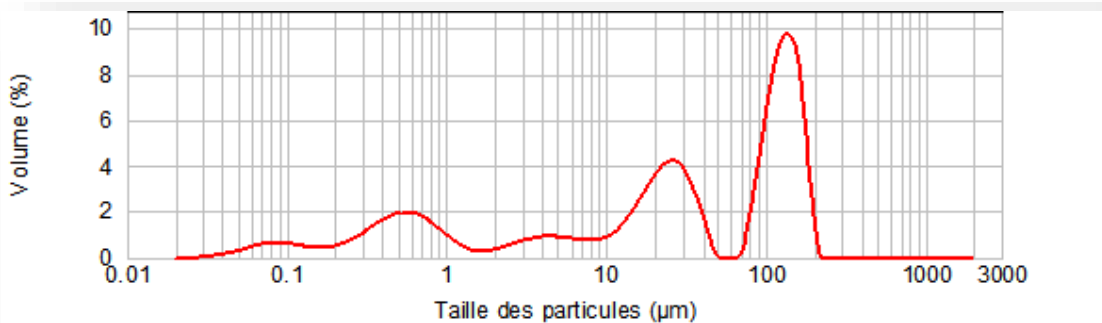
Les figures III.15, 16, 17,18 présentent la distribution granulométrique en volume des poudres de PCZT-PCI pour les différentes compositions frittées à 1200 °C.



**Figure III.15 :** Distribution granulométrique des particules des céramiques de la PCZT-PCI (2% en Calcium) frittée à 1200°C (2°/min et t = 4h).



**Figure III.16 :** Distribution granulométrique des particules des céramiques de la PCZT-PCI (4% en Calcium) frittée à 1200°C (2°/min et t = 4h).



**Figure III.17 :** Distribution granulométrique des particules des céramiques de la PCZT-PCI (6% en Calcium) frittée à 1200°C (2°/min et t = 4h).

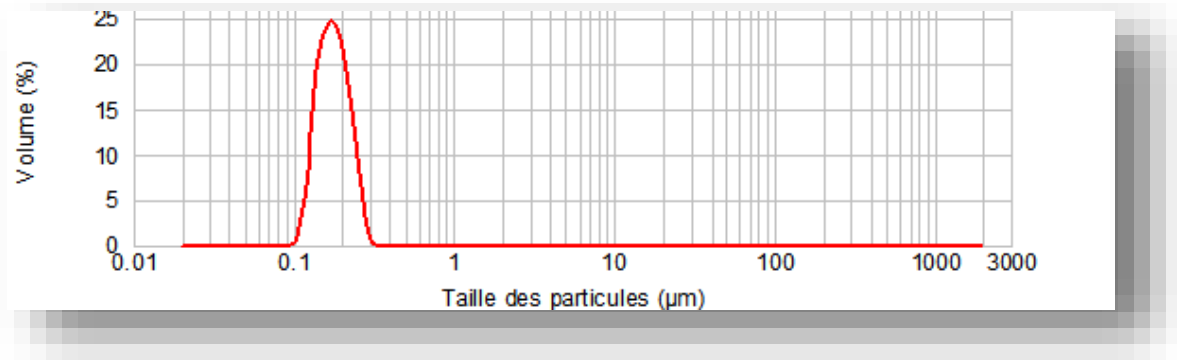


Figure III.18 : Distribution granulométrique des particules des céramiques de la PCZT-PCI (8% en Calcium) frittée à 1200°C (2° /min et t = 4h).

Les résultats obtenus, par granulométrie laser, sur nos compositions ont montré que les compositions N°1, 2,3 présentant des courbes de distribution granulométrique larges avec une répartition à 5 populations, ceci révèle que des agglomérats sont présents dans la suspension. Notant que pour la quatrième composition qui est dopée avec 8% en calcium la répartition granulométrique est unimodele en nombre de particule.

Le tableau III.10 rassemble les valeurs des tailles moyennes des grains des différents échantillons.

Tableau.III.10.les caractéristiques des spectres de la distribution granulométrique.

	Composition	Ca <sup>+2</sup> (%)	d (0.5) (µm)
Température de frittage 1200°C	1	2	26.534
	2	4	33.488
	3	6	29.00
	4	8	0.175

D'après ce tableau, on remarque que la 4<sup>ème</sup> composition présente la plus faible valeur de diamètre moyen en volume d(0,5) qui est de l'ordre 0.175 µm .Il est important de signaler que dans ce type de matériaux la méthode de synthèse et surtout le temps de broyage ont une très grande influence sur la taille des grains.

### III-7-Analyse des phases par IR

Les spectres infrarouge ont été réalisés sur un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR – 8400S SHIMADZU). Les longueurs d'ondes étudiées sont comprises entre 400 – 5000cm<sup>-1</sup>. La technique de granulé de KBr a été utilisée par (1 mg d'échantillon pour 200 mg de matrice de KBr).

La Figure III .19. Présente les spectres d'absorption infrarouges pour les quatre compositions PCZT-PCI frittées à 1200 °C(x =0.02 ,0.04, 0 .06, et 0,08).

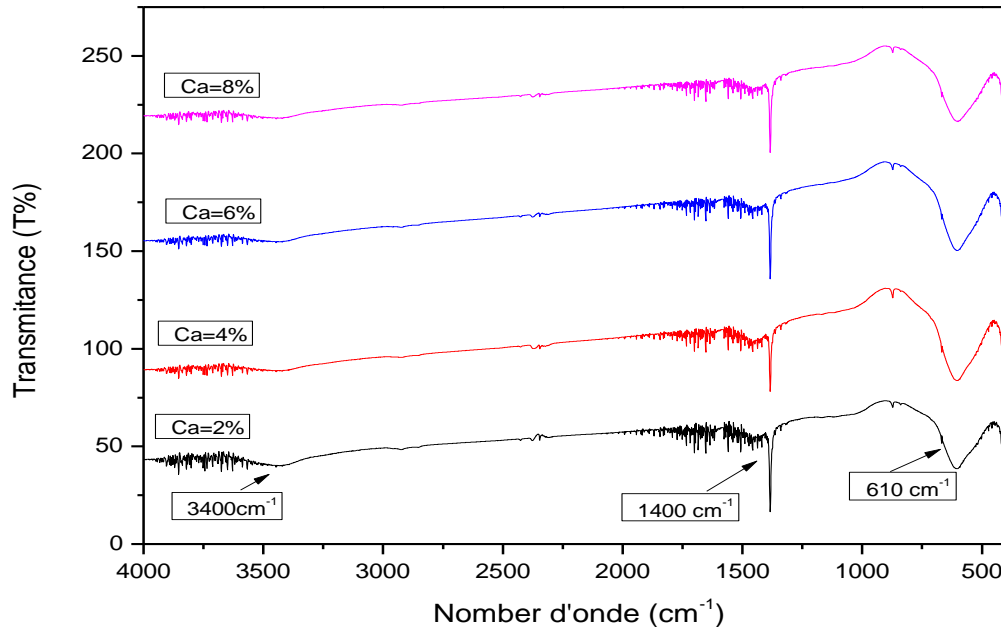


Figure III .19. Spectres d'absorption IR pour les différentes compositions PCZT-PCI frittées à 1200 °C

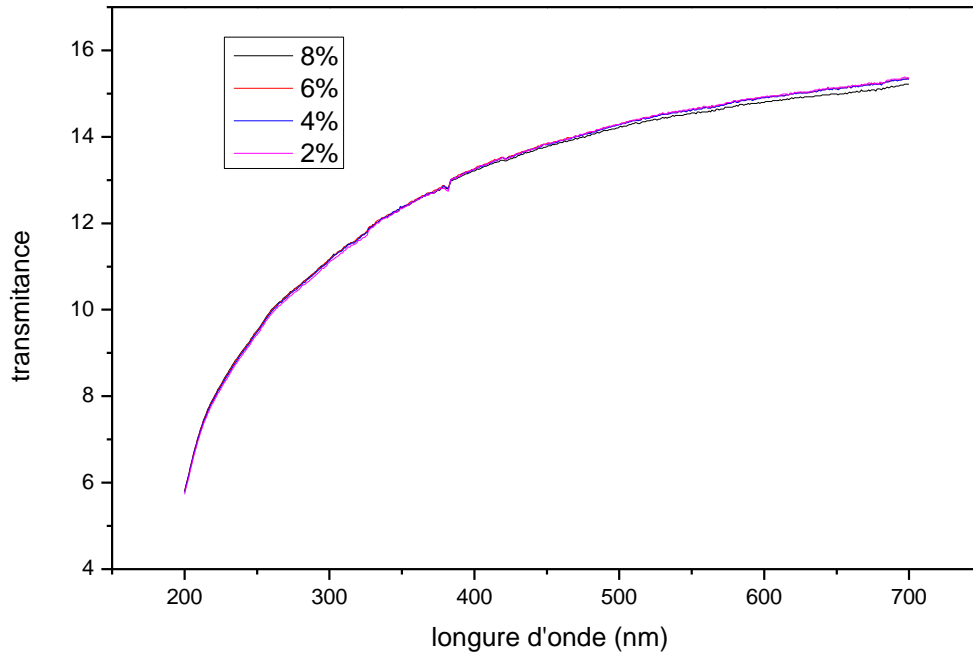
Dans les quatre spectres on remarque l'existence des mêmes bandes de vibrations qui sont :

- Une bande d'absorption à  $610\text{ cm}^{-1}$  qui est caractéristique à la vibration de la liaison métal-oxygène pour la structure pérovskite.[8]
- Une bande à  $1400\text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée à des espèces de surface carbonatées, présentés à la surface de la pastille. L'origine de cette contamination est probablement la pollution en hydrocarbures de l'atmosphère [9].
- Une bande d'absorption à  $3400\text{ cm}^{-1}$  Peut être attribuée à la bande de vibration d'OH de l'eau qui indique également la présence de l'eau adsorbée [10,11].

### III-8- Analyse par spectrométrie UV-visible

L'analyse par spectrométrie UV-visible sert à déterminer la largeur de la bande interdite  $E_g$  en mesurant d'abord la transmittance optique et on calculant ensuite le coefficient optique d'absorption.

Les courbes de la transmittance dans l'UV-Vis pour les différents échantillons sont représentées sur la figure (III.20).



*Figure III.20 : Spectres d'absorption UV-VIS pour les différentes compositions PCZT-PCI frittées à 1200 °C.*

Le gap optique pour les différentes compositions PCZT-PCI frittées à 1200 °C ( $x = 0.02, 0.04, 0.06, \text{ et } 0.08$ ) sont obtenues en traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  comme montré sur la figure III-21. Par extrapolation de la partie linéaire des courbes on obtient la valeur du gap optique.



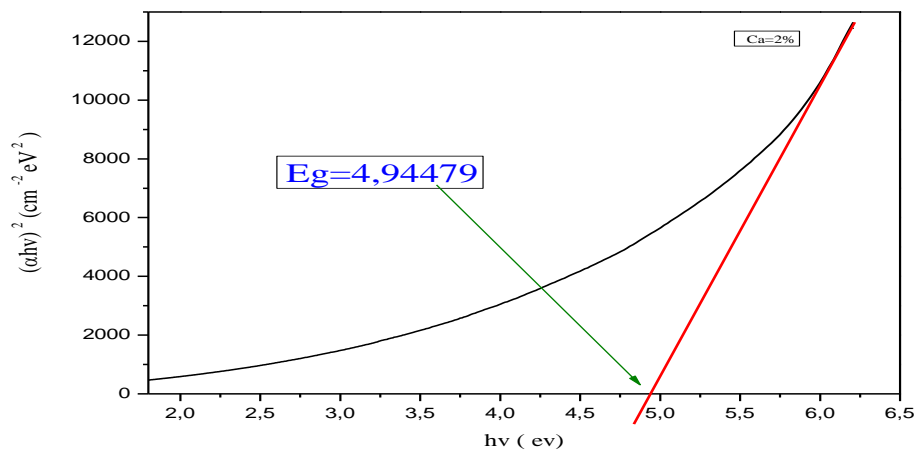


Figure III-21-a: Courbe  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  pour le composition PCZT-PCI [ $\text{Ca}^{+2} : (2\%)$ ] frittées à  $1200^\circ\text{C}$

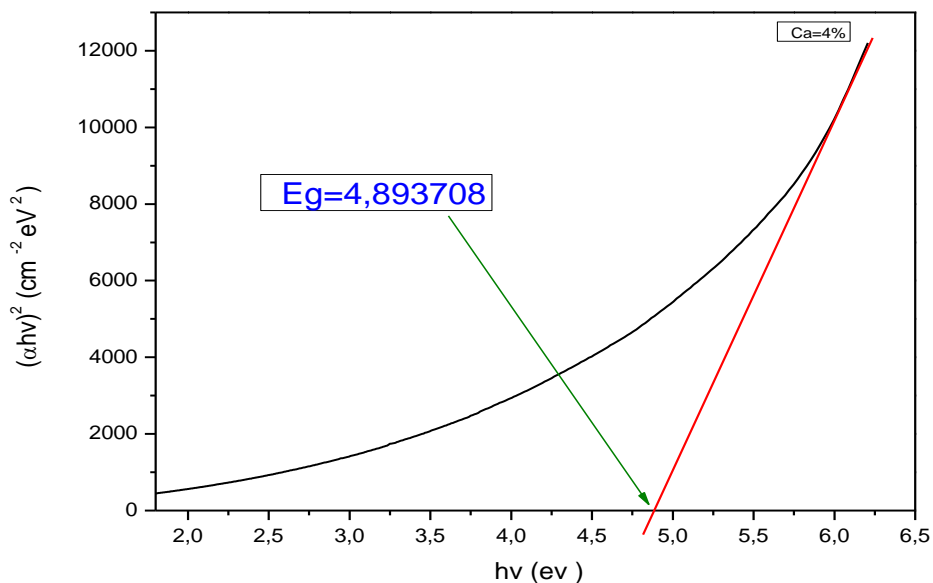


Figure III-21-b: Courbe  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  pour le composition PCZT-PCI [ $\text{Ca}^{+2} : (4\%)$ ] frittées à  $1200^\circ\text{C}$

Figure III-21-a: Courbe  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  pour le composition PCZT-PCI [ $\text{Ca}^{+2} : (2\%)$ ] frittées à  $1200^\circ\text{C}$

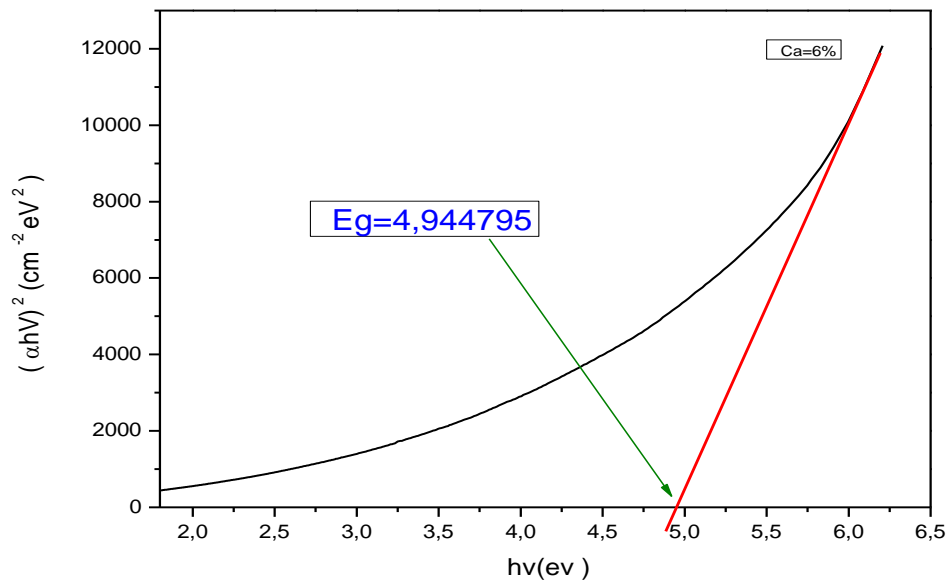


Figure III-21-c: Courbe  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  pour le composition PCZT-PCI [ $\text{Ca}^{+2}$  : (6%) ]  
frittées à  $1200^\circ\text{C}$

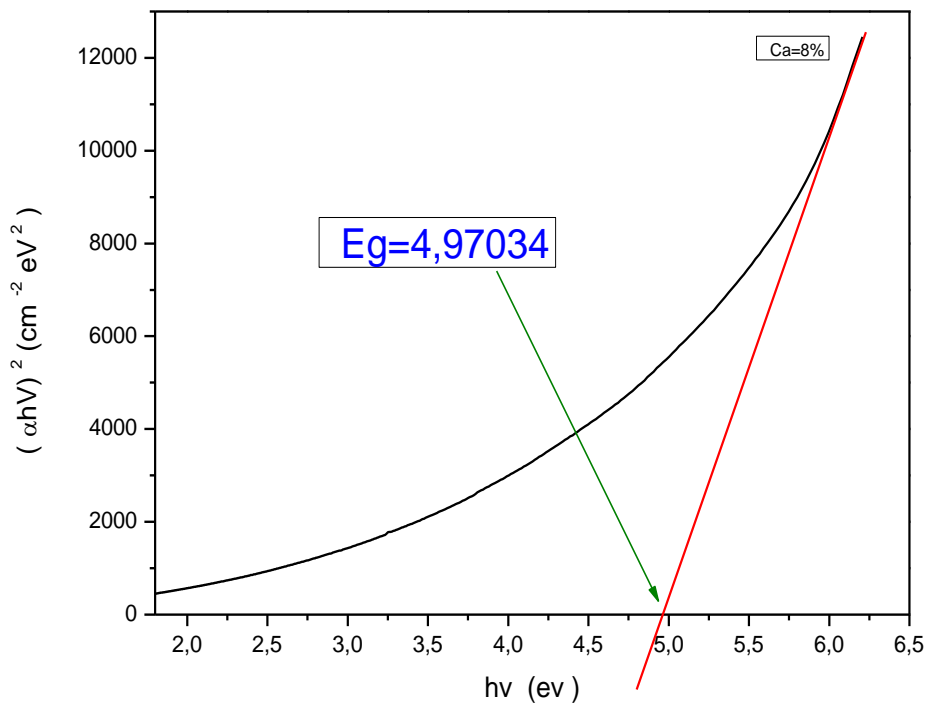


Figure III-21-d: Courbe  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  pour le composition PCZT-PCI [ $\text{Ca}^{+2}$  : ( 8%) ]  
frittées à  $1200^\circ\text{C}$

On a résumé les valeurs de l'énergie de la bande interdite pour les compositions PCZT-PCI dans le tableau.III.11

*Tableau III.11.L'énergie optique pour les compositions PCZT-PCI [ $Ca^{+2}$  :(2%, 4%,6%et 8%)] frittées à 1200°C.*

	Composition	$Ca^{+2}$ (%)	<b>Eg(ev)</b>
Température de frittage 1200°C	1	2	4.94479
	2	4	4.89370
	3	6	4.94479
	4	8	4.97034

D'après ce tableau on peut noter que les valeurs du gap optique pour les différentes compositions sont proches alors la variation du taux de dopage en calcium n'influe pas d'une façon remarquable sur le gap optique.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **H. Huang and P. Hing**, The relationship between the mechanical properties and microstructure of sintered PZT. *J. Mater. Proc. Tech.*, Vol. 89-90, (1999), 538-543
- [2] **L.B. Kong, J. Ma, H.T. Huang, W. Zhu and O.K. Tan**, Lead Zirconatetitanate ceramics derived from oxide mixture treated by a high-energy ball milling process, Elsevier Science, Vol. 50, (2001), 129-133.
- [3] **O. Babushkin, T. Lindback, J.C. Luc and J. Leblais**, Reaction Sequence in the Formation of Perovskite  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_3$  Solid Solution: Dynamic Heat-Treatment, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 18, (1998), 737.
- [4] **P. Air Gut et L. Benguigui**. *Solide state Commun.* 15 (1974)1077.
- [5] **A. I. Kingon, P. J. Terblenche ET J. B. Clark**, Effect of Reactant Dispersion on Formation of PZT Solid Solutions, *Ceramic International*, Vol. 8, No. 3, 1982, pp. 108-114.
- [6] **L. CHUC**, ouvrage *Scien. Phys. Techn. L'IPH*, 62 (1986).
- [7] **A. Boutarfaia, S. E. Bouaoud**, Tetragonal and Rhom-bohedral Phase Co-Existence in the System:  $\text{PbZrO}_3\text{-Pb-TiO}_3\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$ , *Ceramics International*, Vol. 22, No. 4, 1996, pp. 281-286.
- [8] **Doreir Benzebeiri**, Synthèse, étude structural et caractérisation des céramiques PZT de type pérovskite  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x[(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.43})_{0.75}\text{Sb}_{0.25}]\text{O}_3$ , mémoire de magister, université de constantine (2012).
- [9] **M. M. Zaghete, J. Varela, M. Cilense, C. Paiva-Santos, W. C. Longo and E. Longo**, The Effect of Is Structural See- ding on the Microstructure and Piezoelectric Properties of PZT Ceramics," *Ceramic International*, Vol. 25, No. 1, 1999, pp. 239-244.

- [10] **M. Zhang, X.D.Wang, F.M. Wang, I.M. Miranda, P.M. Vilarinho, W.C. Li.** Preparation and ferroelectric properties of PZT fibers, *Ceramics international* 31 (2005) 281-286.
- [11] **J. Livage, M. Henry, C. Sanchez,** *Prog. J. Solid State Chem.* 18, 259, (1988)

## *Conclusion générale*

## Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation structurale et morphologique d'une nouvelle céramique ayant comme formule chimique :  $Pb_{1-x}Ca_x [Zr_{0,50}Ti_{0,45}(Cr_{2/3}In_{1/3})_{0,05}]O_3$  avec  $x = 2, 4, 6$  et  $8\%$  abrégée par la suite PCZT-PCI.

L'objectif de cette étude est d'étudier l'influence du taux de dopant en site A sur la morphologie et la structure de ces échantillons. Plusieurs analyses ont été utilisées pour l'identification morphologique et structurale qui sont : la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse granulométrique laser, l'analyse IR et l'analyse UV.

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

- De point de vue structural on constate que toutes les compositions présentent une phase unique de type pérovskite qui est caractéristique de la phase PZT.
- Les diffractogrammes des différents échantillons frittés à  $1200^\circ\text{C}$  montrent que toutes les compositions choisies pour cette étude ont une structure tétragonale. Ceci est montré par la présence simultanée d'un doublet de raies (200) T et (002) T dans le domaine angulaire [43-47].
- L'étude de la densité et la porosité de toutes les compositions frittées à  $1200^\circ$  montre que la composition avec un taux de dopage de  $6\%$  en Calcium présente une valeur maximale de la densité ( $7.280 \text{ g/cm}^3$ ) et une faible porosité ( $8.46\%$ ). Elles nous laissent prétendre qu'elle aura de meilleures propriétés.
- L'analyse granulométrique des poudres de PCZT-PCI pour les différentes compositions frittées à  $1200^\circ\text{C}$  montre que la 4<sup>ème</sup> composition présente la plus faible valeur de diamètre moyen en volume  $d(0,5)$  qui est de l'ordre  $0.175 \mu\text{m}$ .
- L'analyse infrarouge (IR) pour les différentes compositions frittées à  $1200^\circ\text{C}$  montre la présence d'une bande de vibration à  $610 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison métal-oxygène de la structure pérovskite.
- L'analyse UV pour les différentes compositions frittées à  $1200^\circ\text{C}$  montre que la variation du taux de dopage en calcium n'influe pas d'une façon remarquable sur le gap optique.

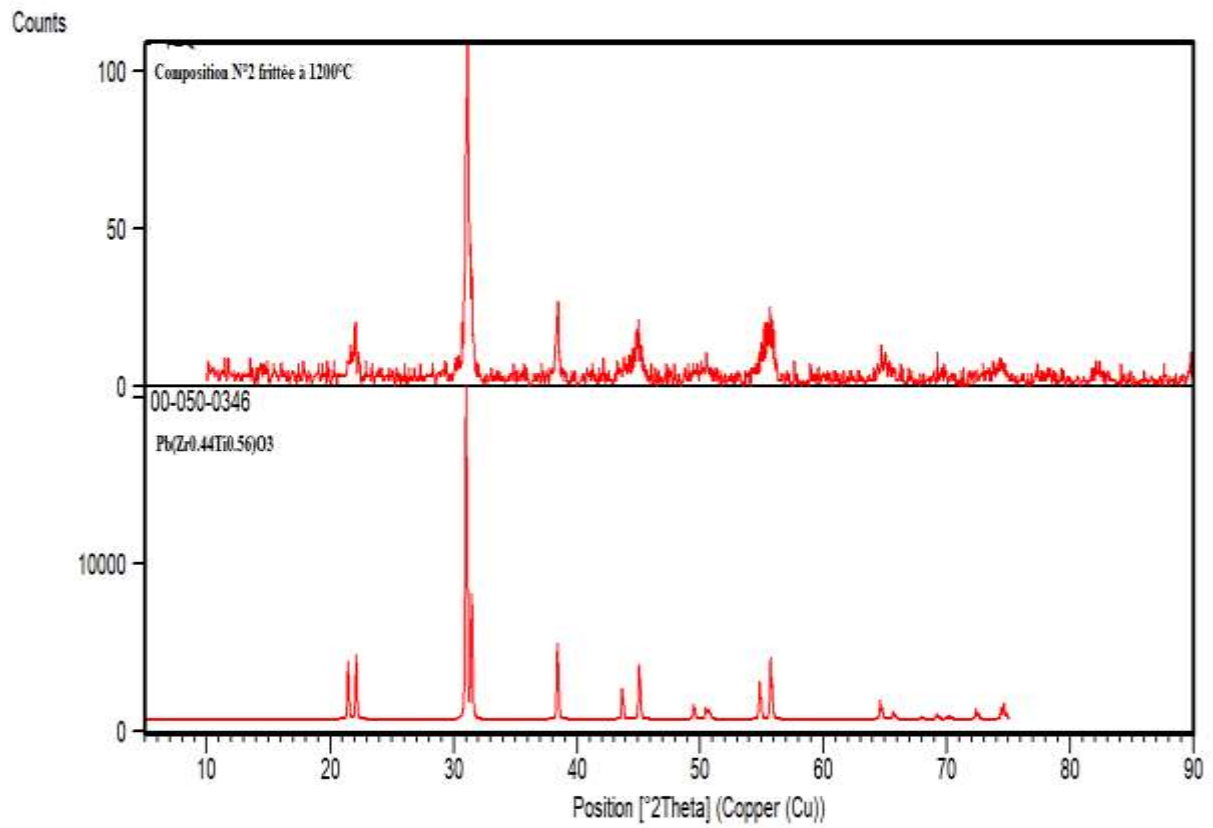
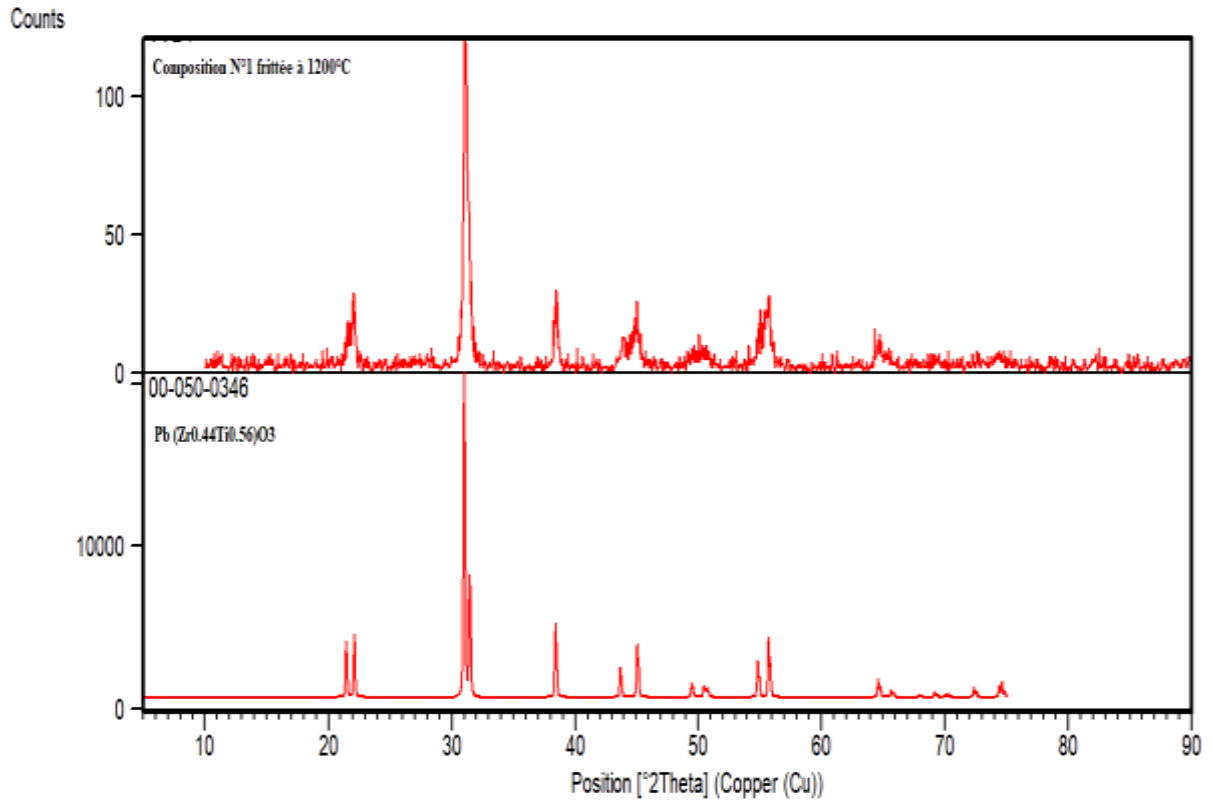
*Annexe*



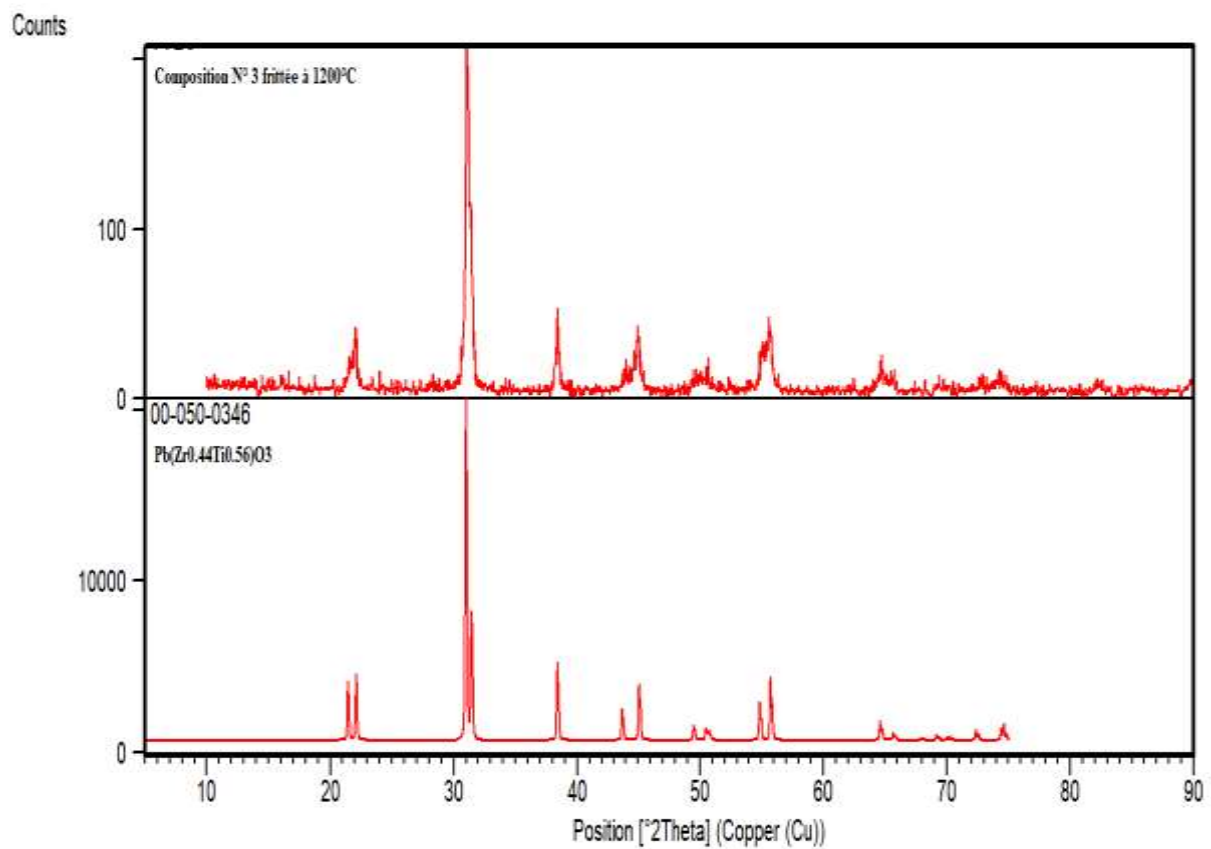
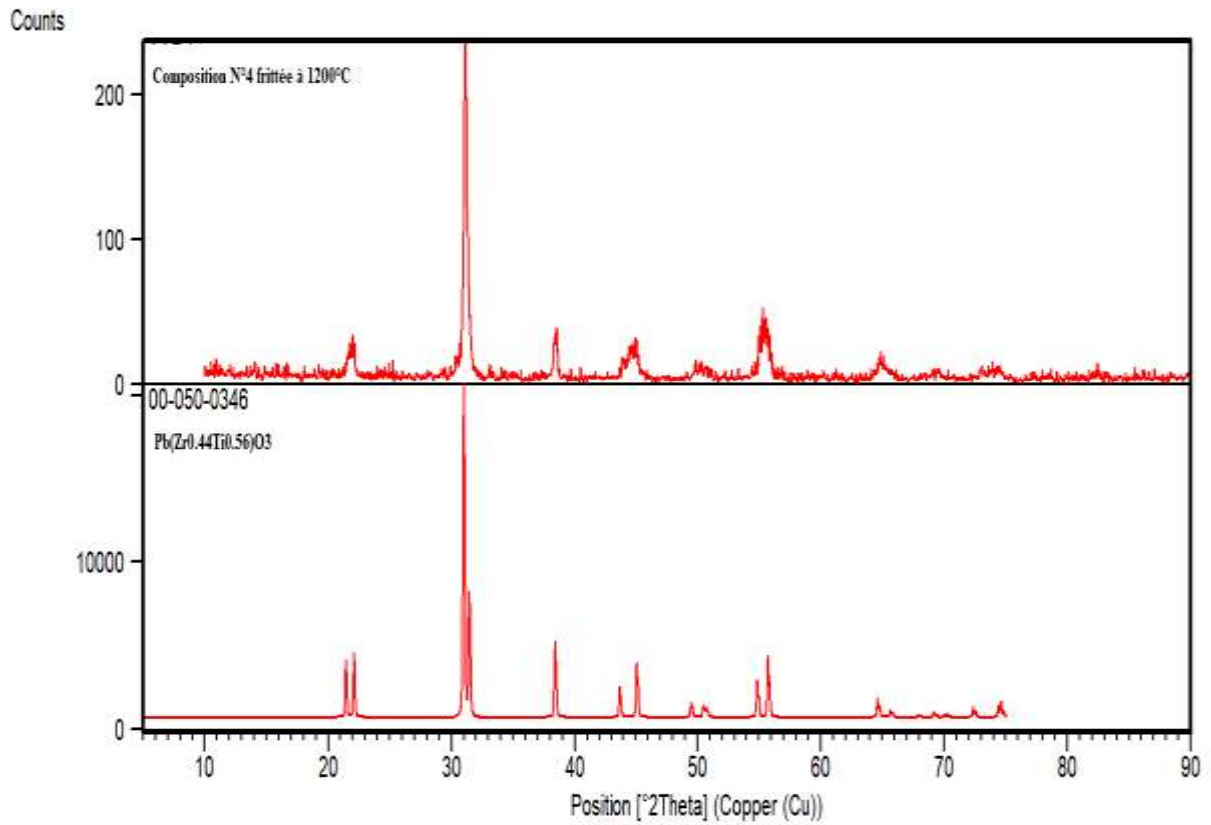
***Annexe***



*Annexe*

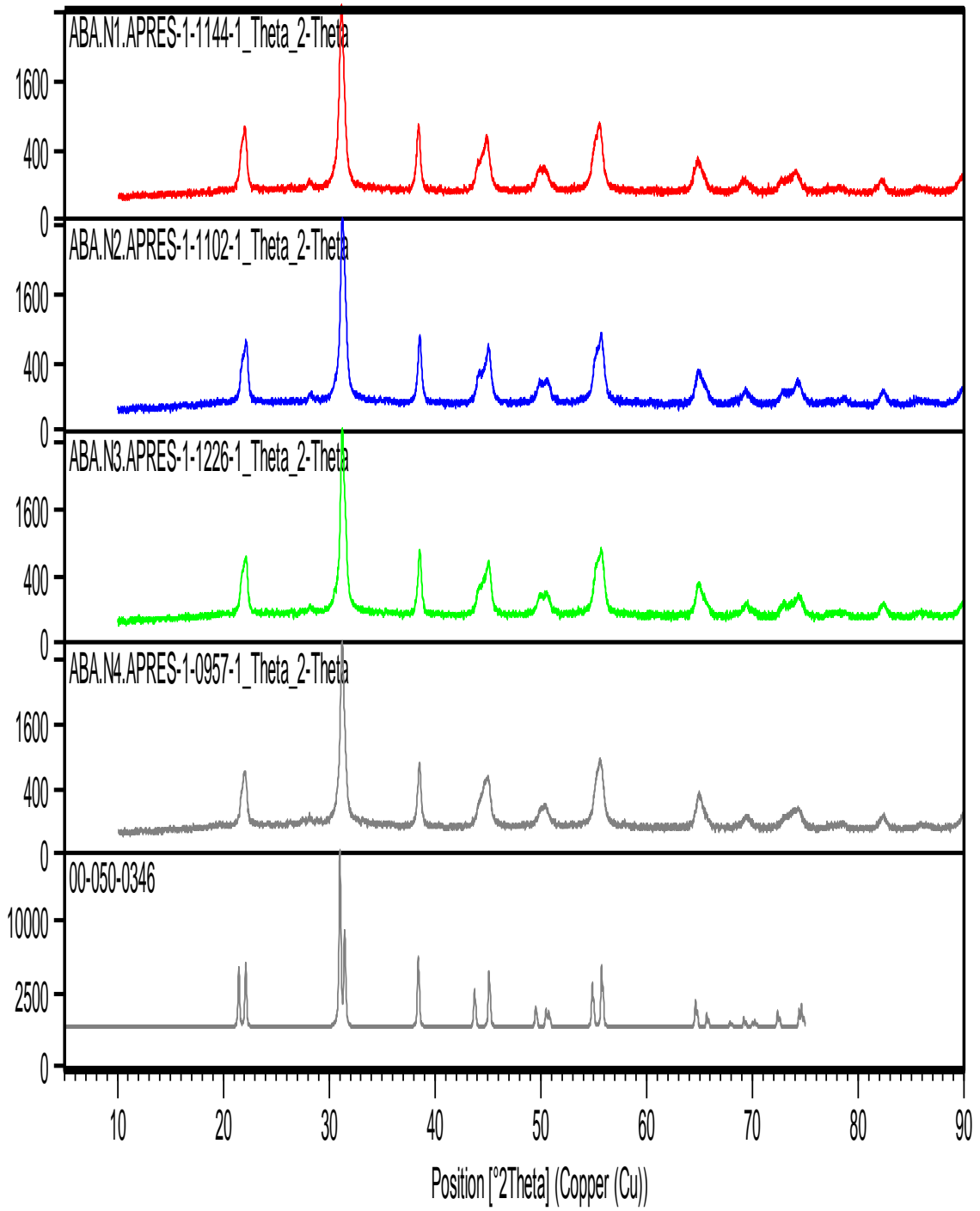


## Annexe



*Annexe*

Counts



**Annexe**

**$Pb_{0.98}Ca_{0.02}[Zr_{0.50}Ti_{0.54}(Cr_{2/3}In_{2/3})_{0.05}]O_3$  (T = 1200°C)**

Final values :

-----

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54180	4.0342	4.0342	4.1082	90.00	90.00	90.00	66.86
0.0000	0.00000	0.0121	0.0000	0.0016	0.000	0.000	0.000	0.203

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	0	1	21.7041	21.7041	21.6314	0.0727
0	1	0	22.0608	22.0608	22.0328	0.0280
1	1	1	38.4613	38.4613	38.4166	0.0447
0	0	2	44.0491	44.0491	44.0858	-0.0367
0	2	0	44.9287	44.9287	44.9375	-0.0088
1	0	2	49.7620	49.7620	49.8142	-0.0522
0	2	1	50.4003	50.4003	50.3979	0.0024
1	1	2	55.1574	55.1574	55.0936	0.0638
1	2	1	55.5840	55.5840	55.6379	-0.0539

Sqrt (Sum (2Th O-C) \*\*2) / (Nref-Npar) ) : 0.0524

Sqrt (Sum (2Th O-C) \*\*2) /Nref ) : 0.0462

**$Pb_{0.96}Ca_{0.04}[Zr_{0.50}Ti_{0.54}(Cr_{2/3}In_{2/3})_{0.05}]O_3$  (T = 1200°C)**

Final values :

-----

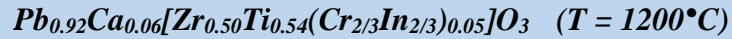
Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54180	4.0241	4.0241	4.1039	90.00	90.00	90.00	66.46
0.0000	0.00000	0.0062	0.0000	0.0012	0.000	0.000	0.000	0.104

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	0	1	21.7820	21.7820	21.6542	0.1278
0	1	0	22.1857	22.1857	22.0889	0.0968
0	1	1	31.0365	31.0365	31.1264	-0.0899
1	1	1	38.5729	38.5729	38.4979	0.0750
0	0	2	44.1285	44.1285	44.1341	-0.0056
0	2	0	45.0966	45.0966	45.0568	0.0398
1	0	2	49.9207	49.9207	49.8858	0.0349
2	1	0	50.7141	50.7141	50.7277	-0.0136
1	1	2	55.1574	55.1574	55.1860	-0.0286
1	2	1	55.7366	55.7366	55.7757	-0.0391
0	2	2	64.8542	64.8542	64.9052	-0.0510

Sqrt (Sum (2Th O-C) \*\*2) / (Nref-Npar) ) : 0.0725

Sqrt (Sum (2Th O-C) \*\*2) /Nref ) : 0.0656

**Annexe**



Final values :

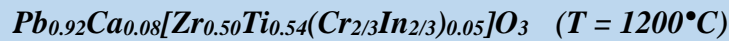
-----

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54180	4.0248	4.0248	4.0965	90.00	90.00	90.00	66.36
0.0000	0.00000	0.0171	0.00000	0.0018	0.000	0.000	0.000	0.284

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	0	1	21.7501	21.7501	21.6939	0.0562
0	1	0	22.1313	22.1313	22.0848	0.0465
0	1	1	30.9571	30.9571	31.1517	-0.1946
0	1	1	31.2498	31.2498	31.1517	0.0981
1	1	1	38.5705	38.5705	38.5165	0.0540
0	0	2	44.2078	44.2078	44.2184	-0.0106
0	2	0	45.0857	45.0857	45.0480	0.0377
1	0	2	50.0793	50.0793	49.9605	0.1188
1	2	0	50.6348	50.6348	50.7176	-0.0828
1	1	2	55.1947	55.1947	55.2536	-0.0589
1	2	1	55.7639	55.7639	55.7840	-0.0201
0	2	2	64.9169	64.9169	64.9631	-0.0462

Sqrt (Sum (2Th O-C) \*\*2) / (Nref-Npar) ) : 0.0918

Sqrt (Sum (2Th O-C) \*\*2) / Nref ) : 0.0838



Final values :

-----

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54180	4.0242	4.0242	4.1797	90.00	90.00	90.00	67.69
0.0000	0.00000	0.0095	0.0000	0.0286	0.0000	0.000	0.000	0.489

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	0	22.0524	22.0524	22.0885	-0.0361
0	2	0	45.0562	45.0562	45.0559	0.0003
0	2	1	50.3300	50.3300	50.3288	0.0012
1	20		50.7279	50.7279	50.7267	0.0012

Sqrt(Sum(2Th O-C)\*\*2)/(Nref-Npar) : 0.0256

Sqrt(Sum(2Th O-C)\*\*2)/Nref ) : 0.0181

## 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 et de structure pérovskite ABO<sub>3</sub>. Nous nous sommes intéressés à l'étude du système ternaire (dopage en site A et en site B)  $Pb_{1-x}Ca_x [Zr_{0,50}Ti_{0,45}(Cr_{2/3}In_{2/3})_{0,05}]O_3$  abrégé **PCZT-PCI** notamment avec  $x=2,4,6$  et 8% d'étudier l'effet du pourcentage de dopage en site A par l'ion  $Ca^{+2}$  sur la microstructure et la morphologie. Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par la méthode de synthèse par voie solide. Un traitement thermique a été appliqué sur ces compositions à la température 1200°C dans le but d'homogénéiser la solution solide et stabiliser la structure cristallographique.

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour cette étude telles que, la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse granulométrique laser, spectrométrie infrarouge (IR) ainsi que la spectromètre ultraviolet et visible (UV).

L'étude par diffraction des rayons X a permis de confirmer l'existence d'une phase pérovskite de structure tétragonale pour toutes les compositions.

L'étude morphologique montre que la composition avec un taux de dopage de 6% en Calcium présente une valeur maximale de la densité 7.280 g/cm<sup>3</sup> (91.5377% de la densité théorique) et une faible porosité (8.46%).

L'analyse infrarouge (IR) pour les différentes compositions frittées à 1200°C montre la présence d'une bande de vibration à 610 cm<sup>-1</sup> caractéristique de la liaison métal-oxygène de la structure pérovskite.

L'analyse UV pour les différentes compositions frittées à 1200°C montre que la variation du taux de dopage en calcium n'influe pas d'une façon remarquable sur le gap optique.

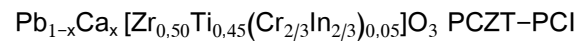
**Mots clés :** Céramique /PZT / Structure pérovskite / Synthèse / PCZT-PCI /frittage / Diffraction des rayons X sur poudre / densité / Porosité/ analyse granulométrique/. Analyse ultraviolet/ gap optique.

## ملخص

الهدف الأساسي لهذا العمل هو الاصطناع و الدراسة البلورية و المورفولوجية لنوع جديد من السيراميك من فصيلة ABO<sub>3</sub> و ذو

بنية البيروفسكيت PZT

تم التركيز على دراسة النظام الثلاثي :



إضافة في الموقع A وإضافة في الموقع B يسمى PCZT-PCI تحديدا من اجل  $x=2,4,6$  و 8 بالمائة و دراسة تأثير الإضافة في الموقع A بالشاردة  $Ca^{+2}$  على البنية البلورية و كذا المورفولوجية .

لقد تم اصطناع مختلف العينات المختارة لهذه الدراسة وفق الطريقة الكلاسيكية للاصطناع الحراري لمزيج من خلائط الاكاسيد . العينات المختارة تم تعريضها إلى درجة الحرارة 1200 درجة مئوية من اجل تجانس و تثبيت البنية البلورية .

استعملت عدة تقنيات لهذه الدراسة مثل : انعراج الأشعة السينية (DRX) و كذا تحليل الليزر لحجم الجسيمات الطيف بالأشعة تحت الحمراء (IR) ، وكذلك مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV) و نتائج تحليل الأشعة السينية أثبتت وجود طور البيروفسكيت بالنسبة لجميع المركبات .

الدراسة المورفولوجية لهذه العينات بينت أن المركب ذو تركيب إضافة في الموقع A يساوي 6 بالمائة يملك أكبر قيمة تقدر ب 7.280 g/cm<sup>3</sup> أي من الكثافة 91.5377% النظرية بالإضافة إلى أقل قيمة للنفاذية (8.46%)

كما يوضح تحليل الأشعة تحت الحمراء (IR) لمختلف التركيبات عند 1200 درجة مئوية وجود اهتزاز رابطة

610 cm<sup>-1</sup> مميزة للرابطة المعدنية-الأكسجين لبنية البيروفسكيت

يوضح تحليل الأشعة فوق البنفسجية لمختلف المركبات عند 1200 درجة مئوية أن تغير مستوى تطعيم الكالسيوم لا يؤثر بشكل ملحوظ على الفجوة البصرية.

**الكلمات المفتاحية :** سيراميك / pzt /بنية البيروفسكيت /تحضير/ PCZT-PCI /تبلد/ انعراج الأشعة السينية على المساحيق /الكثافة /الفجوة البصرية .