



Université Mohamed Khider de BISKRA  
Faculté des Sciences Exactes, des Sciences de La Nature et de  
La Vie  
Département Science de la Matière

## Mémoire De Master

Domaine

Chimie

Sciences Des Matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

---

Présenté et soutenu par :

**Karima BENZIDA**

**Imane BENKAHLA**

Le : .....2020

## Effet de Dopage par Le Lanthane sur Les Propriétés Morphologique d'Une Solution Solide de Type PZT

---

jury :

Dr. Karima BOUNAB

MCA

Présidente

Dr. Abdelhek MEKLID

MCB

Rapporteur

Dr. Salima HOUHOU

MCB

Examinatrice

Année universitaire : 2019 - 2020

# Remerciement

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

Nous tenons à remercier notre encadreur Mr Abdelhek MEKLID, pour son encouragement, son attention, sa patience et surtout ses orientations très avisées qui nous a aidé à poursuivre cette étude jusqu'à la dernière minute, et aussi nos sincères remerciements aux membres jury, et nous tenons à remercier nos parents, nos sœurs et nos frères, pour tous les conseils et les encouragements qu'ils nous ont toujours prodigués ainsi que pour leur soutien tant moral que financier.

Dans ces dernières lignes nous tenons à remercier nos amis surtout notre amie Amani KHADRAOUI qui nous a aidés pour présenter ce travail avec le programme LATEX et tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin pour réaliser ce travail, surtout les techniciens et ingénieurs de laboratoire de chimie.

# Dédicace

Nos parents.

A nos sœurs et frères ;

A tous ceux qui nous sont chers.

A toute notre grande famille

A nos collègues des études.

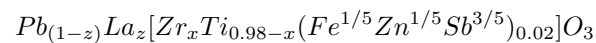
Nos fidèles amies.

Nos très chers amis.

A Tous ...

# Résumé

Une série de compositions de céramiques piézoélectrique de type PZT de formule générale



où z prend la valeur z=0.05 et x prend les valeurs 0.49, 0.50, 0.51 et 0.52 successivement, ont été élaborées par voie solide et à différentes températures de frittage 1050°C, 1100°C, 1150°C, 1200°C et 1250°C. Deux techniques principales ont été utilisées pour caractériser nos produits : la diffraction de rayon X (DRX) pour la caractérisation structurale ; l'infra rouge (IR) pour confirmer la formation de la phase pérovskite de la PZT. Cette étude nous a permis de dégager un certain résultats : La température de frittage optimale est de 1250°C (densité maximale) La composition  $Pb_{(0.95)}La_{0.05}[Zr_{0.50}Ti_{0.48}(Fe^{1/5}Zn^{1/5}Sb^{3/5})_{0.02}]O_3$  (x=0.50) possède des meilleurs propriétés physique et structurales par rapport aux autres compositions.

## ملخص

في مشروع الأطروحة التي نقدمها، قمنا بتحضير سلسلة جديدة من تركيبات السيراميك ككهر واجهادية من النوع PZT ذات الصيغة العامة  $Pb_{(1-z)}La_z[Zr_xTi_{(0.98-x)}(Fe_{1/5}Zn_{1/5}Sb_{3/5})_{0.02}]O_3$  حيث  $z$  أخذ القيمة  $z=0.05$  و  $x$  تأخذ القيم 0.49 و 0.50 و 0.51 و 0.52 على التوالي ، انطلاقاً من أوكسيدات صلبة وفق درجات حرارة تليد مختلفة من 1050, 1100, 1150, 1200 الى 1250 درجة مئوية . تم استخدام نقطتين رئيسيتين لتشخيص العينات : حيود الأشعة السينية (DRX) للوصف الهيكلي، الأشعة تحت الحمراء (IR) لتأكيد تشكل مرحلة البيروفسكايت من (PZT) . سمحت لنا هذه الدراسة بتحديد بعض النتائج : درجة حرارة التليد المثلى هي 1250 درجة مئوية (التي توافق أقصى كثافة) التكوين  $Pb_{(1-z)}La_z[Zr_xTi_{(0.98-x)}(Fe_{1/5}Zn_{1/5}Sb_{3/5})_{0.02}]O_3$  حيث  $x = 0.50$  له خصائص فيزيائية و تركيبية أفضل مقارنة بالتركيبات الأخرى .

# Table des matières

Remerciement

Dédicace

Résumé

Liste des Figures IV

Liste des Tableaux VII

Introduction Général 1

**I Généralités Sur Les Céramiques PZT 4**

I.1 Introduction . . . . . 4

I.2 Matériaux Céramique . . . . . 4

I.2.1 Définition . . . . . 4

I.3 Les différents types de céramiques . . . . . 5

I.3.1 Les céramiques traditionnelles . . . . . 5

I.3.2 Les céramiques techniques. . . . . 5

I.4 Propriétés générales des céramiques . . . . . 5

I.4.1 Liaison chimiques . . . . . 5

I.4.2 La microstructure . . . . . 6

I.5 Propriétés physiques des céramiques . . . . . 7

I.5.1 La piézoélectricité . . . . . 7

I.5.2 La ferroélectricité . . . . . 8

I.5.3 La pyroélectricité . . . . . 9

I.6 Les céramiques de structure pérovskites  $ABO_3$  . . . . . 9

I.6.1 Introduction . . . . . 9

I.6.2 Description de la structure pérovskite . . . . . 9

I.6.2.1	Les pérovskites simples . . . . .	10
I.6.2.2	Les pérovskites complexes . . . . .	10
I.6.3	Conditions de stabilité . . . . .	11
I.6.3.1	Condition d'électroneutralité . . . . .	11
I.6.3.2	Condition stœchiométrique . . . . .	11
I.6.3.3	Condition géométrique . . . . .	11
I.7	PZT ou Zirconate Titanate de Plomb . . . . .	12
I.7.1	Introduction . . . . .	12
I.7.2	Diagramme de phase des solutions solides de $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ . . . . .	12
I.8	Réaction chimique de formation PZT . . . . .	14
I.9	Classification des dopants . . . . .	15
<b>II</b>	<b>Techniques expérimentales</b>	<b>20</b>
II.1	Introduction . . . . .	20
II.2	Méthodes de préparation des oxydes mixtes . . . . .	20
II.2.1	La méthode céramique . . . . .	21
II.3	Procédure expérimentale . . . . .	22
II.3.1	Produits de départ . . . . .	22
II.3.1.1	Les produits de base . . . . .	22
II.3.1.2	Les dopants . . . . .	23
II.4	Mode de préparation des échantillons . . . . .	25
II.4.1	Pesée et agitation . . . . .	27
II.4.2	Etuvage . . . . .	27
II.4.3	Broyage . . . . .	28
II.4.4	Calcination . . . . .	28
II.4.5	Rebroyage . . . . .	29
II.4.6	Mise en forme . . . . .	30
II.4.7	Frittage . . . . .	30
II.4.7.1	Les conditions de frittage . . . . .	31
II.4.7.2	Les différents stades du frittage . . . . .	31
II.5	Techniques de caractérisation structurales des poudres calcinées et céramiques frittées . . . . .	33
II.5.1	La densité (d) . . . . .	33
II.5.2	La porosité (P) . . . . .	34
II.5.3	Technique de diffraction des rayons X sur poudres . . . . .	35
II.5.3.1	L'appareillage . . . . .	36
II.5.4	Spectroscopie infrarouge (IR) . . . . .	37

---

<b>III Etude structurale et morphologique de la solution solide PLZT-FZS</b>	<b>43</b>
III.1 Introduction . . . . .	43
III.2 Synthèse . . . . .	43
III.3 Etude des critères de stabilité de la structure pérovskite . . . . .	44
III.3.1 Condition d'électroneutralité . . . . .	44
III.3.2 Condition Stœchiométrique . . . . .	45
III.3.3 Condition géométrique . . . . .	45
III.4 Résultats et discussions . . . . .	46
III.4.1 Etude morphologique des céramiques PLZT-FZS . . . . .	46
III.4.1.1 La densité . . . . .	46
III.4.1.2 La porosité . . . . .	48
III.4.2 Caractérisation structurale des céramiques PLZT-FZS . . . . .	50
III.4.2.1 Analyse par diffraction des rayons X . . . . .	50
III.4.3 Analyse des phases par spectrométrie infrarouge (IR) . . . . .	57
<b>Conclusions Générale</b>	<b>62</b>



# Table des figures

I.1	céramique traditionnelle . . . . .	5
I.2	Illustration des différents types de liaisons, ainsi la zone des liaisons concernant les céramiques et les verres (zone en rouge). . . . .	6
I.3	Microstructure typique d'une surface céramique[6] . . . . .	6
I.4	Effet piézoélectrique directe [7]. . . . .	7
I.5	Effet piézoélectrique inverse [7]. . . . .	7
I.6	Organisation des 32 classes cristallines [11]. . . . .	8
I.7	Réorientation des domaines par application d'un champ électrique[7] . . . . .	8
I.8	Maille pérovskite cubique du PZT . . . . .	10
I.9	Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres . . . . .	10
I.10	Quelques élément occupes les sites A et B. . . . .	11
I.11	Les déformations possibles de la structure PZT . . . . .	13
I.12	Diagramme de phase du PZT . . . . .	13
I.13	Diagramme de phase dans le système $PbO : TiO_2 - PbO : ZrO_2$ en fonction de la température. . . . .	14
I.14	Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs. . . . .	15
II.1	La poudre de monoxyde de plomb $PbO$ . . . . .	22
II.2	Oxyde de Zirconium $ZrO_2$ . . . . .	23
II.3	Oxyde de titane $TiO_2$ . . . . .	23
II.4	Trioxyde de di-antimoine $Sb_2O_3$ . . . . .	24
II.5	L'oxyde de Zinc $ZnO$ . . . . .	24
II.6	L'oxyde de fer $Fe_2O_3$ . . . . .	25
II.7	Oxyde de lanthane $La_2O_3$ . . . . .	25
II.8	Les principales d'étapes de préparation des céramiques de PZT. . . . .	26
II.9	Balance. . . . .	27
II.10	Etuve. . . . .	28

II.11 Un mortier en verre. . . . .	28
II.12 Schéma des cycles de calcination. . . . .	29
II.13 le four utilisé dans la Calcination. . . . .	29
II.14 Rebroyage après la calcination. . . . .	29
II.15 La presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles. . . . .	30
II.16 Schéma de principe de la compression uni-axiale. . . . .	30
II.17 Les différents stades du frittage. . . . .	32
II.18 Dispositif De Frittage. . . . .	32
II.19 Cycle thermique de frittage. . . . .	33
II.20 Les étapes de frittage. . . . .	33
II.21 Pied à coulisse électronique. . . . .	34
II.22 la Forme de pastille utilisée pour le test de densité . . . . .	34
II.23 Principe de la loi de Bragg. . . . .	36
II.24 Principe du diffractomètre à poudre. . . . .	36
II.25 diffractomètre Miniflex 600 type Rigaku. . . . .	37
II.26 Spectromètre infrarouge FTIR utilisé. . . . .	37
III.1 Evolution de la densité en fonction de la température de frittage. . . . .	47
III.2 Evolution de la densité en fonction du taux de Zirconium (Zr). . . . .	48
III.3 Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage. . . . .	49
III.4 Evolution de la porosité en fonction de Zirconium (Zr). . . . .	49
III.5 Spectres de diffraction des phases : rhomboédrique (R) et tétragonale (T). . . . .	50
III.6 différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R). . . . .	50
III.7 Diffractogramme de PLZT-FZS (49/49) frittés à 1250°C. . . . .	52
III.8 Diffractogramme de PLZT-FZS (50/48) frittés à 1250 °C. . . . .	52
III.9 Diffractogramme de PLZT-FZS (51/47) frittés à 1250 °C. . . . .	53
III.10Diffractogramme de PLZT-FZS (52/46) frittés à 1250 °C. . . . .	53
III.11Diagrammes de rayons X pour tous les échantillons PLZT-FZS frittés à 1250 °C. . . . .	54
III.12Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en Fonction du taux de Zirconium pour tous les échantillons frittés à 1250 °C. . . . .	56
III.13Spectre d'absorption IR de la composition $Pb_{0.95}La_{0.05}[Zr_{0.49}Ti_{0.49}(Fe^{(1/5)}Zn^{(1/5)}Sb^{(3/5)})_{0.02}]O_3$ frittée à 1250 °C. . . . .	57
III.14Spectre d'absorption IR de la composition $Pb_{0.95}La_{0.05}[Zr_{0.51}Ti_{0.47}(Fe^{(1/5)}Zn^{(1/5)}Sb^{(3/5)})_{0.02}]O_3$ frittés à 1250 °C. . . . .	58
III.15Spectre d'absorption IR de la composition $Pb_{0.95}La_{0.05}[Zr_{0.52}Ti_{0.46}(Fe^{(1/5)}Zn^{(1/5)}Sb^{(3/5)})_{0.02}]O_3$ frittés à 1250 °C. . . . .	58

# Liste des tableaux

I.1	Les substitutions donneurs et accepteurs connu dans la pérovskite PZT. . . . .	15
II.1	les avantages et les inconvénients . . . . .	21
II.2	Caractéristiques des produits de départs . . . . .	26
III.1	Caractéristiques des produits de départs . . . . .	44
III.2	Rayons ioniques et pourcentage des éléments composant les Matrices préparé. . . . .	44
III.3	Les conditions d'électroneutralité. . . . .	44
III.4	La condition stœchiométrique. . . . .	45
III.5	La condition géométrique. . . . .	45
III.6	Les masses nécessaires des oxydes pour les différentes compositions. . . . .	46
III.7	Région de coexistence des phases Tétraonale –rhomboédrique l'indexation des plans correspondant. . . . .	51
III.8	Nature des phases cristallographiques de tous les échantillons fritté à 1180°C. . . . .	54
III.9	e pourcentage de la phase pyrochlore dans les diffractogramme des céramiques PLZT-FZS. . . . .	55
III.10	Paramètres cristallins calculés de l'échantillon préparé de type PZT. . . . .	55

# **Introduction Général**

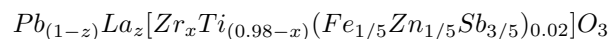
# Introduction Général

Depuis les années 50, les céramiques piézoélectriques de type zircono-titanate de plomb de formule générale  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ , sont massivement utilisées dans de nombreux domaines comme la médecine ou l'aéronautique en raison de leurs propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques. Les propriétés de ces matériaux céramiques ont été étudiées par un grand nombre de scientifiques du monde entier [1, 2].

Les composées à base d'oxyde de formule générale  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  de structure pérovskite ( $ABO_3$ ) appelées PZT présentent des propriétés particulièrement intéressantes. Elles sont ferroélectriques dans une grande gamme de températures y compris à température ambiante. En fait, ce sont des matériaux qui se prêtent bien aux investigations expérimentales et qui entrent dans la fabrication industrielle de nombreux composants électroniques comme dispositifs à haute fréquence, résonateurs, transducteurs électromécaniques, capteurs, condensateurs électriques, moteurs piézoélectriques etc... Ceci est grâce à leurs propriétés diélectrique très intéressantes et à leur couplage électromécanique [3, 4].

Les propriétés du titanate zirconate de plomb sont très sensibles au dopage sur le site A ou site B, de leur structure pérovskite  $ABO_3$ . Le rôle des dopants est généralement l'amélioration des propriétés de ces matériaux en vue de leurs adaptations à des applications bien spécifiques [5].

Dans ce travail on s'intéresse aux solutions solides PZT et Notre objectif est donc d'élaborer, de synthétiser et de caractériser un nouveau matériau en céramique substitués de formule générale :



mais également de relier leurs propriétés diélectrique piézoélectriques à leur composition et notamment à la nature des substitutions en site A et B, ainsi qu'à leur homogénéité chimique et à leur microstructure.

Cette thèse s'articule autour de trois chapitres principaux :

Dans le premier chapitre, nous donnera quelques généralités sur les céramiques piézoélectriques et nous nous attacherons à présenter les concepts fondamentaux comme la piézoélectricité, la pyroélectricité et la ferroélectricité. Nous présentons également une partie sur les matériaux de type PZT.

Le deuxième chapitre est un exposé des étapes de préparation des échantillons en céramiques PLZT-FZS par voie solide.

Le troisième chapitre s'intéressera à l'étude des méthodes de caractérisations morphologiques : analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie infra rouge (IR).

En fin la conclusion résume l'essentiel de notre travail et présente les résultats optimaux des échantillons PLZT-FZS.

## Bibliographie

- [1] Okayasu Mitsuhiro. Smart energy materials of pzt ceramics. *International Journal on Smart Material and Mechatronics*, 2 :102–105, 10 2015.
- [2] Jürgen Rödel, Wook Jo, Klaus TP Seifert, Eva-Maria Anton, Torsten Granzow, and Dragan Damjanovic. Perspective on the development of lead-free piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(6) :1153–1177, 2009.
- [3] PK Singh, S Cochrane, W-T Liu, K Chen, DB Knorr, JM Borrego, EJ Rymaszewski, and T-M Lu. High-frequency response of capacitors fabricated from fine grain batio3 thin films. *Applied physics letters*, 66(26) :3683–3685, 1995.
- [4] Yasuhiro Yoneda, Kiyoshi Sakaue, and Hikaru Terauchi. Dielectric investigation of batio3 thin-film capacitor. *Japanese Journal of Applied Physics*, 39(8R) :4839, 2000.
- [5] Bounab Karima. *Le Diplôme de Doctorat en Sciences. Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT*. PhD thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2015.

# **Chapitre I**

## **Généralités Sur Les Céramiques PZT**



# Chapitre I

## Généralités Sur Les Céramiques PZT

### I.1 Introduction

Depuis de nombreuses années, les oxydes ferroélectriques classiques et relaxeurs de structure pérovskite sont de loin les plus étudiés et utilisés en industries, pour leurs simplicité de structure cristallographique et la grande flexibilité des substitutions ioniques possibles.

Donc il est possible de moduler aisément leurs propriétés physiques et de proposer des modélisations théoriques [1].

### I.2 Matériaux Céramique

#### I.2.1 Définition

Le terme céramique évoque souvent des objets rustiques comme des poteries, des briques et des tuiles mais le terme de céramique 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. Les céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage). La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joins de grains)[2].

## I.3 Les différents types de céramiques

On distingue deux types des céramiques :

### I.3.1 Les céramiques traditionnelles

sont issues de matières premières naturelles (argile, kaolin, quartz) et généralement mise en œuvre par coulée, exemples : la faïence, terres cuites (briques de construction), porcelaines (vaisselle, objets décoratifs). Exemples : Briques, Carreaux, ... etc. donne exemple des céramiques traditionnelles Figure I.1[3].



FIGURE I.1 – céramique traditionnelle

### I.3.2 Les céramiques techniques.

Les céramiques techniques regroupent les matériaux développés récemment dans les laboratoires de recherche en raison de leurs propriétés chimiques ou physiques exceptionnelles. Elles sont obtenues le plus souvent par frittage (traitement thermomécanique dans des fours spéciaux, qui provoque la cohésion de granulés de poudre avec un aggloméré préparé à froid) ou par électrofusion (les oxydes sont coulés directement dans un moule)[3].

## I.4 Propriétés générales des céramiques

### I.4.1 Liaison chimiques

On différencie les céramiques à caractère majoritairement covalent et celles à caractère majoritairement ionique dans leurs liaisons atomiques. Donc on a une association de deux liaisons ioniques et covalentes dit : liaisons iono-covalentes Figure I.2 .

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

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

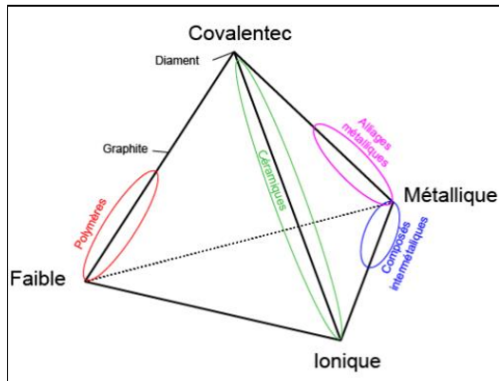


FIGURE I.2 – Illustration des différents types de liaisons, ainsi la zone des liaisons concernant les céramiques et les verres (zone en rouge).

## I.4.2 La microstructure

La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés.

Les céramiques cristallines forment des microstructures polycristallines de structure complexe de grains et de joints de grains Figure I.3[5]. Chaque grain est un monocristal plus ou moins parfait.

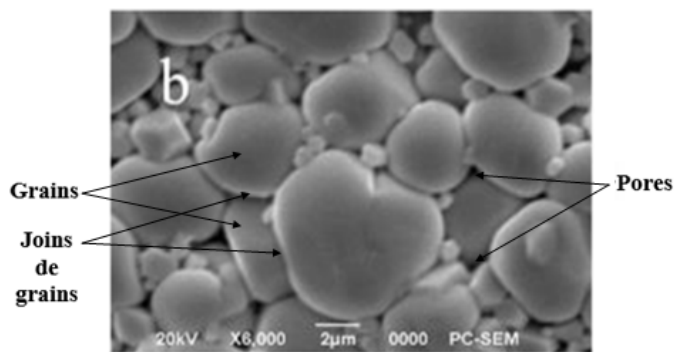


FIGURE I.3 – Microstructure typique d'une surface céramique[6]

## I.5 Propriétés physiques des céramiques

### I.5.1 La piézoélectricité

La piézoélectricité est l'aptitude de certains matériaux cristallins à produire une charge électrique proportionnelle à la contrainte mécanique qui les déforme (effet piézoélectrique direct). L'étude théorique et expérimentale de ce phénomène fut entreprise par les frères Piérres et Jacques Curie en 1880 [7]. L'effet piézoélectrique et réversible c'est à dire l'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique (l'effet piézoélectrique inverse) [8]. Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur des corps isolants, ils sont schématisés sur la Figure I.4 et Figure I.5.

On applique une force, on recueille une tension.

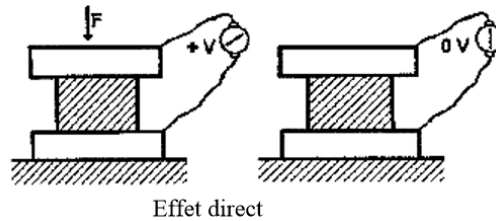


FIGURE I.4 – Effet piézoélectrique directe [7].

On applique une tension, on recueille une déformation.

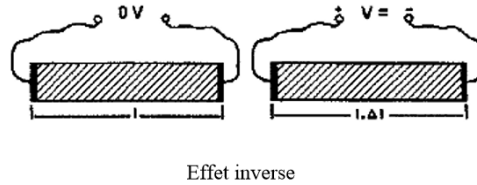


FIGURE I.5 – Effet piézoélectrique inverse [7].

En cristallographie, on classe toutes les structures répertoriées selon 32 classes de symétrie. 11 de ces classes sont dites centrosymétriques et ne peuvent donc pas présenter des propriétés polaires ou aucune polarisation spontanée. L'une des 21 autres classes possède des éléments de symétrie lui interdisant de présenter des caractéristiques polaires (non piézoélectrique). Les 20 classes restantes sont piézoélectriques parmi eux ,10 sont pyroélectriques c'est-à-dire qu'elles possèdent une polarisation électrique en l'absence de champ électrique appliqué. Elles sont nommées pyroélectriques en raison de la variation de l'amplitude du moment dipolaire suivant la température. Parmi les cristaux pyroélectriques, on peut distinguer les ferroélectriques pour lesquels l'axe polaire, support d'un dipôle permanent, est mobile dans le réseau cristallin sous l'influence d'un champ électrique extérieur. La décomposition des 32 classes cristallines suivant ces différentes dénominations est résumée sur la figure I.6 [9, 10].

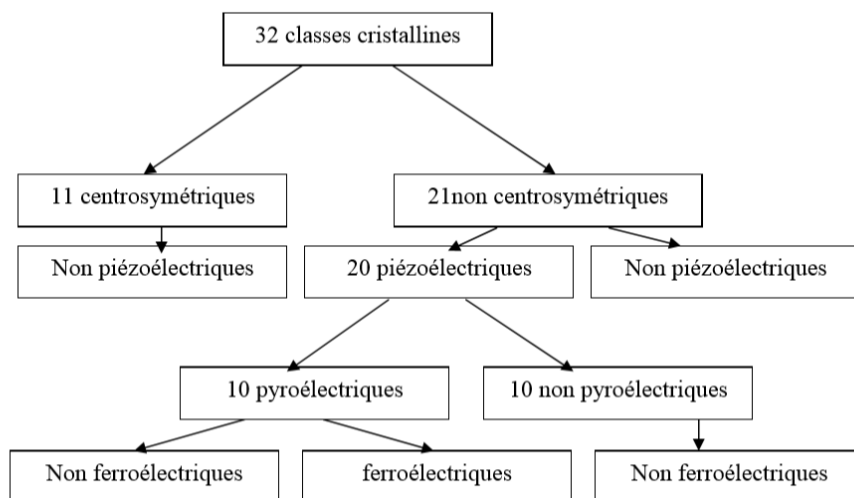


FIGURE I.6 – Organisation des 32 classes cristallines [11].

## I.5.2 La ferroélectricité

Nous rappelons qu'un matériau ferroélectrique possède une polarisation spontanée même en absence d'un champ électrique extérieur en dessous de la température de Curie. Cette polarisation spontanée est susceptible d'être réorientée ou même renversée sous l'action du champ électrique extérieur[8].

plupart des matériaux ferroélectriques sont fabriqués sous forme de céramiques polycristallines, mais il est possible d'obtenir ces matériaux sous forme de monocristaux, qui sont par ailleurs souvent extrêmement fragiles. Les céramiques polycristallines ferroélectriques sont formées de grains et par conséquent de joints de grains. Le grain est composé par des domaines pouvant avoir des dipôles orientés dans la même direction. Chaque domaine présente donc sa propre polarisation spontanée et deux domaines adjacents possédant des directions de polarisation différentes définies par la symétrie cristalline sont séparés par une frontière appelée mur de domaine. Sous sollicitation électrique ou mécanique, les murs de domaines se déplacent et leur mouvement est responsable de certaines pertes d'énergies dans la céramique [12].

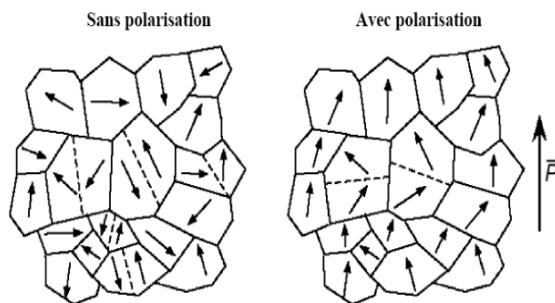


FIGURE I.7 – Réorientation des domaines par application d'un champ électrique[7]

### I.5.3 La pyroélectricité

Les cristaux dont les mailles primitives naturelles, qui ont un moment dipolaire non nul, sont dits pyroélectrique [13]. Les matériaux pyroélectriques sont polaires c'est à dire que ces matériaux présentent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ électrique externe appliqué. Cette polarisation varie avec la température. Comme l'effet piézoélectrique, l'effet pyroélectrique comporte deux contributions : la contribution intrinsèque ou primaire due à la variation du degré d'ordre dipolaire avec la température, donc particulièrement élevée au voisinage de la TC, et la contribution triviale ou secondaire due à la simple dilatation thermique[12].

## I.6 Les céramiques de structure pérovskites $ABO_3$

### I.6.1 Introduction

Parmi les matériaux ferroélectriques se trouve la famille des structures pérovskites. Il existe notamment les matériaux ferroélectriques à base de zirconate titanate de Plomb de formule chimique de forme  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  appelée plus communément PZT, les premiers matériaux ont été élaborés en 1954, des excellentes propriétés piézoélectriques de ces céramiques ont été mise en évidence par Jaffe, Roth et Mazello.

Aujourd'hui les PZT entrent dans la fabrication de nombreux transducteurs ferroélectriques. En effet, parce que plus performant, ils ont remplacé dans de nombreux cas les céramiques de titanate de baryum  $BaTiO_3$  [4].

### I.6.2 Description de la structure pérovskite

La structure de type pérovskite  $ABO_3$  cristallise dans sa forme la plus simple dans une maille cubique si A est pris comme origine de la maille. Dans cette structure, A est un cation bivalent de grand rayon et de coordinence douze. Huit cations A forment la maille cubique. Les ions oxygène sont au centre de chaque face et forment un octaèdre au centre duquel se trouve le cation B qui doit, de part le fait, avoir un rayon très faible. Il est tétravalent et de coordinence six. La Figure II.8 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  $BO_6$ . Les octaèdres sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel d'octaèdres  $BO_6$  FigureI.6[14].

Le site octaédrique pouvant être occupé par des ions de tailles différentes, cela entraîne des distorsions de la maille pérovskite. Ce sont ces distorsions qui donnent un caractère ferroélectrique au matériau, puisque la maille cubique est paraélectrique.

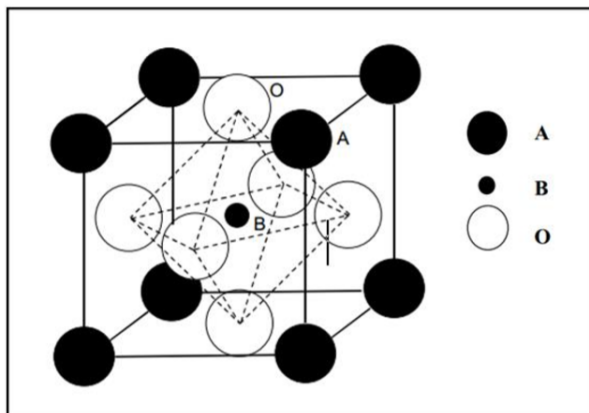


FIGURE I.8 – Maille pérovskite cubique du PZT

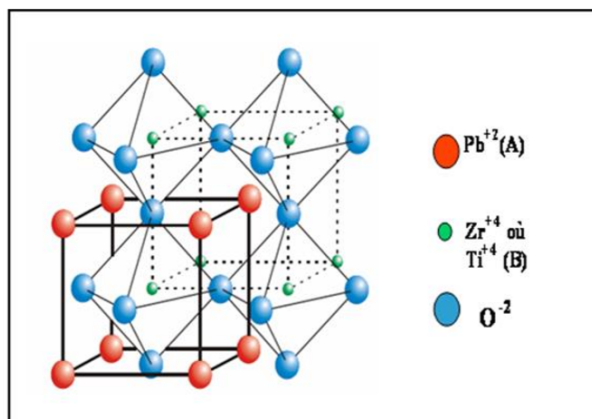


FIGURE I.9 – Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres

On distingue deux types des pérovskites :

### I.6.2.1 Les pérovskites simples

Les pérovskites simples sont, par définition, les pérovskites pour lesquelles le site A et le site B sont occupés par un seul élément chimique  $BaTiO_3$ ,  $KNbO_3$ ,  $NaTaO_3$ ,  $PbTiO_3$ ... Il est à noter qu'un grand nombre de composés, appartenant à cette famille, présente au refroidissement, une transition de phase ferro-électrique dite classique.

### I.6.2.2 Les pérovskites complexes

Contrairement aux pérovskites simples, les pérovskites complexes doivent avoir les site A ou B occupés par au moins deux atomes différents  $PbMg^{1/3}Nb^{2/3}O_3$ ,  $PbSc^{1/2}Ta^{1/2}O_3$ ,  $Na^{1/2}Bi^{1/2}TiO_3$ ... La distribution des cations peut être soit aléatoire, soit partiellement ou totalement ordonnée. Selon leur caractère

ordonné ou désordonné, ces composés se comportent comme des ferroélectriques classiques, des ferroélectriques à caractère relaxeur ou des relaxeurs [15]. La Figure I.10 présente Quelques élément occupes les sites A et B.

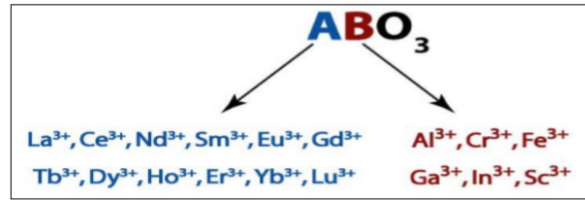


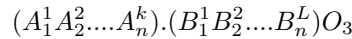
FIGURE I.10 – Quelques élément occupes les sites A et B.

### I.6.3 Conditions de stabilité

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

#### I.6.3.1 Condition d'électroneutralité

Soit le composé suivant :



Les cations A et B doivent satisfaire :

- $X_{A_i}$  : étant la fraction molaire en cation  $A_i$ .
- $X_{B_j}$  : étant la fraction molaire en cation  $B_j$ .
- $X_{A_i}$  : nombre de valence du cation  $A_i$ .
- $X_{B_j}$  : nombre de valence du cation  $B_j$ .

#### I.6.3.2 Condition stœchiométrique

$$\sum_{i=1}^k X_{A_i} = 1, 0 \leq X_{A_i} \leq 1$$

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

#### I.6.3.3 Condition géométrique

GOLDSCHMIT définit un facteur de tolérance t [16] :

$$t = \frac{(\bar{R}_{A_i} + R_0)}{\sqrt{2}(\bar{R}_{B_j} + R_0)}$$



Où :

$$\bar{R}_{A_i} = \sum_{i=1}^K X_{A_i} \cdot R_{A_i}$$

Moyenne des rayons des atomes  $A_i$ .

$$\bar{R}_{B_j} = \sum_{j=1}^L X_{B_j} \cdot R_{B_j}$$

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.

## I.7 PZT ou Zirconate Titanate de Plomb

### I.7.1 Introduction

Les premiers matériaux piézoélectriques à base de zircono–titanates de plomb notés PZT ont été élaborés dès 1954. Ils se sont répandus très rapidement car leurs propriétés supplantent de loin celles de toutes les autres familles de composés[2].

Zirconate–Titanate de Plomb PZT Les Zircono-Titanates de Plomb (PZT) sont préparé à partir d'un mélange binaire de  $PbTiO_3$  (ferroélectrique) et de  $PbZrO_3$  (antiferroélectrique)[7]. Il faut savoir que ce mélange est miscible en toutes proportions. Les caractéristiques piézoélectriques et diélectriques des solutions solides  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  sont nettement supérieures à celles des composés initiaux. Les propriétés de ces PZT sont optimales au voisinage de la composition  $Zr/Ti = 0.48-0.52$  qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques[17].

### I.7.2 Diagramme de phase des solutions solides de $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$

La structure pérovskite cubique, décrite au paragraphe I.6.2, ne se rencontre qu'au-dessus de la température de Curie. En dessous de TC, on observe des distorsions de la maille cubique suivant l'axe (z) (système tétragonale) et les axes x, y, z (système rhomboédrique). Ces distorsions sont schématisées sur la figure I.11.

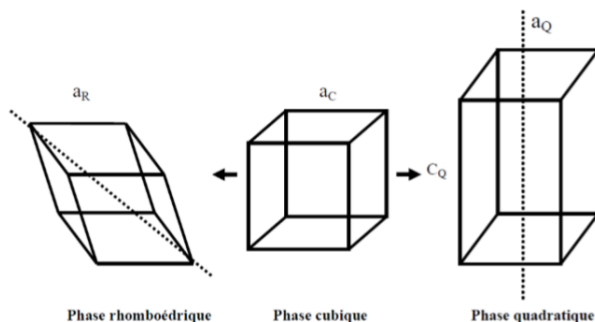


FIGURE I.11 – Les déformations possibles de la structure PZT

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

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

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

Pour une valeur de x comprise entre 0,45 et 0,55, nous avons un mélange des deux structures, nommée phase morphotrope. Dans cet intervalle les propriétés piézoélectriques du PZT sont les meilleures. Figure I.12 donne le diagramme de phase du PZT en fonction du pourcentage de Titanate de Plomb en solution solide dans le Zirconate de Plomb, les deux étant miscibles en toute proportion. Nous pouvons noter qu'une petite zone correspondant à une céramique pauvre en titane est anti-ferroélectrique (notée AF), la partie grise est la zone morphotrope [9].

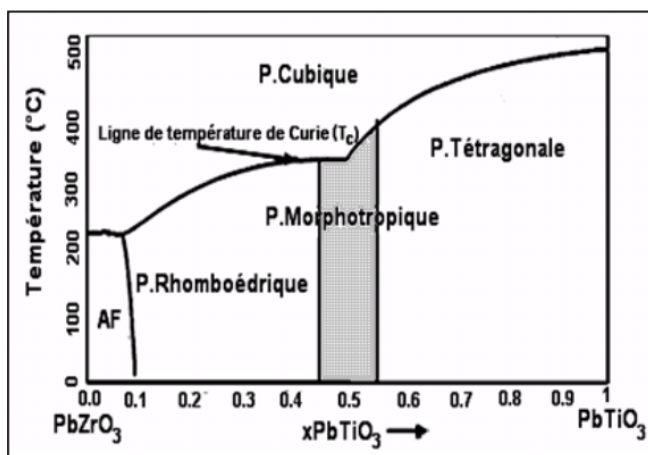


FIGURE I.12 – Diagramme de phase du PZT

## I.8 Réaction chimique de formation PZT

Matsuo et Sazaki ont proposé le diagramme de la Figure I.13[15] qui décrit la séquence des réactions chimiques qui ont lieu en fonction de la température de frittage. Tout commence par la formation de la solution solide  $PbTiO_3$  de structure quadratique avec laquelle réagissent ensuite  $PbO$  et  $ZrO_2$  pour former  $Pb(ZrTi)O_3$ . Malgré le fait que la réactivité chimique se déroule sous une atmosphère de  $PbO$  vapeur, la teneur en monoxyde du Plomb dans la solution solide  $Pb(ZrTi)O_3$  est estimée varier entre 48% et 51% moléculaire. A cause de la forte volatilité de  $PbO$  aux températures supérieures à  $1000^\circ C$ , lors de la consolidation du matériau, le produit final se trouve déficitaire en  $Pb$ , ce qui conduit à des fluctuations de la composition et à la présence, presque toujours de  $ZrO_2$  libre [18].

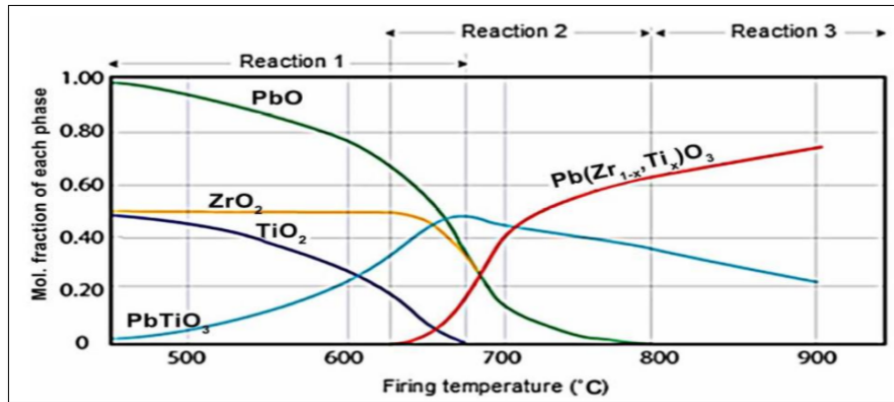


FIGURE I.13 – Diagramme de phase dans le système  $PbO : TiO_2 - PbO : ZrO_2$  en fonction de la température.

- Reaction A :  $PbO + TiO_2 \rightarrow PbTiO_3$ .
- Reaction B :  $PbTiO_3 + PbO + ZrO_2 \rightarrow Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$
- Reaction C :  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3 + PbTiO_3 \rightarrow Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$

Dans la première réaction qui se produit entre  $350$  et  $680^\circ C$ ,  $PbO$  diffuse dans  $TiO_2$ .

A ce stade, les quantités de  $PbO$  et  $TiO_2$  diminuent progressivement et une nouvelle phase, à savoir la phase  $PbTiO_3$ , est formée, tandis que la quantité de  $ZrO_2$  est constante.

Dans la seconde réaction, qui se produit entre  $620-800^\circ C$ , la quantité de phase  $PbTiO_3$  diminue et  $Pb(Zr_{1-x},Ti_x)O_3$  (PZT) lorsqu'une nouvelle phase est formée. Avec l'augmentation de la température, la quantité de cette phase augmente.

A la fin de cette étape, le  $PbO$ , le  $TiO_2$  et le  $ZrO_2$  disparaissent totalement. Dans la troisième réaction qui commence à  $800^\circ C$ , la quantité de phase  $Pb(Zr_{1-x},Ti_x)O_3$  augmente, alors que la phase de  $PbTiO_3$  diminue[19].

## I.9 Classification des dopants

Les matériaux ferroélectriques sont rarement utilisés pour des applications techniques ou très spécifiques dans leur formulation simple : Afin d'optimiser leur intégration dans les dispositifs, ils sont généralement modifiés par l'ajout d'un ou plusieurs cation étrangers qui vont se substituer aux sites A ou B de la structure pérovskite  $ABO_3$  et parfois par des anions en remplacement de l'oxygène figure I.14. Les dopants sont généralement classés en trois catégories[2].

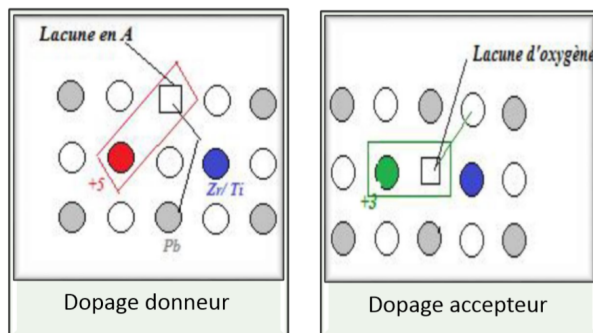


FIGURE I.14 – Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs.

Les substituons les plus utilisées sont listé dans le Tableau I.1 [19].

TABLE I.1 – Les substituons donneurs et accepteurs connu dans la pérovskite PZT.

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

les dopants sont généralement classés en trois catégories :

### 1. Les dopants isovalents

Ce sont les dopants qui ont une valence égale à celle de l'ion substitué, par exemple de  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  en site A et  $Ce^{4+}$  en site B de la pérovskite. Ces dopants augmentent le caractère ionique de la maille, ce qui se traduit par une diminution du point de Curie et une augmentation de la permittivité diélectrique du PZT à température ambiante.

### 2. Les dopants accepteurs

Ce sont les dopants qui ont une valence inférieure à celle de l'ion substitué, par exemple, on peut citer  $K^+$

et  $Na^+$  en site  $A$  et  $Fe^{2+/3+}$  et  $Ni^{2+/3+}$  en site  $B$ . Généralement, les dopants accepteur entraînent un vieillissement des propriétés du matériau et donc la présence d'un champ interne. Ils provoquent également une augmentation :

- du facteur de qualité mécanique,
- du champ coercitif,
- de la conductivité

et une diminution :

- de la permittivité,
- des pertes diélectriques,
- des coefficients de couplage,

de la taille des grains de la céramique. Les matériaux dopés avec des accepteurs sont dits durs car ils se dépolarisent difficilement sous l'action d'une contrainte.

### 3. Les dopants donneurs

Ce sont les dopants qui ont une valence supérieure à celle de l'ion substitué, comme  $La^{3+}$  en site  $A$  ou  $Nb^{5+}$  et  $W^{6+}$  en site  $B$ . Les dopants donneurs entraînent généralement une augmentation :

- de la permittivité,
- des pertes diélectriques,
- des coefficients de couplage,
- de la compliance élastique.

On observe également une diminution :

- du facteur de qualité mécanique,
- du champ coercitif,
- de la conductivité,
- du point de Curie.

Les matériaux dopés avec des donneurs ne sont pas ou peu affectés par le vieillissement. Ils sont dits doux car ils sont facilement dépolarisables et ils entraînent des effets opposés à ceux induits par les dopants accepteurs.

Enfin, il est aussi possible de doper une céramique avec plusieurs substituants donneurs et/ou accepteurs. L'influence globale du dosage sur les propriétés du matériau dépend alors de la concentration et de la valence de chaque substituant[20].

## Bibliographie

- [1] Hayet Menasra. *Le Diplôme de Doctorat en Sciences. Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire :  $Pb_{0.95}(La_{1-z}, Biz)_{0.05}[(Zr_{0.6}, Ti_{0.4})_{0.95}(Mn_{1/3}, Sb_{2/3})_{0.05}]O_3$* . PhD thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2015.
- [2] Bounab Karima. *Le Diplôme de Doctorat en Sciences. Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT*. PhD thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2015.
- [3] Kourat Djedjiga. *Le Diplôme de magister en Sciences. Modélisation de la repture diélectrique dans les céramiques à haute teneur en alumine soumises à des contraintes électriques*. PhD thesis, Université de Tizi-Ouzou, 2012.
- [4] Kribaa Oum Keltoum. *Le Diplôme de Doctorat en Sciences. Etude des caractéristiques microstructurales et électriques de la solution solide  $Pb_{1-x-y}Sm_xNd_y [(Zr_{0.55}, Ti_{0.45})_{1-z}, z (Y_{2/3}, Mo_{1/3})_{1/2}, z (Y_{2/3}, Ni_{1/3})_{1/2}] O_3$  Dans le système quaternaire*. PhD thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2015.
- [5] Kribaa Oum Keltoum and Boutarfaia Ahmed. The study of reaction sequences for formation of solid solution of ceramic material :  $Pb_{1-2x}Sm_xNd_x [(Zr_{0.55}; Ti_{0.45})_{1-0.02, 0.01}(Y_{2/3}, Mo_{1/3}), 0.01(Y_{2/3}, Ni_{1/3})] O_3$  and the study of these structures. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 1 :217–221, 2013.
- [6] Meklid Abdelhek and Boutarfaia Ahmed. Modelling, measurement and control c. *Journal homepage : [http://iicta.org/Journals/MMC/MMC\\_C](http://iicta.org/Journals/MMC/MMC_C)*, 79(1) :1–5, 2018.
- [7] Malika ABBA. *Le Diplôme de Doctorat en Sciences. Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT :  $Pb_{1-y}La_y [Zr_x Ti_z ( Mo_{1/3} In_{2/3} )_{1-(x+z)}]_{1-y}$* . PhD thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [8] B. Guiffard. *Le Diplôme de Doctorat en Sciences. Elaboration et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type PZT fluoré*. PhD thesis, Université de Lyon, 1999.
- [9] Kahoul Fraes. *Le Diplôme de Doctorat en Sciences. Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotrope (FMP)*. PhD thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [10] A Chérif, S Boumous, and S Belkhiat. Modélisation par élément finis des effets piézoélectriques du pzt en couche mince par la méthode de la poutre vibrante. In *3rd conference on electrical engineering*, pages 04–06, 2004.

- [11] Fadil Fatima. *Le Diplôme de Doctorat en Sciences. Synthèse et caractérisation des matériaux PT : Mg et LN : Mg/Ho en vue de fabrication de fibres cristallines*. PhD thesis, Université de Lorraine-France, 2012.
- [12] Ben amor Loubna. *Le Diplôme de Doctorat en Sciences. Les Propriétés électriques et structurales des céramiques quaternaires de type PZT*. PhD thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2018.
- [13] DA Berlincourt, C Cmolik, and H Jaffe. Piezoelectric properties of polycrystalline lead titanate zirconate compositions. *Proceedings of the IRE*, 48(2) :220–229, 1960.
- [14] Meklid Abdelhek. *Le Diplôme de Doctorat en Sciences. Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate-Titanate de plomb (PZT)*. PhD thesis, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER-BISKRA, 2018.
- [15] Ali Mirzaei, Maryam Bonyani, and Shahab Torkian. Effect of nb doping on sintering and dielectric properties of pzt ceramics. *Processing and Application of Ceramics*, 10 :175–182, 2016.
- [16] I Chihi, M Baazaoui, Saoussen Mahjoub, W Cheikhrouhou-Koubaa, M Oumezzine, and Kh Farah. Study of the magnetic and magnetocaloric properties of new perovskite-type materials : La<sub>0.6</sub>ba<sub>0.2</sub>sr<sub>0.2</sub>mn<sub>1-x</sub>fe<sub>x</sub>o<sub>3</sub>. *Applied Physics A*, 125(9) :627, 2019.
- [17] M Shuaib and DA Hall. Influence of atmospheric annealing on the conductivity of mn-doped pzt ceramics. In *Key Engineering Materials*, volume 442, pages 415–421. Trans Tech Publ, 2010.
- [18] Hamzioui Louanes, Kahoul Fares, Zoleikha Necira, Abdessalem Nora, and Boutarfaia Ahmed. Effects of phosphorus addition on piezoelectric and mechanical properties of pb<sub>0.98</sub>ca<sub>0.02</sub>[(zr<sub>0.52</sub>ti<sub>0.48</sub>)<sub>0.98</sub>(cr<sub>3+</sub><sub>0.5</sub>, ta<sub>5+</sub><sub>0.5</sub>)<sub>0.02</sub>]o<sub>3</sub>. *Energy Procedia*, 36 :1168–1174, 2013.
- [19] Kennour Sadia. *Synthèse par technique sol-gel et caractérisation de compositions diélectriques de formulation (1-x)Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3-x</sub>BaTiO<sub>3</sub>*. PhD thesis, UMMTO, 2011.
- [20] Kennour Sadia. *Le Diplôme de Doctorat en Sciences. Synthèse par thechnique sol-gel et caractirisation de composition diélectriques de formulation (1-x)Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3-x</sub>BaTiO<sub>3</sub>*. PhD thesis, Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, 2011.

## **Chapitre II**

### **Techniques expérimentales**



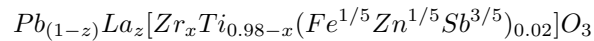
# Chapitre II

## Techniques expérimentales

### II.1 Introduction

L'intérêt porté sur les propriétés des matériaux ayant les caractéristiques ferroélectriques tels que les solutions solides de types PZT et ses dérivés a entraîné le développement d'une grande variété de méthodes pour les préparer[1].

Dans ce chapitre nous présentons les différentes étapes que nous avons suivies pour obtenir nos échantillons. Nous avons préparé différentes compositions de céramique piézoélectrique à base de  $Pb(ZrTi)O_3$  selon la formule suivante :



Avec z prend la valeur  $z = 0.05$  :

$Pb_{0.95}La_{0.05}[Zr_xTi_{0.98-x}(Fe^{1/5}Zn^{1/5}Sb^{3/5})_{0.02}]O_3$  et x prend les valeurs successivement :

$x=0.49 Pb_{0.95}La_{0.05}[Zr_{0.49}Ti_{0.49}(Fe^{1/5}Zn^{1/5}Sb^{3/5})_{0.02}]O_3$ .

$x=0.50 Pb_{0.95}La_{0.05}[Zr_{0.50}Ti_{0.48}(Fe^{1/5}Zn^{1/5}Sb^{3/5})_{0.02}]O_3$ .

$x=0.51 Pb_{0.95}La_{0.05}[Zr_{0.51}Ti_{0.47}(Fe^{1/5}Zn^{1/5}Sb^{3/5})_{0.02}]O_3$ .

$x=0.52 Pb_{0.95}La_{0.05}[Zr_{0.52}Ti_{0.46}(Fe^{1/5}Zn^{1/5}Sb^{3/5})_{0.02}]O_3$ .

### II.2 Méthodes de préparation des oxydes mixtes

La chimie du solide offre divers modes de préparation des catalyseurs oxyde mixtes (spinelles, pérovskite, pyrochlore...). Les propriétés catalytiques de ces derniers dépendent du mode et des conditions de prépara-

tion ainsi que de la température de synthèse, le but étant aussi d'augmenter leurs surfaces spécifiques, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxydes mixtes.

Les principales méthodes utilisées pour cette voie peuvent être séparées en deux catégories selon le mode de synthèse :

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

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

### II.2.1 La méthode céramique

La méthode céramique (CM), c'est la méthode la plus simple pour la production de matériaux céramiques [2]. Cette méthode consiste à faire réagir à haute température un mélange réactionnel constitué des différents solides précurseurs pulvérulents (éventuellement sous atmosphère réactive)[3].

La méthode céramique est caractérisée par le fait que les solides ne sont pas portés à leurs températures de fusion et les réactions s'effectuent à l'état solide. Une telle réaction ne se produit qu'à l'interface entre les grains des solides. Lorsque la couche de surface a réagi, la réaction ne peut se poursuivre que si les réactifs diffusent depuis le cœur vers l'interface. L'élévation de la température accélère la réaction car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'à température ordinaire[4].

TABLE II.1 – les avantages et les inconvénients

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

## II.3 Procédure expérimentale

### II.3.1 Produits de départ

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

#### II.3.1.1 Les produits de base

La préparation des solutions solides a basé trois oxydes. L'oxyde de plomb  $PbO$ , Oxyde de Zirconium  $ZrO_2$  et Oxyde de titane  $TiO_2$ .

##### — Oxyde de plomb $PbO$ :

Le monoxyde de plomb Figure II.1 de formule  $PbO$  est une poudre cristalline jaune obtenue par chauffage du plomb en présence d'air. Sa forme naturelle est la litharge [5]. Le monoxyde de plomb ou  $PbO$  est une poudre cristalline obtenue par chauffage du plomb en présence d'air.

Il est dimorphe, car il subit à  $488.5^\circ C$  une transformation polymorphique qui le fait passer d'une structure quadratique à une structure orthorhombique.

On appelle  $\alpha$  la variété quadratique, de couleur rouge et  $\beta$  la variété orthorhombique de couleur jaune.

La variété orthorhombique est stable aux températures supérieures à  $488.5^\circ C$ .

Lors d'un refroidissement la transformation de  $\beta PbO \rightarrow \alpha PbO$  est très lente et la variété  $\beta$  reste à l'état métastable dans un large domaine de température.

La variété  $\alpha$  a une structure en feuilles de  $PbO$  superposées, chaque feuillet est formé d'une couche d'oxygène encadrée de part et d'autre par deux couches de plomb, chaque atome d'oxygène est lié tétraédriquement à un atome de plomb (II)[6].



FIGURE II.1 – La poudre de monoxyde de plomb  $PbO$ .

##### — Oxyde de Zirconium $ZrO_2$ :

C'est une poudre blanche Figure II.2, il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion, une conductivité thermique basse. La structure est de type fluorine. La maille

est monoclinique de paramètres  $a = 5,14 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,20 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,21 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 80,45^\circ$ . Présente un point de fusion à  $2677^\circ\text{C}$  et un point d'ébullition à  $3500^\circ\text{C}$  [7].



FIGURE II.2 – Oxyde de Zirconium  $ZrO_2$

— **Dioxyde de titane  $TiO_2$**  :

C'est une poudre blanche au froid et jaune au chaud Figure II.3. Il présente un point de fusion à  $2000^\circ\text{C}$  et un point d'ébullition à  $3000^\circ\text{C}$ . Le rutile  $TiO_2$  est de structure quadratique et de paramètres  $a = 4,59 \text{ \AA}$  et  $c = 2,96 \text{ \AA}$  [8].



FIGURE II.3 – Oxyde de titane  $TiO_2$

### II.3.1.2 Les dopants

Les zircono-titanate de plomb PZT sont des matériaux largement utilisés dans diverses applications, mais rarement dans une formulation chimique simple. Ils sont souvent modifiés par l'introduction d'éléments de substitution (dopants) dans les sites  $A$  ou les sites  $B$ , de leur structure pérovskite  $ABO_3$ . Le rôle des dopants est généralement l'amélioration des propriétés de ces matériaux en vue de leurs adaptations à des applications bien spécifiques [9].

— **Trioxyde de di-antimoine ( $Sb_2O_3$ )** :

Le trioxyde de di-antimoine ( $Sb_2O_3$ ) se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanche, peu soluble dans l'eau. C'est le produit de la réaction entre le trichlorure d'antimoine et l'eau et il se forme éga-

lement lors de la fonte de minerais contenant de l'antimoine, il se retrouve en faible quantité dans l'écorce terrestre. Le trioxyde de di-antimoine est également appelé «trioxyde de di-antimoine »ou «oxyde d'antimoine »et dans l'industrie, on parle de «blanc d'antimoine »[10].



FIGURE II.4 – Trioxyde de di-antimoine  $Sb_2O_3$ .

— **L'oxyde de Zinc  $ZnO$  :**

L'oxyde de zinc est une poudre blanche Figure II.5. C'est un matériau polyvalent occupant une place de choix dans des domaines très différents. Au niveau structural, l'oxyde de zinc est un cristal de forme wurtzite[11].



FIGURE II.5 – L'oxyde de Zinc  $ZnO$ .

— **L'oxyde de fer  $Fe_2O_3$  :**

Il est obtenu par le chauffage du  $FeO(OH)$  à la température  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  sa couleur est gouge-brun figure II.6 . Il est utilisé dans les pâtes à basse température et les émaux [12].

FIGURE II.6 – L'oxyde de fer  $Fe_2O_3$ .

— **Oxyde de lanthane  $La_2O_3$  :**

$La_2O_3$  est un composé inorganique contenant l'élément des terres rares lanthane et de l'oxygène. Il est utilisé pour développer des matériaux ferroélectriques, en tant que composant de matériaux optiques, et est une matière première pour certains catalyseurs.

FIGURE II.7 – Oxyde de lanthane  $La_2O_3$ .

## II.4 Mode de préparation des échantillons

Dans notre étude les céramiques de type PZT ont été synthétisées à partir d'un mélange d'oxydes. Les composés de départ sont des produits commerciaux :  $PbO$  (jaune),  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $La_2O_3$ ,  $ZnO$  et  $Sb_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ . Le (tableau II.2) ci-dessous résume les caractéristiques des produits de départ. Ces composés sont des produits purs «pour analyse »pour lesquels le taux d'impuretés résiduelles n'affecte pas les propriétés physiques de façon remarquable.

TABLE II.2 – Caractéristiques des produits de départ

L'Oxyde		Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Fournisseur
La matrice de bases	$PbO$	223.19	99	Accros
	$TiO_2$	79.87	99	Alfa Aesar
	$ZrO_2$	123.22	99	Alfa Aesar
Les dopants	$Sb_2O_3$	291.5	99.6	Alfa Aesar
	$ZnO$	81.37	99.6	
	$Fe_2O_3$	159.69	99.6	Biochem
	$La_2O_3$	325.82	99.6	Alfa Aesar

Les différentes étapes de la méthode de synthèse par cette voie sont illustrées dans la Figure II-8 [13].

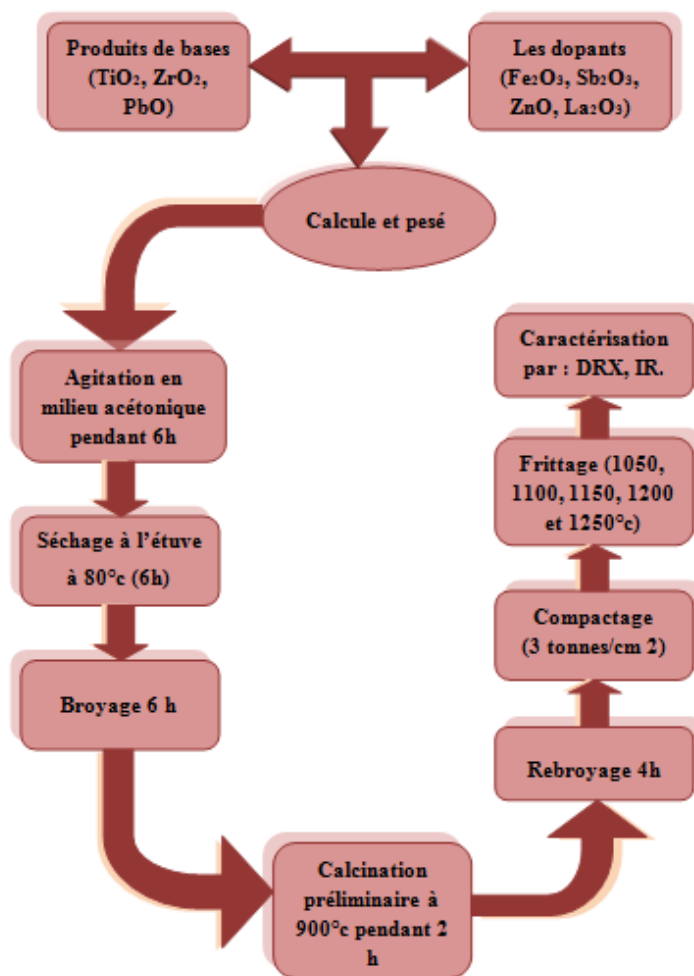


FIGURE II.8 – Les principales d'étapes de préparation des céramiques de PZT.

Typiquement, le profil thermique nécessaire à l'obtention d'une céramique de type PZT se décompose en quatre étapes : broyage, mise en particule, mise en forme et frittage.

### II.4.1 Pesée et agitation

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

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

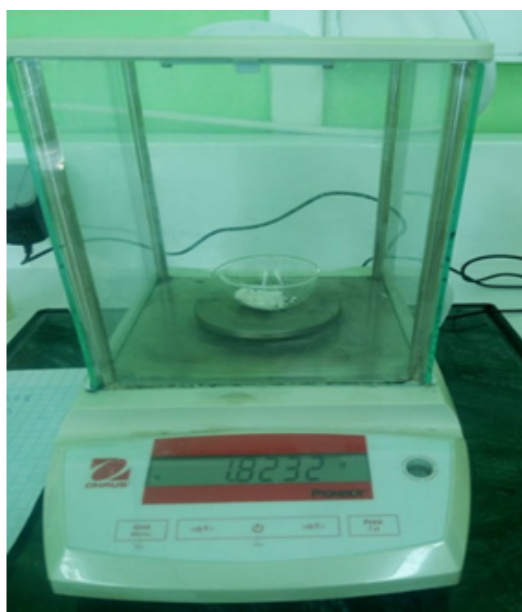


FIGURE II.9 – Balance.

### II.4.2 Etuvage

Cette étape consiste à sécher le mélange obtenu à une température  $80^{\circ}\text{C}$  pendant un Cinq heures jusqu'à l'évaporation d'acétone. Les composés sont de nouveau sous forme de poudre.





FIGURE II.10 – Etuve.

### II.4.3 Broyage

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



FIGURE II.11 – Un mortier en verre.

### II.4.4 Calcination

On fait la calcination pour la formation de la phase pérovskite. Dans ce but-là, les échantillons, sont placés sur une creuset soumis à un cycle thermique au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée. La calcination se fait dans un four (Nabertherm) à régulation programmable. On note que le cycle thermique de calcination de la solution solide PZT broyée est motionné dans la FigureII.12.

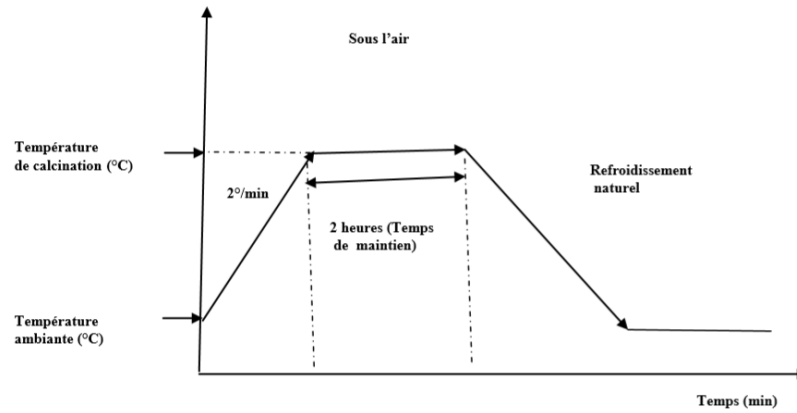


FIGURE II.12 – Schéma des cycles de calcination.



FIGURE II.13 – le four utilisé dans la Calcination.

## II.4.5 Rebroyage

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



FIGURE II.14 – Rebroyage après la calcination.

### II.4.6 Mise en forme

La mise en forme des échantillons est faite sous pression uniaxiale de la poudre de 1,2 g de poids à 3500Kg/cm<sup>2</sup> en utilisant une presse hydrostatique figure II.15, les échantillons prennent alors des formes cylindriques de diamètre fixe (13 mm) et d'épaisseur variable selon la force appliquée[14].



FIGURE II.15 – La presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles.

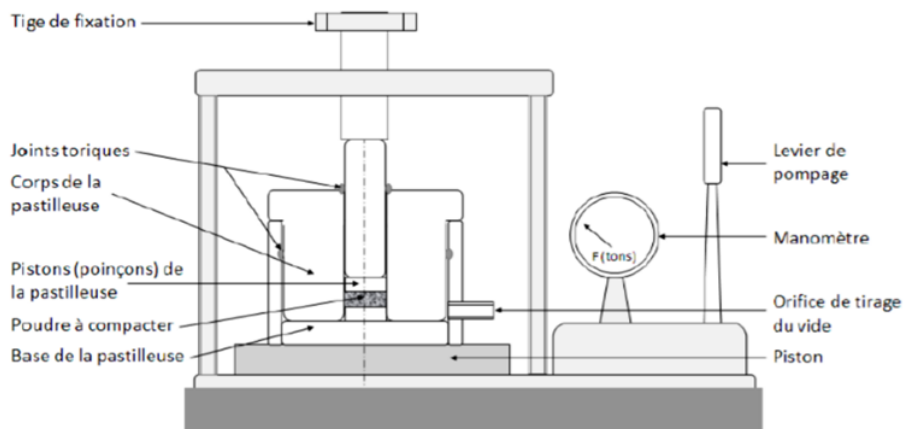


FIGURE II.16 – Schéma de principe de la compression uni-axiale.

### II.4.7 Frittage

Le frittage peut être défini comme la consolidation par action de la chaleur d'une agglomération granulaire plus ou moins compacte, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs de ses constituants il minimise l'énergie libre de surface d'un solide[15].

### II.4.7.1 Les conditions de frittage

Le frittage des échantillons est une opération délicate, elle dépend essentiellement de deux paramètres, la température (cinétique et palie) et l'atmosphère de frittage, ces deux paramètres influents directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau[16]. Le gros problème qui se pose Lors de frittage de la céramique PZT, est la volatilité de l'oxyde de plomb  $Pb_3O_4$  qui est très volatile [ $T \geq 900C$ ]. Alors la quantité de la poudre  $PbZrO_3$ , ajoutée pour minimiser la volatilisation de  $PbO$ , a été contrôlée pour chaque frittage. Ainsi, la perte ou l'excès de masse a été contrôlée en pesant l'échantillon avant et après frittage. Notant qu'elle ne doit pas dépasser une valeur de.

La température optimale de frittage correspond à l'équilibre évaporation décondensation de PbO [17].

Les deux types de frittage les plus utilisés sont :

— **Frittage en phase solide (conventionnel) :**

lorsqu'il n'y a pas fusion, ce sont alors uniquement les défauts ponctuels qui interviennent.

— **Frittage en phase liquide :**

lorsqu'une partie de la matière atteint la fusion, on a alors des phénomènes de viscosité et de mouillabilité qui entrent en jeu.

### II.4.7.2 Les différents stades du frittage

Les différentes techniques de mise en forme des poudres de céramique, permettent d'obtenir un échantillon compact possédant une densité relative allant de 40 à 60 de la densité théorique. Le frittage a alors pour but de faire croître les liaisons entre les grains, consolidant ainsi le matériau. Trois étapes, dont chacune recouvre partiellement la suivante, peuvent être distinguées afin de décrire l'évolution du matériau figure II.17 [17] :

— **Stade initial :**

pour une densité relative inférieure à 65 ( $Dr < 65$ ) de la densité théorique, des liaisons (joints de grains) se forment, créant une certaine tenue mécanique. Les grains ne sont plus séparés, édifiant un squelette traversé de pores ouverts sur l'extérieur (porosité ouverte).

— **Stade intermédiaire :**

pour  $65 < Dr < 92$ , les pores ouverts diminuent de volume, jusqu'à se scinder en de nombreux pores fermés (porosité fermée).

— **Stade final :**

pour  $92 < Dr < 100$ , les pores étant isolés dans la matrice, cette dernière étape consiste à éliminer la porosité fermée.

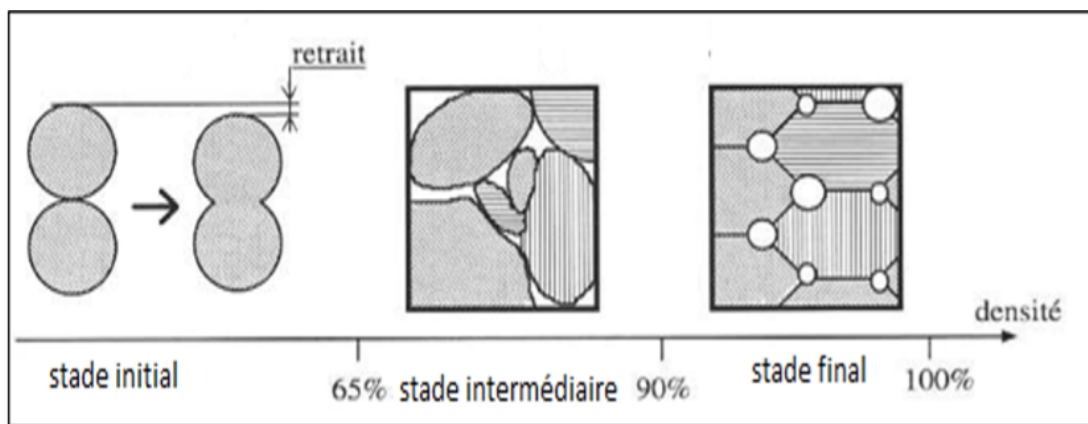


FIGURE II.17 – Les différents stades du frittage.

En fait, les échantillons à fritter sont placés sur un petit creuset en alumine, en évitant le contact entre les pastilles frittées[18], le creuset est ensuite placé sur une nappe d'alumine au sein de laquelle une quantité de  $PbZrO_3$ . Finalement on couvre notre creuset avec un autre plus grand selon la Figure II.18 [16].

Nos échantillons sont frittés pendant 120 min et avec une vitesse de  $2^{\circ}C/min$  dans un four programmable à différentes températures : 1050, 1100, 1150, 1200 et 1250  $^{\circ}C$  [19], selon le cycle thermique de la Figure II.19 .

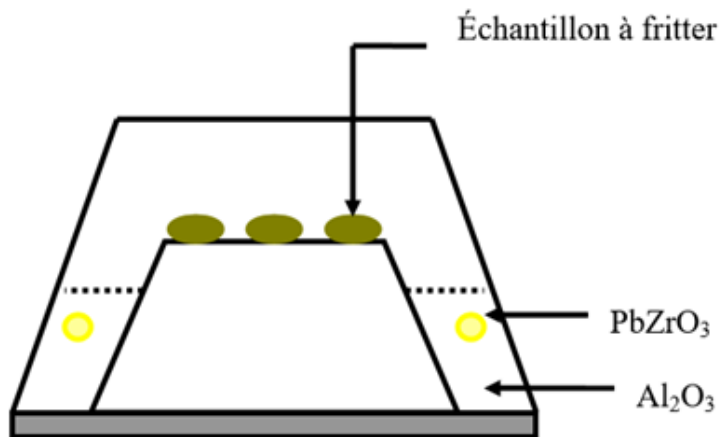


FIGURE II.18 – Dispositif De Frittage.

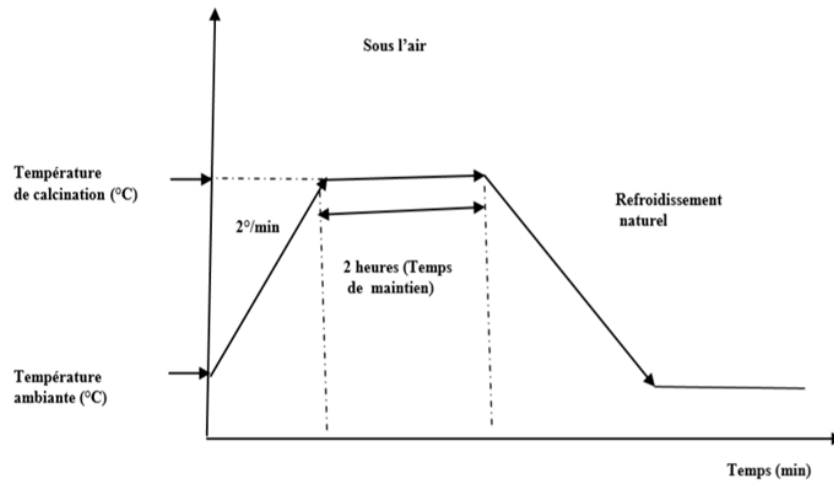


FIGURE II.19 – Cycle thermique de frittage.



FIGURE II.20 – Les étapes de frittage.

## II.5 Techniques de caractérisation structurales des poudres calcinées et céramiques frittées

### II.5.1 La densité (d)

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[1].

Afin d'optimiser la température de frittage pour les échantillons choisis dans cette étude, des mesures de densité sont réalisées à partir des mesures géométriques (diamètre et épaisseur) sur chaque pastille pour les quatre échantillons frittés à différentes températures (1050, 1100, 1150, 1200 et 1250°C). Ces mesures sont faites par un Pied à coulisse électronique.



FIGURE II.21 – Pied à coulisse électronique.

La densité ( $d$ ) est calculée par la formule [20] :

$$d = \frac{m}{\pi\left(\frac{\varnothing}{2}\right)^2 E}$$

Où

- $m$  : Masse du pastille (g).
- $\varnothing$  : Diamètre de la pastille (cm).
- $E$  : Epaisseur du pastille (cm).

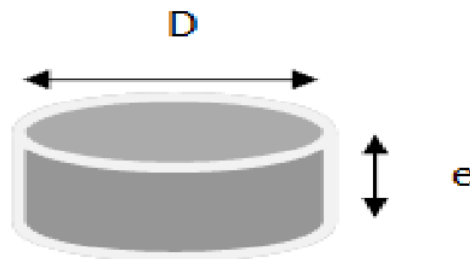


FIGURE II.22 – la Forme de pastille utilisée pour le test de densité .

## II.5.2 La porosité (P)

L'intérêt de l'étude de la porosité en fonction de la température est multiple, le plus important c'est d'aboutir à des échantillons de céramiques encore moins poreux, parce que leur propriétés mécanique dépendent de leur porosité. Ce point constitue en effet un paramètre critique dans la technologie des céramiques de type PZT [1]. La porosité est exprimée par la relation[21].

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

$$d_{exp} = \frac{m}{\pi\left(\frac{\varnothing}{2}\right)^2 E} \quad ; \quad d_{th} = \frac{MZ}{VN}$$

Avec :

- $d_{exp}$  : Densité expérimentale de la composition ( $g/cm^3$ ).
- $d_{th}$  : Densité théorique de la composition ( $g/cm^3$ ).
- $M$  : Masse molaire de l'échantillon.
- $Z$  : Nombre d'unités formulaires par maille.
- $N$  : Nombre d'Avogadro.
- $V$  : Volume de la maille.

### II.5.3 Technique de diffraction des rayons X sur poudres

La diffraction des rayons X est considérée comme une technique clé pour résoudre les structures cristallines grâce à sa grande sensibilité aux changements affectant la maille élémentaire de cristaux ou de matériaux polycristallins[22].

La préparation des échantillons semble être un des paramètres essentiel à l'obtention des résultats reproductibles et de bonnes qualités, car les trois informations principales obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par l'échantillon[23] :

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

La diffraction des rayons X par les cristaux a été découverte par friedrich, knipping et von Laue en 1912 sont principe s'articule sur la loi de Bragg. La FigureII.23 illustre le principe de la loi de Bragg. Le cristal constitué de plans atomiques séparés d'une distance « $d$ » reçoit un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde « $\lambda$ ». Les mesures de diffraction de rayons X ont été effectuées en positions des plans diffractés sont données par la relation de Bragg comme suit[24].

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

Avec :

- $d$  : distance inter-réticulaire entre les plans référencés par les indices de Miller (h,k,l);
- $\lambda$  : longueur d'onde des rayons X ;
- $\theta$  : angle de diffraction ;
- $n$  : ordre de diffraction ;



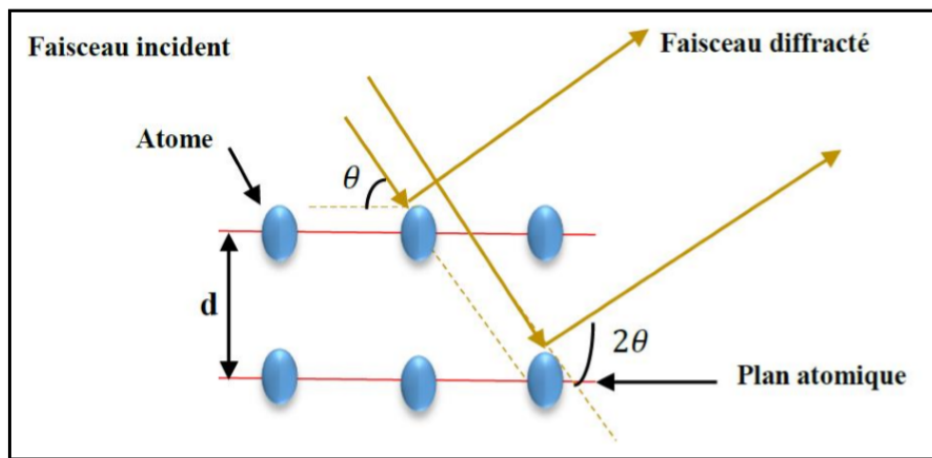


FIGURE II.23 – Principe de la loi de Bragg.

Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme  $I = f(2\theta)$ , la figure II.24[1].

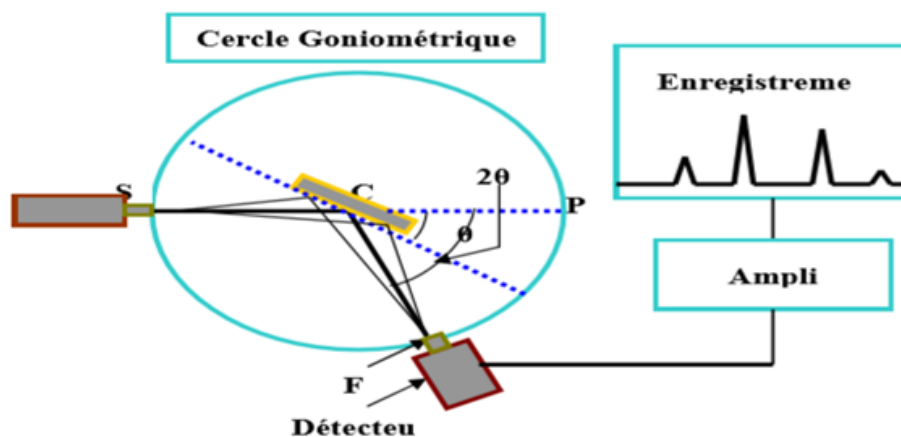


FIGURE II.24 – Principe du diffractomètre à poudre.

### II.5.3.1 L'appareillage

L'appareil utilisé est un diffractomètre en poudre (Miniflex 600 type Rigaku) au sein du laboratoire des rayons X de l'université de Biskra Figure II.25. En utilisant le rayonnement  $K\alpha$  d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à  $1.54056\text{\AA}$  et il fonction sous une tension de 40 KV et un courant de 40 mA. Les profils des raies seront mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de  $0.02^\circ$  pendant un temps de comptage de 2 secondes sur un domaine angulaire compris entre  $10^\circ$ -  $90^\circ$ .

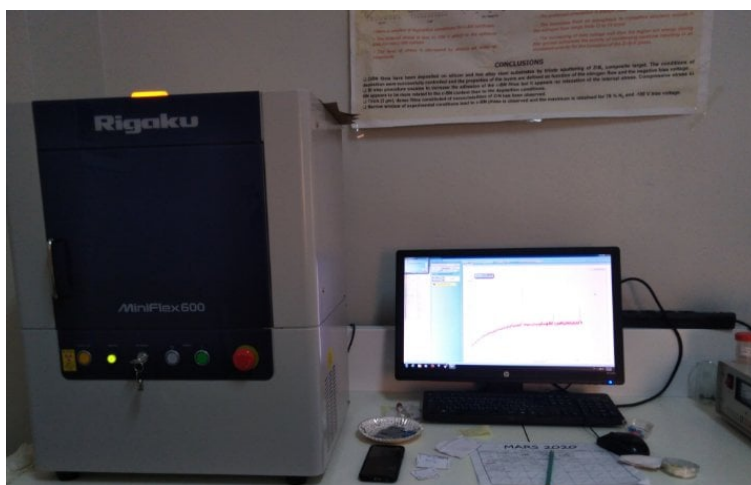


FIGURE II.25 – diffractomètre Miniflex 600 type Rigaku.

#### II.5.4 Spectroscopie infrarouge (IR)

L'absorption des infrarouges (IR) figure II.26 résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire. Elle permet de montrer la présence de groupements atomiques spécifiques dans une phase donnée. Nous avons utilisé la technique d'analyse spectrale infrarouge par transformée de Fourier, désigné dans la suite par FTIR (Fourier Transform Infrared spectroscopie). Les mesures des spectres FTIR ont été effectuées avec l'appareil IR (Shimadzu) opérant dans la gamme  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , avec une résolution spectrale de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Cependant, chaque échantillon a été pastillé dans du bromure de potassium avec une proportion de 1 à 3 unités en masse, les spectres obtenus dans la gamme  $4000\text{ à }500\text{ cm}^{-1}$ .



FIGURE II.26 – Spectromètre infrarouge FTIR utilisé.

## Bibliographie

- [1] Kahoul Fraes. *Le Diplôme de Doctorat en Sciences. Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP)*. PhD thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [2] Rigoberto López-Juárez, Federico González, and María-Elena Villafuerte-Castrejón. Lead-free ferroelectric ceramics with perovskite structure. *Ferroelectrics-Material Aspects*, 5(1) :305–330, 2011.
- [3] Zhang Yong, Sun Huajun, and Chen Wen. A brief review of  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3$ - $\text{Ba}(\text{Ca}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  based lead-free piezoelectric ceramics : Past, present and future perspectives. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 114 :207–219, 2018.
- [4] Malika Abba. *Le Diplôme de Doctorat en Sciences. Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT :  $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y}$* . PhD thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [5] Crc handbook of chemistry and physics, 88th ed editor-in-chief : David r. lide (national institute of standards and technology) crc press/taylor & francis group : Boca raton, fl. 2007. 2640 pp. \$139.95. isbn 0-8493-0488-1. *Journal of the American Chemical Society*, 130(1) :382–382, 2008.
- [6] Derafa Imad. *Thèse de Magistère. Etude comparative des propriétés électriques de  $\text{PbO}_2$  préparé par voie chimique et électrochimique*. PhD thesis, Université Ferhat Abbas-Sétif- 1, 2014.
- [7] Abdelhek Meklid. *Synthèse de Magistère, Etude de la transition de phase de la solution solide de céramiques piézoélectrique dans le système ternaire :  $(0.80-x)\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5}\text{Ni}_{1/5}\text{Sb}_{3/5})\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3/0.20\text{PbZrO}_3$* . PhD thesis, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2011.
- [8] Angenault Jacques. *Symétrie [et] structure : cristalochimie du solide : cours & exercices corrigés : premier et deuxième cycles universitaires*. Vuibert, 2001.
- [9] Bouzid Abderrazak. *Contribution à la compréhension des phénomènes de dissipation d'énergie dans les céramiques piézo-électriques de type PZT : effets du dopage au potassium et au niobium*. PhD thesis, Lyon, INSA, 2002.
- [10] Boutarfaia Ahmed et al. Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques pzt de type pérovskite  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ca}_{0.75}(\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ .
- [11] Garsi and Souad Bencharif. *Etude de l'effet tunnel dans une heterostructure semiconductrice  $\text{ZnO}/(\text{Zn}, \text{Mg})\text{O}$* . PhD thesis.
- [12] H Merazig, A Boutarfaia, Omari, C Boudaren, and B Boudine. Détermination des propriétés diélectriques et piézo-électriques des céramiques :  $\text{Xpbzr}_{0.3}\text{-ypbtio}_{3-x}\text{-zpb}(\text{fe}_{1/5}, \text{ni}_{1/5}, \text{nb}_{3/5})\text{O}_3$ .

- [13] Mrharrab Lamiae, Ababou Yahya, and Elbasset Salaheddine Sayouriand Abdelhalim. Elaboration et caractérisation des composés de structure pérovskite de formule  $Pb(x)_{0.20}Ti_{1-x}O_3$  ( $x = La, Mg, Mn, Ca, Cu, Bi$  et  $V$ ). *International Journal of Recent Advances in Multidisciplinary Research.*, 2 :801–807, 2015.
- [14] Meklid Abdelhek. *Le Diplôme de Doctorat en Sciences. Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate-Titanate de plomb (PZT)*. PhD thesis, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER-BISKRA, 2018.
- [15] D Moinard and C Rigollet. Procédés de frittage p.m. *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques*, 3320, 2011.
- [16] Hayet Menasra. *Le Diplôme de Doctorat en Sciences. Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire :  $Pb_{0.95}(La_{1-z}, Bi_z)_{0.05}[(Zr_{0.6}, Ti_{0.4})_{0.95}(Mn_{1/3}, Sb_{2/3})_{0.05}]O_3$* . PhD thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2015.
- [17] Abba Malika, Necira Zelikha, Abdesslem Nora., Meklid Abdelhek, Menasra Hayet, and Boutarfaia Ahmed. Elaboration et caractérisation diélectrique d'un matériau ferroélectrique de type pzt dope. *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 2 :221–230, 2013.
- [18] A Megriche and M Troccaz. Effects of excess pbo addition on the properties of ferroelectric doped pzt ceramics. *Materials research bulletin*, 33(4) :569–574, 1998.
- [19] Menasra Hayet, Necira Zelikha, Bouneb Karima, Maklid Abdelhak, and Boutarfaia Ahmed. Micro-structure and dielectric properties of bi substituted plzmst ceramics. 2013.
- [20] Meklid Abdelhek and Boutarfaia Ahmed. The effects of sintering temperature and titanium ratio on structural and electrical properties of new pzt-cns ceramics. *Journal homepage : [http://iieta.org/Journals/MMC/MMC\\_C](http://iieta.org/Journals/MMC/MMC_C)*, 79(1) :1–5, 2018.
- [21] Oum Keltoum Kribaa and Ahmed Boutarfaia. The study of a new ceramic pzt material  $Pb_{1-0.04}Sm_{0.02}Nd_{0.02}[(Zr_{0.55}, Ti_{0.45})_{1-2x}, x(y_{2/3}, Mo_{1/3}), x(y_{2/3}, Ni_{1/3})]O_3$  with sem and x-ray diffraction. *Materials Sciences and Applications*.
- [22] Benabdallah Feres. *Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire  $(1-x)BaTi_{1-8x}Zr_{0.2}O_3-xBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ /Corrélations structures et propriétés*. PhD thesis, Université Bordeaux 1 Université de sfax - Tunisie T, 2013.
- [23] Berti Giovanni, Rob Delhez, S Norval, Peplinski Burkhard, E Tolle, and J Verollet. Standardisation of x-ray powder diffraction methods. In *Materials Science Forum*, volume 443, pages 31–34. Trans Tech Publ, 2004.

- [24] Bedoud Khoulood, I Rahmani, H MERADI, H MERABET, and R Graine. L'effet thermique sur les couches minces du tio2 déposé par la méthode de pulvérisation cathodique. *Proceeding of Engineering and Technology–PET*, 30 :43–46, 2017.

# **Chapitre III**

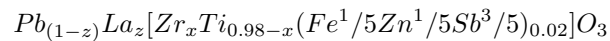
**Etude structurale et morphologique de la solution solide PLZT-FZS**

## Chapitre III

# Etude structurale et morphologique de la solution solide PLZT-FZS

### III.1 Introduction

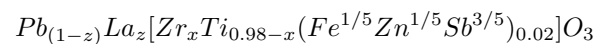
Après avoir exploré dans le chapitre précédent les conditions de synthèse des céramiques massives par voie solide et leurs caractéristiques cristallographiques, microstructurales et chimiques, nous présentons dans ce chapitre les différents résultats des mesures structurales et morphologiques obtenus par diffraction des rayons  $x$ , en suivant l'évolution de leurs coefficients et paramètres caractéristiques dans le système



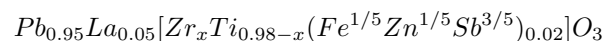
en fonction de la température de frittage, la composition des échantillons ( $x$ ).

### III.2 Synthèse

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



Avec  $z$  prend la valeur  $z = 0.05$  :



Avec  $0.49 < x < 0.52$  abrégée dans le texte comme suite PLZT-FZS. Le (Tableau III-1) présente les différentes compositions à étudier dans ce travail.

TABLE III.1 – Caractéristiques des produits de dépôts

N°d'échantillon	Matrice	Zr/Ti
1	$Pb_{0.95}La_{0.05}[Zr_{0.49}Ti_{0.49}(Fe^{1/5}Zn^{1/5}Sb^{3/5})_{0.02}]O_3$	49/49
2	$Pb_{0.95}La_{0.05}[Zr_{0.50}Ti_{0.48}(Fe^{1/5}Zn^{1/5}Sb^{3/5})_{0.02}]O_3$	50/48
3	$Pb_{0.95}La_{0.05}[Zr_{0.51}Ti_{0.47}(Fe^{1/5}Zn^{1/5}Sb^{3/5})_{0.02}]O_3$	51/47
4	$Pb_{0.95}La_{0.05}[Zr_{0.52}Ti_{0.46}(Fe^{1/5}Zn^{1/5}Sb^{3/5})_{0.02}]O_3$	52/46

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

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

TABLE III.2 – Rayons ioniques et pourcentage des éléments composant les Matrices préparé.

	Rayon ionique Å	N °Valence	composition			
			N°1	N°2	N°3	N°4
$Pb^{+2}$	1.49	2	95	95	95	95
$La^{+3}$	1.69	3	5	5	5	5
$Zr^{+4}$	0.72	4	49	50	51	52
$Ti^{+4}$	0.605	4	49	48	47	46
$Zn^{+2}$	0.74	2	0.4	0.4	0.4	0.4
$Sb^{+3}$	0.77	3	1.2	1.2	1.2	1.2
$Fe^{+3}$	0.645	3	0.4	0.4	0.4	0.4
$O^{-2}$	1.40	2	100	100	100	100

#### III.3.1 Condition d'électroneutralité

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

TABLE III.3 – Les conditions d'électroneutralité.

	$X$	$\sum_{i=1}^k X_{Ai}n_{Ai}$	$\sum_{i=1}^k X_{Bi}n_{Bi}$	$\sum_{i=1}^k X_{Ai}n_{Ai} + \sum_{j=1}^l X_{Bj}n_{Bj}$
Composition N°1	0.49	2.05	3,976	6.026
Composition N°2	0.50	2.05	3,976	6.026
Composition N°3	0.51	2.05	3,976	6.026
Composition N°4	0.52	2.05	3,976	6.026



On observe que la somme des nombres de valence pour la partie A et B de la structure pérovskite est près de six (6.026) pour toutes les compositions.

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

### III.3.2 Condition Stœchiométrique

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

TABLE III.4 – La condition stœchiométrique.

	<b>X</b>	$\sum_{i=1}^k X_{Ai}$	$\sum_{i=1}^k X_{Bi}$
Composition N°1	0.49	1	1
Composition N°2	0.50	1	1
Composition N°3	0.51	1	1
Composition N°4	0.52	1	1

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

### III.3.3 Condition géométrique

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

TABLE III.5 – La condition géométrique.

	<b>X</b>	<b>T</b>
Composition N°1	0.49	0,8989
Composition N°2	0.50	0,8984
Composition N°3	0.51	0,8979
Composition N°4	0.52	0,8974

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

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

Les échantillons de 15g sont préparés à partir du mélange des oxydes de départ selon la stœchiométrie des compositions :

TABLE III.6 – Les masses nécessaires des oxydes pour les différentes compositions.

Les oxydes	Composition			
	N°= 1	N°= 2	N°= 3	N°= 4
<i>PbO</i>	9.8766	9.8634	9.8501	9.8369
<i>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0.3771	0.3766	0.3761	0.3756
<i>ZrO<sub>2</sub></i>	2.8124	2.8659	2.9193	2.9725
<i>TiO<sub>2</sub></i>	1.8229	1.7833	1.7438	1.7044
<i>ZnO</i>	0.0150	0.0150	0.0150	0.0150
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0.0147	0.0147	0.0147	0.0147
<i>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0.0809	0.0808	0.0807	0.0806

## III.4 Résultats et discussions

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

### III.4.1 Etude morphologique des céramiques PLZT-FZS

Dans notre travail l'étude morphologique (la densité, la porosité et la microstructure) se fait après le frittage dans les différentes températures : 1050, 1100, 1150, 1200 et 1250°C.

#### III.4.1.1 La densité

L'étude de la densité est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage optimale. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [1].

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

#### — Évolution de la densité en fonction de la température de frittage :

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

électrique. Les courbes de la densité de tous les échantillons de PLZT-FZS sont présentées en fonction de la température de frittage sur la Figure III-1.

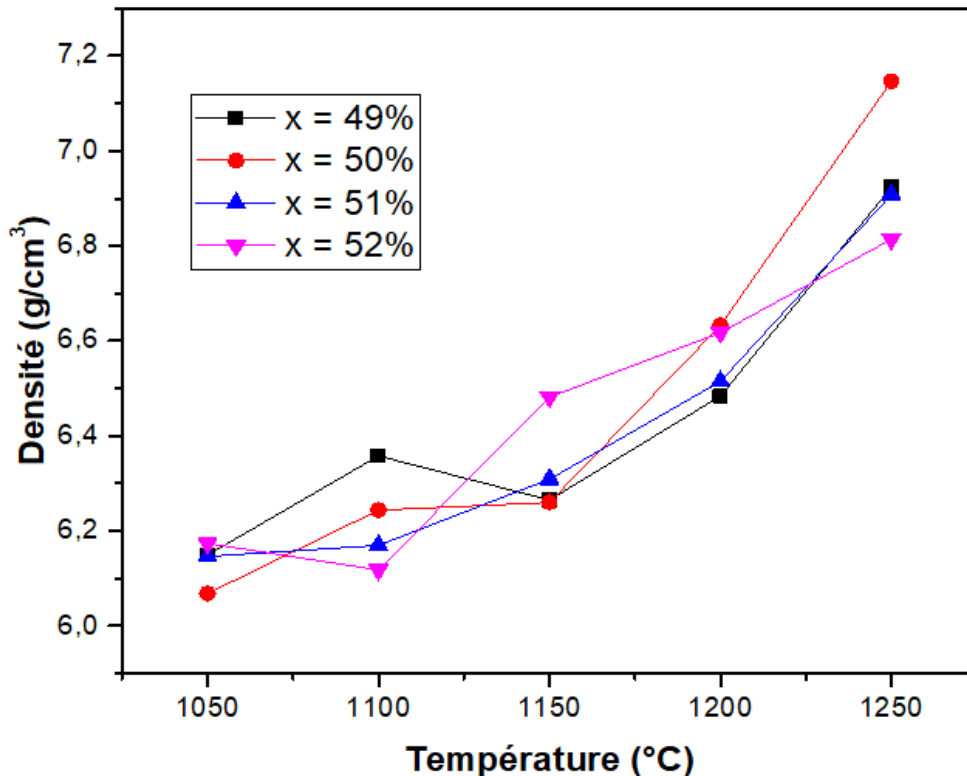


FIGURE III.1 – Evolution de la densité en fonction de la température de frittage.

On observe la même allure pour l'ensemble des courbes : la densité est minimale pour une température de frittage  $TF = 1050$  °C, elle commence à croître jusqu'à atteindre une valeur maximale à une température de frittage  $TF = 1250$  °C. Donc, on peut dire que la température de frittage  $1250$  °C est la température de frittage optimale pour cette étude. L'augmentation de densité implique une diminution du nombre des pores, donc le volume de la maille diminue et par conséquent la structure devient plus compacte[2].

La température de frittage optimale dépend de plusieurs facteurs tels que : l'addition des impuretés, la vitesse de frittage, le temps de maintien ainsi que la quantité de  $PbZrO_3$  ajoutée pour minimiser la volatilisation de  $PbO$ [3].

#### — Évolution de la densité en fonction de la composition :

L'évolution de la densité, des différents échantillons de PLZT-FZS frittée à  $1050$ ,  $1100$ ,  $1150$ ,  $1200$  et  $1250$ °C en fonction du taux de Zirconium (Zr) est illustrée dans la (Figure III-2).

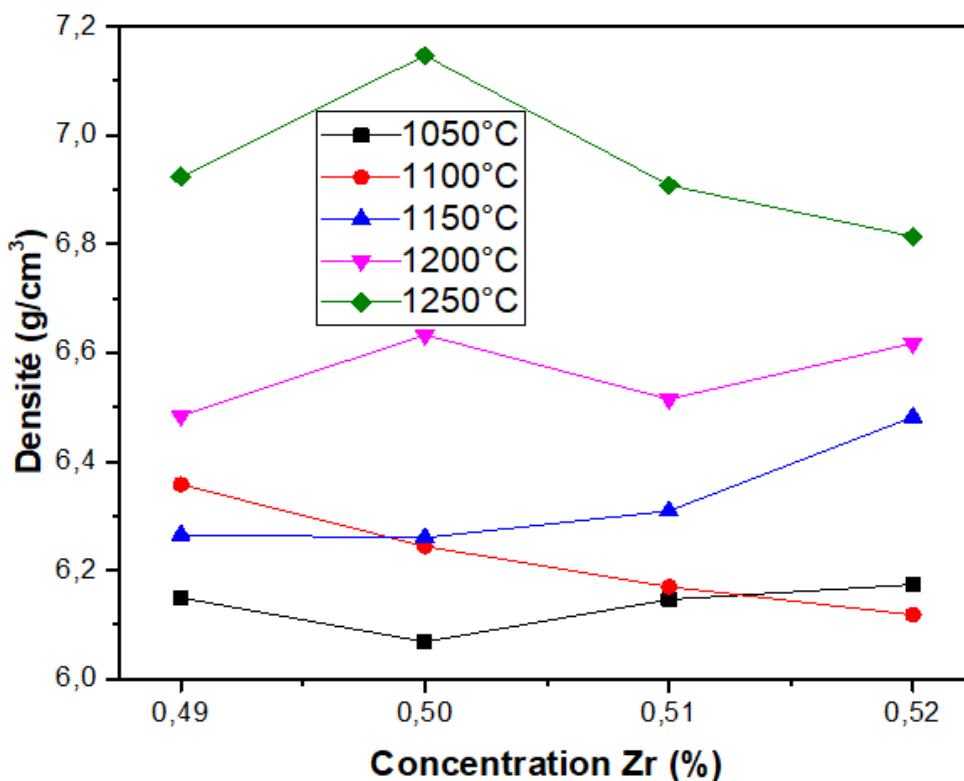


FIGURE III.2 – Evolution de la densité en fonction du taux de Zirconium (Zr).

La (Figure III-2) montre que la densité augmente avec l'augmentation du taux de Zr jusqu'à atteindre une valeur maximale de 7,1467 (g/cm<sup>3</sup>) (89,33 % de la densité théorique) pour l'échantillon N°2 (50/48) a la température de frittés à 1250°C (la température de frittage optimale), au de cette température la densité commence à diminuée une autre fois.

#### III.4.1.2 La porosité

La (figure III.3) présentent la variation de la porosité en fonction de la température de frittage pour les différents échantillons. Nous constatons que l'allure des courbes de la porosité est l'inverse de celles de la densité, elle diminue jusqu'à un minimum qui correspond à la densité maximale à 1250 °C ce qui confirme que la température optimale de frittage est 1250°C.

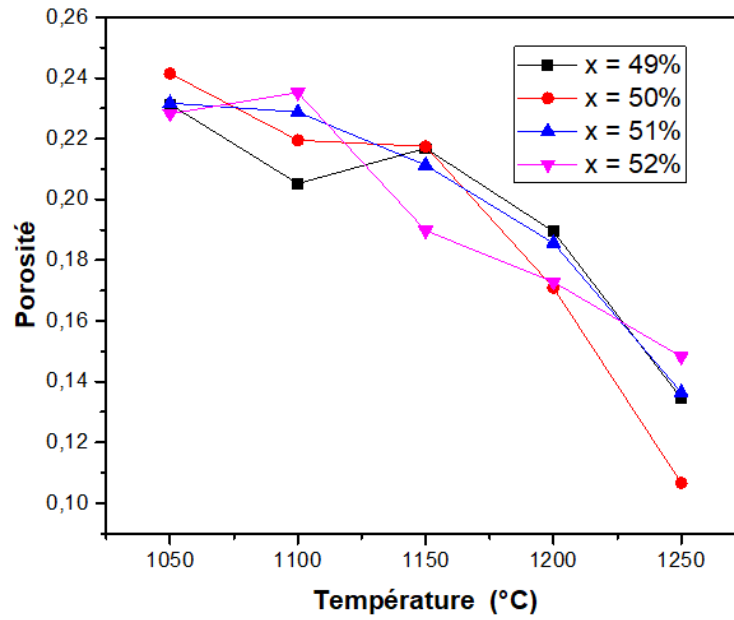


FIGURE III.3 – Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage.

La figure ( III-4) représente l'évolution de la porosité, des différents échantillons de PLZT-FZS frittés à 1050, 1100, 1150, 1200 et 1250°C en fonction de la concentration de Zirconium (Zr).

La valeur minimale de la porosité C'est pour l'échantillon (2/50/48) (à 1250°C) est de 0.1066. Ce qui confirme que la densité prend la valeur maximale pour cet échantillon.

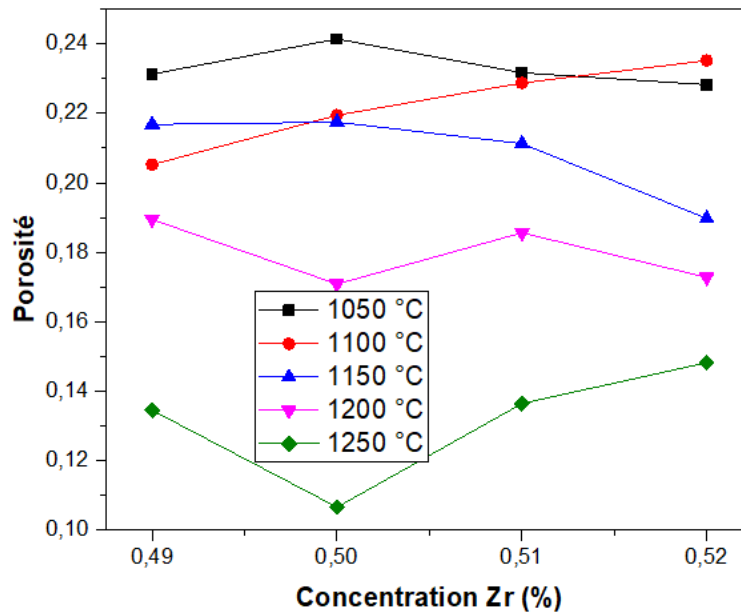


FIGURE III.4 – Evolution de la porosité en fonction de Zirconium (Zr).

### III.4.2 Caractérisation structurale des céramiques PLZT-FZS

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

Au-dessous de la température de Curie la structure de la céramique piézoélectrique de type PZT, se présente sous la forme de deux phases, l'une tétragonale (T) correspondant à la composition riche en  $PbTiO_3$ , l'autre rhomboédrique (R) correspondant à la composition riche en  $PbZrO_3$  [4, 5]. Dans la structure rhomboédrique (R), la raie (200) reste inchangé (Figure III-5.a), alors que dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002) (Figure III-5.b). [6].

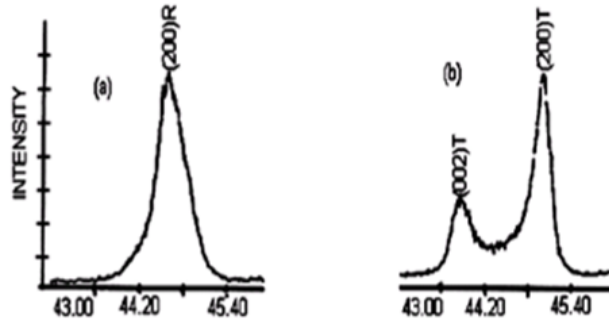


FIGURE III.5 – Spectres de diffraction des phases : rhomboédrique (R) et tétragonale (T).

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

- Allure qui présente trois maximums (Figure III-6.a).
- Allure qui présente deux maximums (Figure III-6.b).
- Allure présentant un maximum accompagné d'un point d'inflexion (Figure III-6.c).

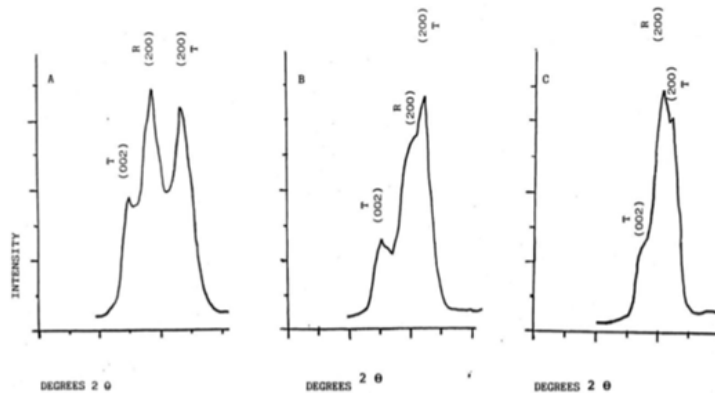


FIGURE III.6 – différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R).

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-7) ci-dessous résume les régions en  $2\theta$  les plus importantes de coexistence des phases R et T[7].

TABLE III.7 – Région de coexistence des phases Tétragonale –rhomboédrique l'indexation des plans correspondant.

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

— **Les poudres PLZT-FZS frittés :**

Selon la bibliographie, la température de calcination des céramiques PZT dopées varie selon les dopants, en général, elle est entre 800°C et 900°C[8–10]. Les composés frittés PLZT-FZS sont soigneusement broyés, puis analysés par diffraction des rayons X pour établir les phases cristallographique : Tétragonale (T), Rhomboédrique (R) et Tétragonale–Rhomboédrique (T+R). Les échantillons frittés ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre Miniflex 600 (Rigaku) utilisant le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda_{Cu K\alpha 1} : 1.54056 \text{ \AA}$ ). Les diagrammes de diffraction sont enregistrés dans le domaine angulaire  $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$  qui semble être suffisant pour l'identification des différentes phases. La diffraction du rayon X sur tous les échantillons de PLZT-FZS est effectuée à l'ambiante.

Le résultat de diffraction des rayons X concernant les quatre échantillons de PLZT dopé par  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$  et  $Sb_2O_3$  qui sont frittés à la température optimale 1250°C est illustré dans la (Figures III-7, 8, 9 et 10). Les diffractogrammes montre qu'il y a une orientation préférentielle suivant le plan (hkl) (101) situé à l'angle de diffraction  $2\theta = 31,5^\circ$ [11].

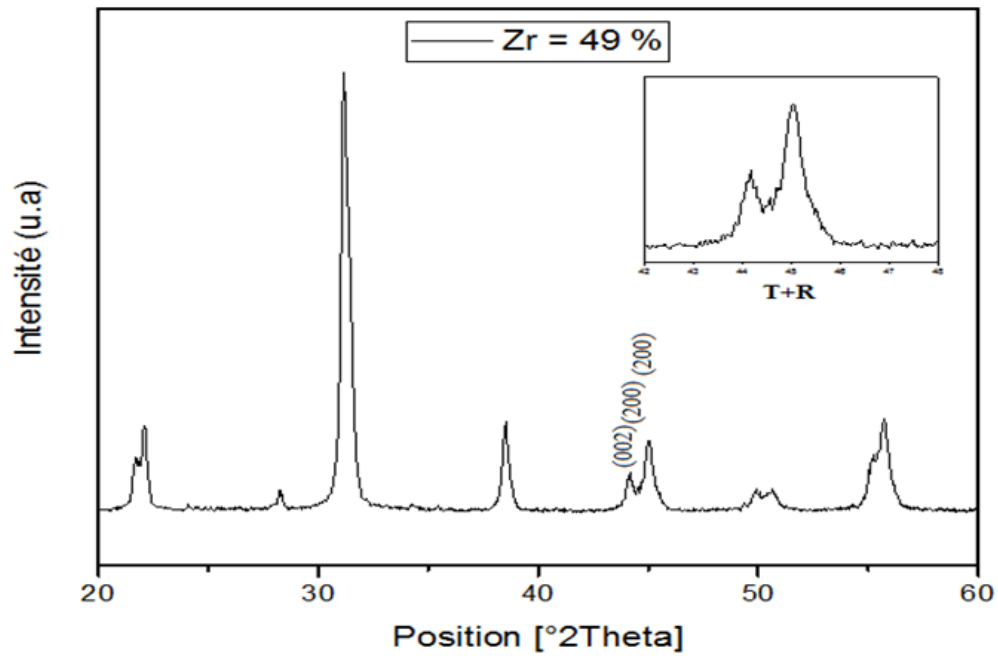


FIGURE III.7 – Diffractogramme de PLZT-FZS (49/49) frittés à 1250°C.

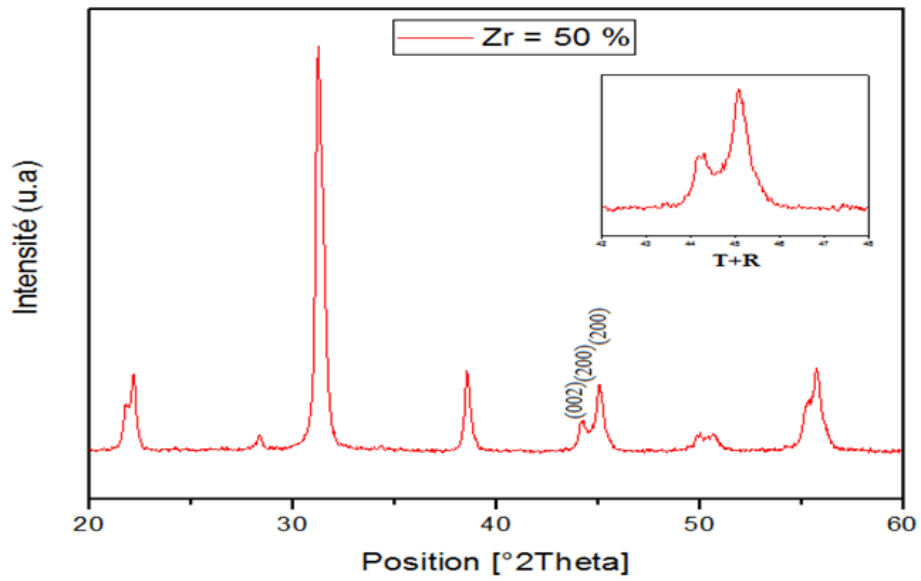


FIGURE III.8 – Diffractogramme de PLZT-FZS (50/48) frittés à 1250 °C.



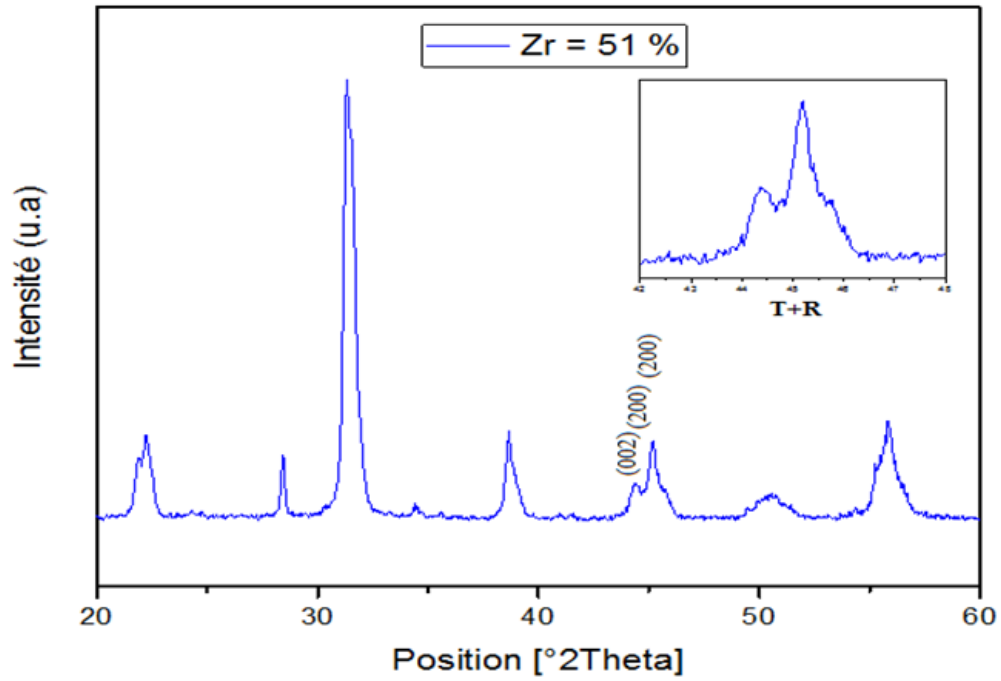


FIGURE III.9 – Diffractogramme de PLZT-FZS (51/47) frittés à 1250 °C.

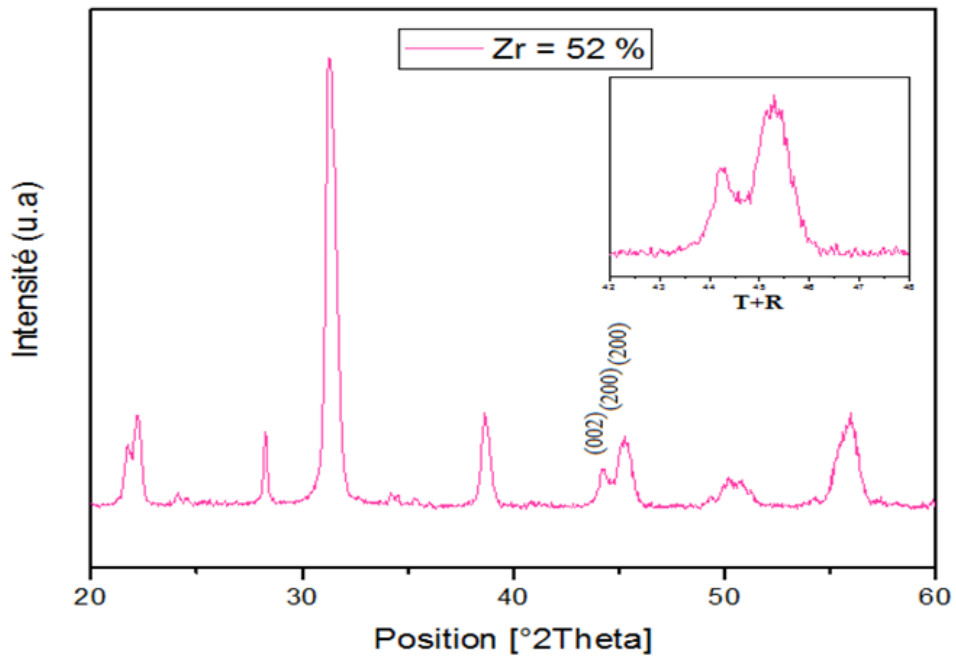


FIGURE III.10 – Diffractogramme de PLZT-FZS (52/46) frittés à 1250 °C.

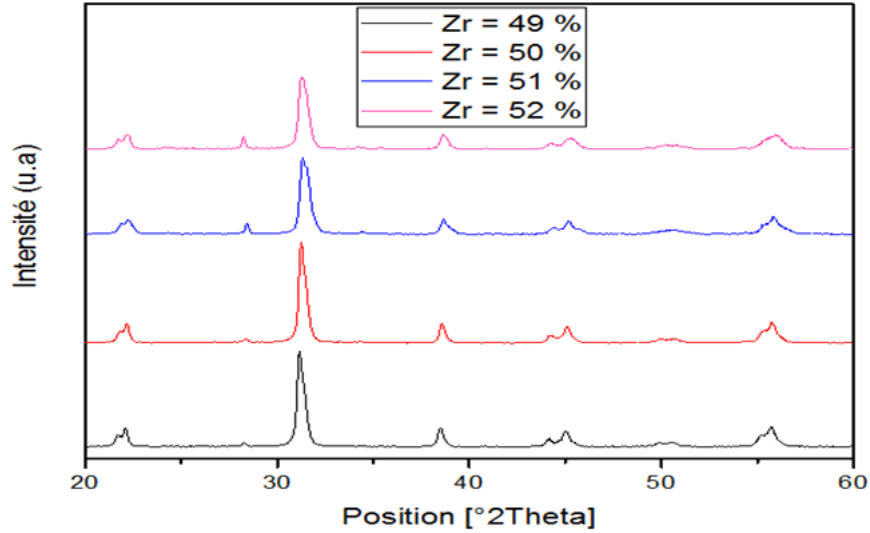


FIGURE III.11 – Diagrammes de rayons X pour tous les échantillons PLZT-FZS frittés à 1250 °C.

L'examen des diagrammes de diffraction des rayons X des différents échantillons de la solution solide PLZT-FZS frittée à 1250 °C ont montré la coexistence des deux phases ferroélectriques Tétragonale et Rhomboédrique (Tableau III-8). La coexistence des phases (T+R) est caractérisé par les pics (002) T, (200) T et (200) R dans le domaine 42-47°.

TABLE III.8 – Nature des phases cristallographiques de tous les échantillons fritté à 1180°C.

N°Echantillon	Zr/Ti	Phase Cristallographique
1	49/49	T+R
2	50/48	T+R
3	51/47	T+R
4	52/46	T+R

On constate aussi la présence de la phase parasite (pyrochlore) pour tous les échantillons frittés à 1250°C. Cette phase parasite reste toujours minoritaire pour tous les échantillons PLZT-FZS.

La quantité relative de la phase pyrochlore est estimée en utilisant l'équation du rapport de l'intensité des pics suivante [12–14].

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

—  $I_{pyro}$  : L'intensité du pic pyrochlore.

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

Les valeurs du pyrochlore passent de 4,168% à 3,759% quand la quantité de dopant Zr augmente de  $z=0,49$  à  $z=0,50$ . Puisque la quantité de pyrochlore ne dépasse pas 6% nos compositions (N°1 et N°2) sont considérées comme une seule phase PLZT-FZS dopée par contre dans les compositions PLZT-FZS (N°3 et N°4) la quantité de pyrochlore dépasse 6% donc les deux compositions sont considérées comme une structure biphasique [13, 14]. Le Tableau III-9 résume tous les résultats de calcul de pourcentage de la phase pyrochlore dans nos échantillons.

TABLE III.9 – e pourcentage de la phase pyrochlore dans les diffractogramme des céramiques PLZT-FZS.

N°Echantillon	Zr/Ti	Pyrochlore %
1	49/49	4,168
2	50/48	3,759
3	51/47	12,330
4	52/46	13,920

#### — Evolution des paramètres de maille des PLZT-FZS.

Les paramètres de maille des différentes compositions frittés à 1250 °C. résumés dans le Tableau III.10 sont calculés à partir des distances interréticulaires  $d_{hkl}$  donné directement par le logiciel X'Pert High Score.

TABLE III.10 – Paramètres cristallins calculés de l'échantillon préparé de type PZT.

X%	paramètres de maille			
	aT	cT	aR	cT/aT
49	4,022	4,096	4,052	1,018
50	4,018	4,086	4,05	1,016
51	3,96	4,068	4,008	1,027
52	4	4,084	4,032	1,021

Compte tenu de l'intérêt que nous portons aux changements des paramètres de maille en fonction de la composition, nous avons étudié l'influence de la composition à la température de frittage 1250°C, sur les paramètres de maille des deux structures tétragonale et rhomboédrique pour tous les échantillons.

La figure III.12 montre une illustration de l'évolution des paramètres de maille (aR, aT, cT) et le rapport de distorsion cT/aT en fonction de la composition en  $Zr$ .

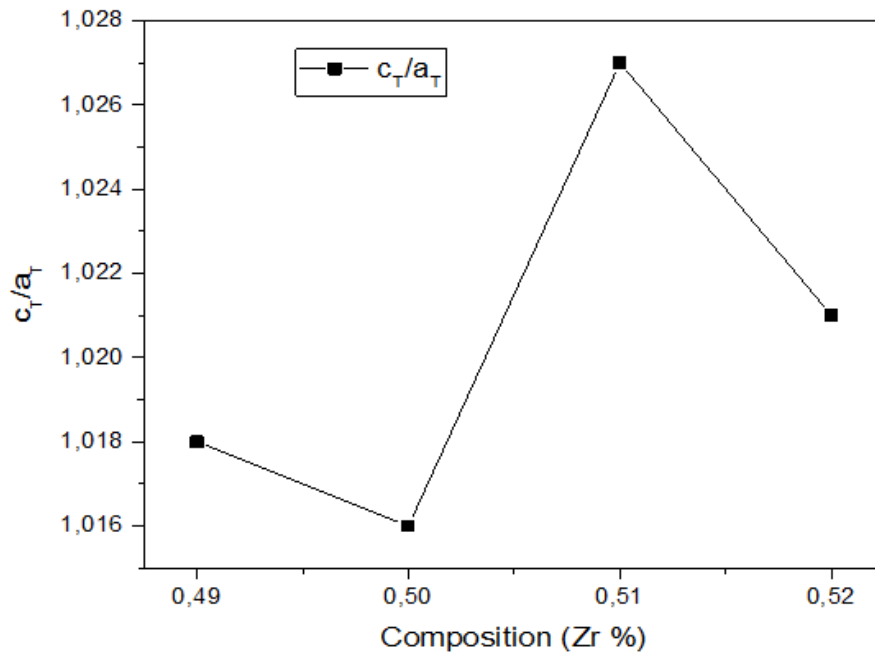
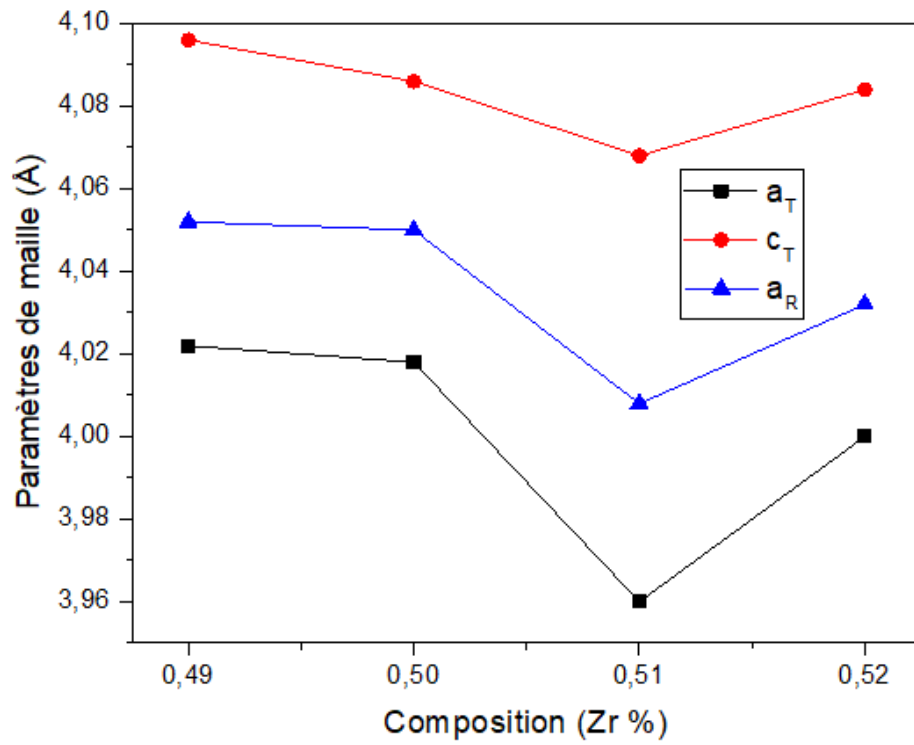


FIGURE III.12 – Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en Fonction du taux de Zirconium pour tous les échantillons frittés à 1250 °C.

On constate que les paramètres de maille sont très sensibles à la variation de la composition. La variation de ces paramètres est reliée à la distorsion de la structure tétragonale, défini par le rapport  $cT/aT$ . Les paramètres de maille ( $aT$ ,  $cT$ ) varié d'une façon très claire( diminution jusqu'à la composition N°3 puis une augmentation très Légère).

Le rapport distorsion de la structure pérovskite  $cT/aT$  montre une diminution puis une augmentation en fonction composition en  $Zr$  lorsqu'on passe de la composition N°1 à la composition N°4. La coexistence des phases T + R est due à la variation de la composition de rapport  $Zr/Ti$  Affecté par le changement des dopants. Ceci peut être expliqué par la variation de composition microscopique produite dans les matériaux, qui ne peut pas fournir une vraie homogénéité dans les solutions solides.

### III.4.3 Analyse des phases par spectrométrie infrarouge (IR)

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

L'analyse de la poudre frittée à la température de 1250°C par la spectroscopie infrarouge en mode de transmission (TR) dans l'intervalle de 400-4000  $cm^{-1}$  (Figures III-13 (a, b, et c)). Montre une bande d'absorption entre 400  $cm^{-1}$  et 800  $cm^{-1}$ , attribuée à la vibration de la liaison O-B-O qui confirme la formation de la phase pérovskite ( $ABO_3$ ) de la PZT[15]. La bande aux alentours de 3400  $cm^{-1}$  Peut être attribuée à la bande de vibration d'OH de l'eau.

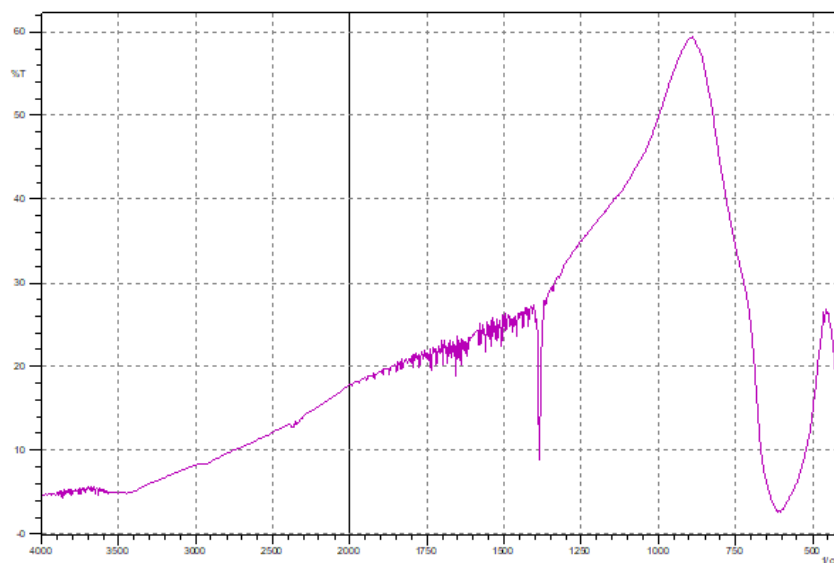


FIGURE III.13 – Spectre d'absorption IR de la composition  $Pb_{0.95}La_{0.05}[Zr_{0.49}Ti_{0.49}(Fe^{1/5})Zn^{1/5}Sb^{3/5})_{0.02}]O_3$  frittée à 1250 °C.

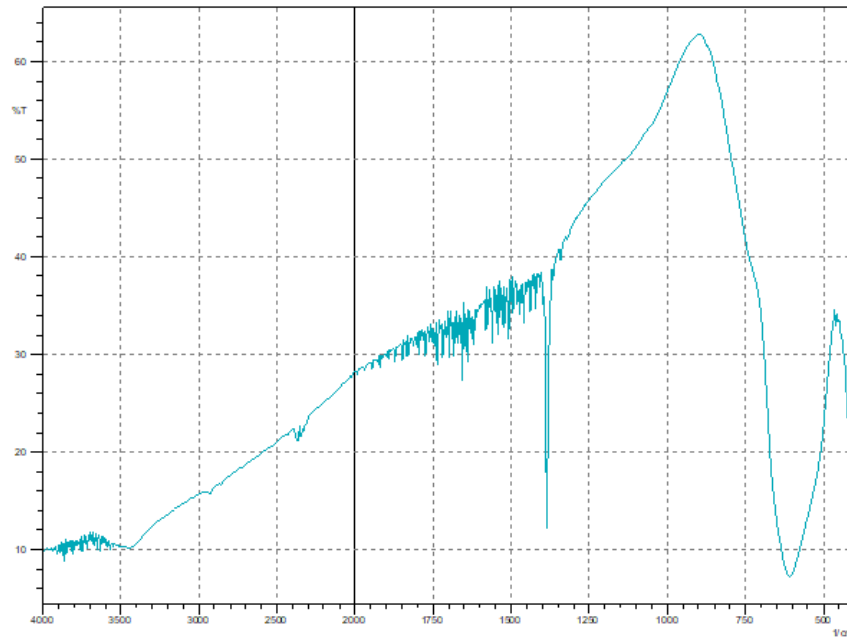


FIGURE III.14 – Spectre d'absorption IR de la composition  $Pb_{0.95}La_{0.05}[Zr_{0.51}Ti_{0.47}(Fe^{(1/5)}Zn^{(1/5)}Sb^{(3/5)})_{0.02}]O_3$  frittés à 1250 °C.

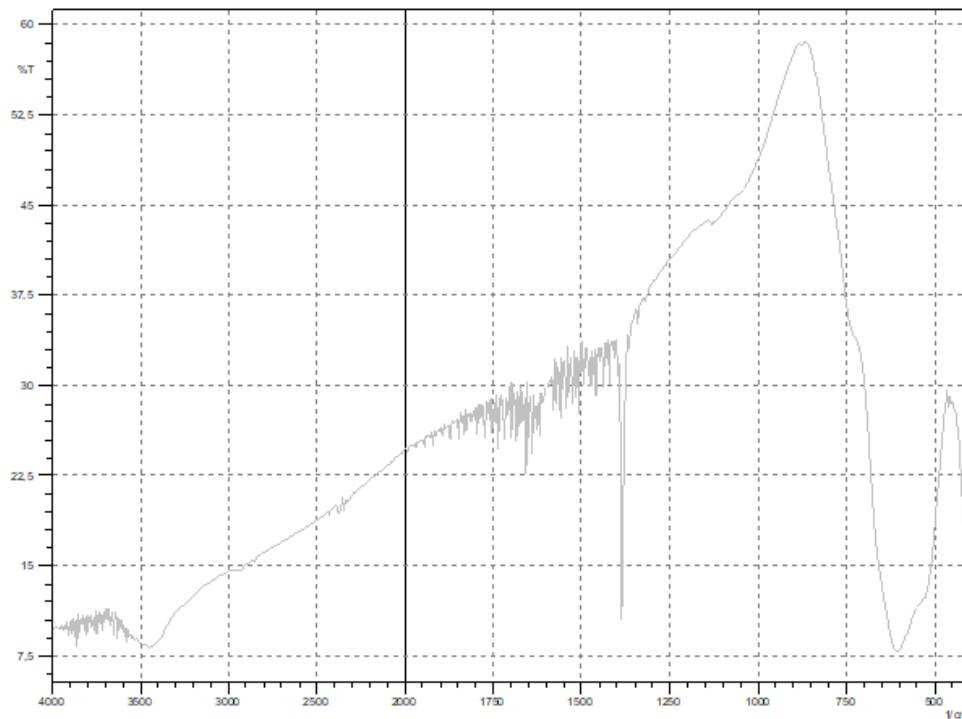


FIGURE III.15 – Spectre d'absorption IR de la composition  $Pb_{0.95}La_{0.05}[Zr_{0.52}Ti_{0.46}(Fe^{(1/5)}Zn^{(1/5)}Sb^{(3/5)})_{0.02}]O_3$  frittés à 1250 °C.

## Bibliographie

- [1] KahoulFares, Hamzioui Louanes, and Boutarfaia Ahmed. Synthèse et caractérisation de nouvelles céramiques pzt-sfn. *International Days of Organometallic Chemistry and Catalysis JICOC*, 2012.
- [2] Meklid Abdelhek. *Le Diplôme de Doctorat en Sciences.Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate-Titanate de plomb (PZT)*. PhD thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2018.
- [3] Sakri Adel. *Etude du système  $(1-x) Pb (Zn_{1/3}, Sb_{2/3}) O_{3-x}Pb_{0.98}La_{0.02} (Zr_{0.48}, Ti_{0.52}) O_3$  Stabilité de la structure pérovskite et propriétés électromécaniques*. PhD thesis, Faculté des sciences et de la technologie UMKBiskra, 2015.
- [4] kharief Amel. Synthèse de magistère, caractérisations et étude structural des céramiques pzt de type pérovskite  $Pb_{1-x}La_{2x} [(Zr_{1-y}Ti_y)_{0.75}(Sb)_{0.25}]O_3$ . 2012.
- [5] Malika Abba. *Le Diplôme de Doctorat en Sciences. Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT :  $Pb_{1-y}La_y [Zr_xTi_z (Mo_{1/3}In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y}$* . PhD thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [6] Meklid Abdelhek, Boutarfaia Ahmed, Necira Zelikha, Menasra Hayet, and Abba Malika. Synthesis and dielectric properties of  $(0.80-x) Pb (Cr_{1/5}, Ni_{1/5}, Sb_{3/5}) O_{3-x}Pb_{0.98}Ti_{0.20}Pb_{0.98}Zr_{0.20}Pb_{0.98}O_3$  ferroelectric ceramics. *Materials Sciences and Applications*, 4(11) :746–750, 2013.
- [7] Kribaa oum Keltoum. *Le Diplôme de Doctorat en Sciences. Etude des caractéristiques microstructurales et électriques de la solution solide  $Pb_{1-x-y}Sm_xNd_y [(Zr_{0.55}, Ti_{0.45})_{1-z}, z (Y_{2/3}, Mo_{1/3})_{1/2}, z (Y_{2/3}, Ni_{1/3})_{1/2}] O_3$  Dans le système quaternaire*. PhD thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2015.
- [8] Meklid Abdelhek and Boutarfaia Ahmed. The effects of sintering temperature and titanium ratio on structural and electrical properties of new pzt-cns ceramics. *Journal homepage : [http://iieta.org/Journals/MMC/MMC\\_C](http://iieta.org/Journals/MMC/MMC_C)*, 79(1) :1–5, 2018.
- [9] N Vittayakorn, G Rujjanagul, X Tan, H He, MA Marquardt, and DP Cann. Dielectric properties and morphotropic phase boundaries in the  $xPb (Zn_{1/3} Nb_{2/3}) O_{3-(1-x)} Pb (Zr_{0.5} Ti_{0.5}) O_3$  pseudo-binary system. *Journal of electroceramics*, 16(2) :141–149, 2006.
- [10] A Boutarfaia and SE Bouaoud. Tetragonal and rhombohedral phase co-existence in the system :  $Pb_{0.98}Zr_{0.20}Pb_{0.98}Ti_{0.20}Pb_{0.98}O_3$   $Pb (Fe_{15}, Ni_{15}, Sb_{35}) O_3$ . *Ceramics International*, 22(4) :281–286, 1996.
- [11] Menasra Hayet, Necira Zelikha, Bouneb Karima, Maklid Abdelhak, and Boutarfaia Ahmed. Micro-structure and dielectric properties of bi substituted plzmst ceramics. 2013.

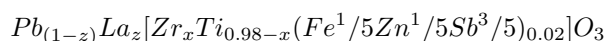
- [12] Ajai Garg and DC Agrawal. Effect of rare earth (er, gd, eu, nd and la) and bismuth additives on the mechanical and piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics. *Materials Science and Engineering : B*, 86(2) :134–143, 2001.
- [13] SR Shannigrahi, FEH Tay, K Yao, and RNP Choudhary. Effect of rare earth (la, nd, sm, eu, gd, dy, er and yb) ion substitutions on the microstructural and electrical properties of sol-gel grown pzt ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(1) :163–170, 2004.
- [14] Menasra Hayet, Zelikha Necira, Bounabe Karima, Abba Malika, Meklid Abdlhak, and Boutarfaia Ahmed. Structural and electrical characterization of la<sup>3+</sup> substituted pms-pzt (zr/ti : 60/40) ceramics. *Materials Science-Poland*, 36(1) :1–6, 2018.
- [15] SS Bhatt, SC Chaudhry, Neeraj Sharma, Sonia Gupta, et al. Synthesis of nano crystalline spatulae of lead zirconate titanate (pbzr<sub>0.52</sub>ti<sub>0.48</sub>o<sub>3</sub>). *Natural Science*, 2(1) :12–17, 2010.



# Conclusions Générale

Durant ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation des céramiques piézoélectriques de Zircono-Titanate de Plomb PZT de structure pérovskite  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ . Cette étude est réalisée tout en variant  $x$  et effectuant des substitutions en site A et B de la structure pérovskite par une matrice dopante PLZT-FZS d'un mélange des dopants accepteurs et donneurs ( $La_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ).

Cette étude traite donc, deux parties principales : la première partie concerne la synthèse des PLZT-FZS à partir d'un mélange d'Oxydes par un procédé classique. La deuxième partie est consacrée à l'étude morphologique et structurale de système ternaire de formule générale :



où  $z = 5\%$ ,  $49\% \leq x \leq 52\%$ .

Deux analyses sont utilisées pour l'identification morphologique et structurale telles que : la diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse IR.

Pour atteindre notre objectif, l'étape d'élaboration suivie pour la synthèse de notre céramique est la méthode par voie solide « dite méthode classique » qui est la plus utilisée au laboratoire et à l'industrie. Elle est à mettre en œuvre et nécessite relativement peu de matériel. Un traitement thermique à différentes température de frittage 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C et 1250 °C est appliqué sur ces échantillons afin d'homogénéiser la solution solide et stabiliser la structure cristallographique.

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

- L'effet de la température de frittage sur la densité et la porosité a été étudié afin d'atteindre la température de frittage optimale. Cette température (1250 °C) correspond à la valeur maximale de la densité, donc la valeur minimale de la porosité et correspond aussi au produit de meilleure qualité.
- L'étude par diffraction des rayons X a permis de confirmer l'existence de la phase PZT à 900 °C. Les diffractogrammes des différents échantillons frités à 1250°C montrent que la phase PZT est de structure tétragonale et rhomboédrique. Les paramètres de maille de la phase (T+R) (aR, aT, cT) sont sensibles aux taux de zirconium.
- L'analyse IR pour les poudres calcinées à 900 °C et frittées à 1250 °C montrée l'existence d'une bande entre 800 cm<sup>-1</sup> et 400 cm<sup>-1</sup> qui est attribuée aux bandes de vibration de la liaison O-B-O. Elle caractérise

la bande d'absorption de la structure pérovskite.

- La composition N °2 (2/50/48) est le meilleur lorsqu'elle a une densité plus élevée et une porosité plus faible. cela signifie que cette composition est le meilleur.