



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Science Exactes et de des Sciences de la nature et la vie
Département des Sciences de la matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine Sciences de la Matière
Filière de chimie
Chimie des matériaux
Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :

ACHOUR Ilhem & BOUABDALLAH Yousra

Le :28/09/2020

Effet du taux de Gd sur les propriétés
physico-chimiques de la solution solide
 $\text{Pb}[(\text{Zr}, \text{Ti})_{0,48}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,01}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0,01}]\text{O}_3$

Jury :

M ^{elle}	Sriti Fatima Zohra	Dr	Université de Biskra	Présidente
Mr	Meklid Abdelhek	Dr	Université de Biskra	Examineur
M ^{elle}	Necira Zelikha	Dr	Université de Biskra	Reportrice

Année universitaire : 2019/2020

Remerciements

Au terme de cette année exceptionnelle avec tous les événements épidémiques que nous avons vécus et le monde entier « Covid19 », nous remercions, tout d'abord, Allah le tout grand puissant de nous avoir donné la force, le courage, la patience et la volonté de compléter à bien ce modeste travail.

L'ensemble de ce travail s'est déroulé au Laboratoire de Chimie de Département des Sciences de la Matière de l'Université de Biskra.

On souhaite tout particulièrement remercions M^{elle} **NECIRA Zelikha**, qui nous a encadrée et qui nous a prodiguée durant la courte période de réalisation de ce mémoire. Nous voudrions lui exprimer toute notre gratitude pour nous avoir transmis ses sens de la science et de la pédagogie et son souci du détail.

Nous adressons également nos respectueux remerciements aux membres de jury de l'Université de Biskra, M^{elle}. **Sriti fatima Zohra**, Maître de conférences (A), pour nous avoir fait l'honneur de présider le Jury et Mr. **Abdelhek MEKLID**, Maître de conférences (B) d'avoir examiné ce travail et participé au jury.

Un grand merci à l'ensemble des ingénieurs de laboratoire de chimie de notre département, pour l'aide matériel et moyen qu'ils ont mis à notre disposition pour mener à bien ce travail. Nous citerons ; Mm. **Hayet BENMACHICHE**, Chef service, Mm **Nadia BOUZIZE**, Mm. **Soumia KHELIFA**, qu'elles nous ont assurées les analyses de Spectrométrie Infrarouge.

Nous remercions également **Mr. Brahim Gasmî**, Ingénieur, responsable de laboratoire de recherche physique des couches minces et applications « LPCM » à l'Université de Biskra, pour la réalisation des analyses DRX et MEB.

Nous avons également une dette de reconnaissance envers tous les enseignants de chimie qui nous ont suivis durant notre cycle d'étude.

Enfin, nous aimerais faire une mention spéciale à nos amies et collègues de la promo 2019/2020 chimie des matériaux.

Merci sincèrement.



Dédicace

Je dédie ce travail

À mes chers parents, que nulle dédicace ne peut exprimer mes sincères sentiments, pour leur patience illimitée, leur encouragement contenu, leur aide, en témoignage de mon profond amour et respect pour ses grands sacrifices.

À mes chères sœurs : *Nihed, Hadil, Aridj*, et mon petit frère *Ayhem* pour leur grand amour et leur soutien, qu'ils trouvent ici l'expression de ma haute gratitude.

À toute ma famille

À mon binôme *Yusra*

À toutes mes amies :

Oumayma, Amira, Chahla, Asma

À tous ceux qui me sont chers.

Ilhem ACHOUR



Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À mes chers parents « *Noureddine* » et « *Fatiha* »,
pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur
tendresse, leur soutien et leurs prières, ainsi que
pour leurs conseils et orientations dans ma vie.

À mes chères sœurs : *Aicha, Chaima.*

À mes chers frères : *Mohamed, Miloud, Ishak,*

À mon binôme *Ilhem*, qui m'a soutenue dans mes
moments tristes et joyeux, j'espère que notre
amitié durera pour toujours.

À toutes mes amies, et collègues de la promotion
(chimie des matériaux 2020).

Yusra BOUABDALLAH

Table de matière

LISTE DES FIGURES
LISTE DES TABLEAUX
LISTE DES ABREVIATIONS

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	2
Références bibliographiques	4

CHAPITRE I **Généralités sur la famille de pérovskite PZT**

1. Introduction	5
2. Les matériaux céramiques de type PZT	5
3. Structure pérovskite du PZT	5
3.1. Description de la structure pérovskite	5
3.2. Conditions de stabilité de la structure pérovskite	7
4. Microstructure du PZT	9
5. Solution solide de $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$.	10
5.1. Diagramme de phase des solutions solides de $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$.	10
6. Propriétés générales des PZT	11
7. Dopage des PZT	12
7.1. Dopant de la famille des terres rares : Le Gadolinium (Gd)	14
7.2. Effets de la substitution en Gd^{3+}	15
8. Application des matériaux PZT	15
Références bibliographiques	18

CHAPITRE II **Procède de synthèse et techniques de caractérisation**

1. Introduction	22
2. Choix de la méthode	22
3. Choix de la composition	22
4. Synthèse des solutions solides par la méthode conventionnelle (MC)	24
4.1. Produits de départ	24
4.2. Étapes de formation des poudres et des céramiques massives de PZTMNNS-(x%Gd)	25
a) Mélange-broyage	26
b) Calcination	26
c) Mise en forme	28
d) Frittage	28
5. Techniques de caractérisation (<i>Analyses et appareillages</i>)	31
5.1. Masse volumique (ρ) ou densité (d)	31

5.2. Microstructure : <i>Analyse par MEB et EDS</i>	33
5.3. Structure des phases : Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)	35
5.4. Analyse par spectrométrie Infrarouge FTIR	37
Références bibliographiques	40

CHAPITRE III**Résultats et discussion**

1. Introduction	42
2. Résultats et discussions	42
2.1. Caractérisation morphologique : Masse volumique « ρ »	42
2.2. Caractérisation microstructurale par MEB/EDS	43
a) Observations au MEB	43
b) Microanalyse par X-EDS	45
2.3. Structure des phases : Identification par DRX	46
2.4. Caractérisations spectroscopiques : Par FTIR	48
3. Conclusion	49
Références bibliographiques	50

CONCLUSION GÉNÉRALE

51

ANNEXE**RÉSUMÉ**

Liste des figures

N°	Figure	Page
I.1	<i>Structure pérovskite cubique :Unité structurale de base de la pérovskite PZT</i>	6
I.2	<i>Environnement des cations A et B et Charpente tridimensionnelle continu de groupe d'octaèdres BO₆</i>	7
I.3	<i>Variation de facteur de tolérance en fonction de rayon de cation</i>	8
I.4	<i>Microstructure typique d'une surface céramique PZT polie</i>	9
I.5	<i>Diagramme de phase de la solution solide Pb (Zr_{1-x}Ti_x) O₃</i>	10
I.6	<i>Eléments chimique pouvant occuper des sites (A et B) de la structure pérovskite ABO₃.</i>	12
I.7	<i>Images des capteurs à base de PZT</i>	16
I.8	<i>Images des dispositifs producteurs d'énergie</i>	16
I.9	<i>Images de métro piézoélectrique et une autoroute électrique</i>	17
I.10	<i>Images de quelques générateurs de vibration</i>	17
II.1	<i>Principales étapes de synthèse par MC des poudres et descéramiques massives de PZTMNNS-(x%Gd)</i>	25
II.2	<i>Etuve de Séchage et mortier de broyage</i>	26
II.3	<i>Four programmable, porte échantillon et schéma de cycle de calcination</i>	27
II.4	<i>Presse hydraulique utilisé pour la mise en forme des échantillons (pastilles)</i>	28
II.5	<i>Four et dispositif de frittage</i>	29
II.6	<i>Les principales étapes expérimentales de préparation des composés PZTMNNS-(x%Gd)</i>	30
II.7	<i>Micromètre Palmer avec afficheur numérique 0 - 25 mm, Lecture : 0.001 mm DIN .863.1</i>	31
II.8	<i>Balance électrique couplée à l'instrument basé sur la technique de poussée d'Archimède</i>	31
II.9	<i>Diverses émissions d'un échantillon en réponse à une excitation par un faisceau d'électrons</i>	33
II.10	<i>Microscope électronique à balayage de type BRUKER</i>	34

II.11	<i>Pulvérisateur cathodique.</i>	34
II.12	<i>Diffractomètre Miniflex 600 en configuration Bragg/Brentanodite << θ-θ >></i>	35
II.13	<i>Schéma représentant les éléments principaux d'un diffractomètre automatique</i>	36
II.14	<i>Mortier en agate et presse hydraulique pour préparation des échantillons</i>	37
II.15	<i>Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier FTIR- Shimadzu FTIR-8400</i>	38
II.16	<i>Spectromètre pour solide de type Perkin Elmer FT-IR</i>	38
III.1	<i>Micrographies de MEB pour les composés PZTMNNS-(x%Gd) frittés à 1180°C : (a) 4% Gd, (b) 6% Gd, (c) 8%Gd et (d)10% Gd</i>	44
III.2	<i>Spectre X-EDS de la composition PZTMNNS-(4 %Gd)</i>	45
III.3	<i>Diffractogrammes des poudres frittées à 1180°C correspondant aux compositions : PZTMNNS-(4%Gd), PZTMNNS-(6%Gd), PZTMNNS-(8%Gd), PZTMNNS-(10%Gd)</i>	46
III.4	<i>Spectres FTIR des échantillons PZTMNNS-(6%Gd), PZTMNNS-(8%Gd), PZTMNNS-(10%Gd) en pastille de KBr</i>	48
III.5	<i>Spectres FTIR des échantillons PZTMNNS-(6%Gd), PZTMNNS-(8%Gd), PZTMNNS-(10%Gd) en poudre céramique sans KB</i>	48

Liste des tableaux

N°	Tableau	Page
I.1	<i>Différentes distorsions dans la structure pérovskite selon t</i>	9
I.2	<i>Effets principaux de type d'additif sur les propriétés du PZT</i>	14
II.1	<i>Compositions en matrice, leurs désignations et leurs facteurs de tolérance (t)</i>	23
II.2	<i>Facteurs de tolérance des deux composés pérovskites PZ et PT</i>	23
II.3	<i>Rayon ionique effectif des ions</i>	24
II.4	<i>Caractéristiques des produits utilisés</i>	24
II.5	<i>Conditions de calcination des poudres</i>	27
II.6	<i>Les problèmes causés par la calcination</i>	27
III.1	<i>Valeurs des masses volumiques (expérimentales et théoriques), de la compacité et de la porosité des différents échantillons frittés à 1180°C, comparées avec celle de la référence</i>	42
III.2	<i>Microanalyse chimique (EDS) de la composition PZTMNNS-(4%Gd)</i>	45
III.3	<i>Structure de phase, paramètres et volume de maille et rapport de distorsion des quatre compositions de PZTMNNS-(x%Gd)</i>	47

Liste des Abréviations et Symboles

<i>Abréviation</i>	<i>Désignation</i>
PZT	Zircono-titanate de Plomb ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$)
PT	Titanate de Plomb (PbTiO_3)
PZ	Zirconate de Plomb (ZrTiO_3)
T	Tétraogonale
R	Rhomboédrique
FMP	Frontière morphotrope de phase
FE	Ferroélectrique
AF	Anti-ferroélectrique
MC	Méthode conventionnelle
PVA	Polyvinyl alcohol
DRX	Diffraction des rayons X
MEB	Microscopie électronique à balayage
EDS	Energy Dispersive Spectrometer
FTIR	Fourier Transformed Infra Red
t	Facteur de tolérance
Ø	Diamètre
e	Épaisseur
ρ	Masse volumique (densité)
λ	Longueur d'onde.
T_c	Température de curie

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale

Les matériaux zircono-titanate de plomb, appelés PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$), à structure pérovskite (ABO_3), ont attirés beaucoup d'attention dans la science théorique et technologique. Ceux-ci possèdent des propriétés intéressantes en raison de cette structure cristalline: propriétés ferroélectriques (mémoires non-volatiles), propriétés piézoélectriques (capteurs, actionneurs...), propriétés diélectriques (condensateurs), propriétés pyroélectriques (détecteurs infrarouges) [1-5]. Dans ce domaine, les premières études et les premières applications faisant appel aux propriétés piézoélectriques ont été assurées avec des compositions situées dans la zone morphotropique de phase (FMP), où coexiste les deux phases; rhomboédrique (PbZrO_3 antiferroélectrique (AFE)) et tetragonale (PbTiO_3 ferroélectrique (FE)), dépendant du rapport Zr/Ti, possèdent des caractéristiques ; di-, pyro-, ferro- et piézoélectriques éminentes [6-9].

Des substitutions cationiques dans le réseau cristallin appelées « *dopage* » sont souvent conduites dans la perspective d'améliorer les propriétés spécifiques des matériaux PZT [10,11]. Dans le cas de notre étude, le dopage est utilisé pour répondre à des questions d'ordre fondamentales, dont notamment celle qui nous préoccupe le plus ; quel est la proportion de substituant nécessaire à améliorer les propriétés du matériau sans causer des distorsions indésirables dans son réseau cristallin.

L'idée de départ de ce travail est basée sur une étude antérieure réalisée sur un des dérivés de PZT ; le composé PZTMNNS-(2%Gd) de formule chimique $\text{Pb}_{0,98}\text{Gd}_{0,02}[\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,48}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,01}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0,01}]\text{O}_3$ [12]. Les résultats estimables obtenus sur ce composé ont également motivé notre travail en réalisant le dopage en site A par le même cation (Gd^{3+}) mais avec différentes proportions (4%Gd, 6%Gd, 8%Gd et 10%).

Ce manuscrit renferme trois chapitres :

Le premier chapitre rappelle quelques généralités sur la solution solide $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$; sa structure pérovskite; son dopage, ces domaines d'application.

Le deuxième chapitre présentera la méthode expérimentale de la synthèse à voie solide des composés, ainsi que leur méthode de caractérisation chimique, morphologique et structurale par rayon X.

Le troisième chapitre concerne l'étude de l'effet de la substitution de l'ion Gd^{3+} ($[Xe] 4f^7 5d^1 6s^2$) avec différents proportions (4%, 6%, 8% et 10%), sur les propriétés physico-chimiques du composé PZTMNNS-(x%Gd).

Enfin, nous concluons ce manuscrit en rappelant les principaux résultats que nous avons obtenus lors de ce travail de recherche.

Références bibliographiques

- [1] **A.S. BHALLA · RUYAN GUO · RUSTUM ROY**, *The perovskite structure -a review of its role in ceramic science and technology*, Mat Res Innovat, Springer-Verlag, 4:3 26.(2000).
- [2] **FRANCIS S. GALASSO**, *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds*, International Series of Monographs in Solid State Physics, Vol. 5 Paperback. (1969).
- [3] **TEJUCA, L. G., FIERRO, J. L. G.**, *Properties and applications of perovskite-type oxides*, CRC Press-Taylor & Francis.(1993).
- [4] **G. H. HAERTLING.**, *Ferroelectric Ceramics: History and Technology*, Journal of American Ceramic Society, vol. 82, No14, p. 797–818.(1999).
- [5] **B. JAFFE, R. S. ROTH AND S. MARZULLO.**, *Piezoelectric properties of lead zirconate–lead titanate solid solution ceramic ware*, J. Res. Nat. Bur. Stand, 55(5), pp. 239-254.(1955).
- [6] **R. GUO, L. E. CROSS, S. E. PARK, B. NOHEDA, D. E. COX and G. SHIRANE.**, *Origin of the High Piezoelectric Response in $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$* , Phys. Rev. Lett., vol. 84, pp. 5423-5426.(2000).
- [7] **BENGUIGUI L.**, Thermodynamic theory of the morphotropic phase transition tetragonal-rhomboedral in the pervskite ferroelectrics. Solid State Comm., Vol. 11, pp. 825-28. (1972).
- [8] **CAO., CROSS L. E.**, Theoretical model for the morphotropic phase boundary in PZT solid solution, Physical review B-Condensed matter, Vol. 47, N° 9, pp. 4825-30. (1993).
- [9] **A. BOUTARFAIA and E. BOUAOUD.** (1996), *Tetragonal and rhombohedral phase co-existence in the system: $PbZrO_3$ – $PbTiO_3$ – $Pb(Fe_{1/5}, Ni_{1/5}, Sb_{3/5})O_3$* . Ceram. Int., 22, pp. 281-286.
- [10] **S.R. SHANNIGRAHI, F.E.H. TAYA, K. YAO, R.N.P. CHOUDHARY.** (2003), *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, pp.163–170.
- [11] **L. PDUNGSAP, S. BOONYEUN, P. WINOTAI, N. UDOMKAN, AND P. LIMSUWAN.** (2005), *Effects of Gd^{3+} doping on structural and dielectric properties of PZT (Zr:Ti = 52:48) piezoceramics*, Eur. Phys. J. B 48, 367–372. DOI: 10.1140/epjb/e2005-00407-9
- [12] **Z. NECIRA.**, Étude de système quaternaire $xPbZrO_3$ - $yPbTiO_3$ - $zPb(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{1/2}O_3$ - $zPb(Ni_{1/3}, Sb_{2/3})_{1/2}O_3$ près de la frontière morphotropique de phase(FPM), Thèse de Doctorat, Université de Biskra, Algérie (2018).

CHAPITRE I

GÉNÉRALITES SUR LA FAMILLE DE PÉROVSKITE PZT

1. Introduction

Ce premier chapitre est un bref rappel bibliographique des notions essentielles à connaître sur la famille des oxydes de plomb de structure pérovskite ABO_3 et de formule générale $Pb(Zr_{(1-x)}Ti_x)O_3$ appelée PZT. Dans ce contexte, nous allons aborder l'historique des matériaux céramiques de PZT et nous décrivons d'une manière détaillée leur structure pérovskite, ainsi que les propriétés générales qui en découlent. Une attention toute particulière est portée aux rôles des substituants, en sites A et/ou en sites B de la structure pérovskite, sur la structure cristalline elle-même, sur les transitions de phases induites et sur les diverses caractéristiques de ces matériaux. Enfin, nous présentons les applications les plus répandues pour ces matériaux multifonctionnels.

2. Les matériaux céramiques de type PZT

Parmi les matériaux ferroélectriques se trouve la famille des structures perovskites. Il existe notamment les matériaux ferroélectriques à base de zirconate titanate de plomb de formule chimique $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ nommés PZT qui ont été élaborés dès 1954 [1]. L'intérêt pour les PZT a débuté avec *JAFFE*, *ROTH* et *MARZULLO* [1,2] qui ont mises en évidence les excellentes propriétés : di- ; piézo- ; ferro-- ; pyro-électriques de ces céramiques [3-11] (voir **annexe I**). En effet, à cause de leur performance, elles ont remplacé, dans de nombreux cas, le matériau ferroélectrique de structure pérovskite le plus connu ; le titanate de baryum ($BaTiO_3$) [12,13]. Les PZT représentent actuellement la plus grande source de matériaux ferroélectriques de structure pérovskite grâce notamment au fait qu'elles offrent une large variété de compositions chimiques qui conduisent à une gamme importante de propriétés.

3. Structure pérovskite du PZT

La structure cristalline de type pérovskite est l'une des structures dont les propriétés sont les plus exploitées dans la technologie moderne.

3.1. Description de la structure pérovskite

Le terme pérovskite a été associé en premier lieu à l'oxyde de titanate de calcium $CaTiO_3$, cristal ionique massif découvert en 1839 par G. Rose, puis il s'est étendu à un nombre important d'oxydes cristallins et de cristaux ioniques massifs présentant une structure cristalline similaire [14-18]. Le terme « pérovskite » vient du nom du minéralogiste russe Lev Alekseevich Perovski (1752-1856) qui a étudié ces composés. Ces

composés, dans le cas des oxydes, ont une formule générale de forme ABO_3 . Typiquement, le site A est occupé par un ou des cations de rayon ionique élevé (Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} ...) comparativement à celui ou ceux occupant le site B (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} ...). Il existe deux grands types de matériaux pérovskites :

- Les pérovskites simples, pour lesquelles les sites A et B sont occupés par un seul type de cation, comme $PbTiO_3$, $BaTiO_3$, $CaTiO_3$...
- Les pérovskites complexes, où les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, comme pour les compositions $(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$, $(Pb_{1-x}Ca_x)(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$... Cette catégorie englobe les solutions solides entre plusieurs composés à structure pérovskite (simples ou complexes). Dans ce type structural, il peut exister, ou non, un ordre dans l'arrangement des cations au sein de la structure.

Les matériaux PZT (non dopés) de formule générale $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$, avec $0 \leq x \leq 1$, cristallisent dans la structure pérovskite complexe $ABBO_3$ [19-21]. Dans la forme la plus simple, l'arrangement atomique peut être représenté par une maille cubique. Dans ce cas, les sommets du cube sont occupés par le cation A de coordinence 12, le centre de la maille par le cation B de coordinence 6 et les oxygènes sont situés au centre des faces. Le rayon ionique de l'ion (A) est toujours supérieur à celui de l'ion (B). La **figure I.1.** représente 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 liaisons sont à caractère ionique. Les octaèdres sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel (3D) (**figure I.2.**) [22].

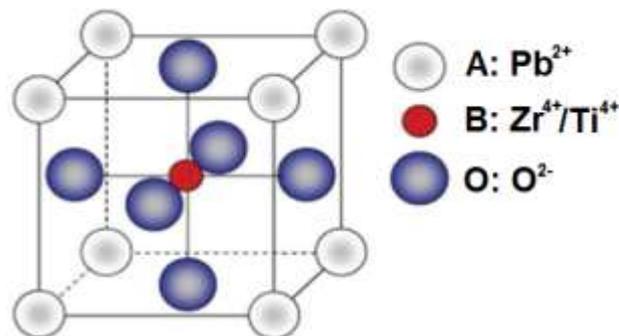


Figure I.1 : Structure pérovskite cubique : Unité structurale de base de la pérovskite PZT.

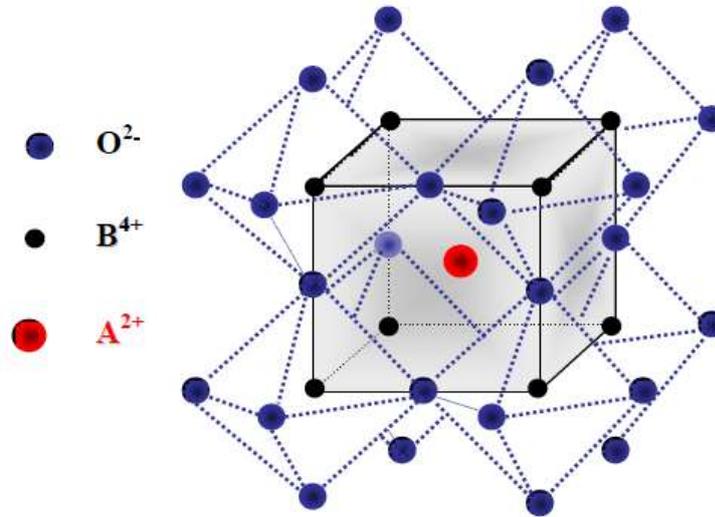


Figure I.2 : Environnement des cations A et B et Charpente tridimensionnelle continu de groupe d'octaèdres BO₆.

3.2 Conditions de stabilité de la structure pérovskite

Pour qu'un composé de formule générale $(A_1A_2...A_n) (B_1B_2...B_m) O_3$, dont la plus simple est ABO_3 , possède la structure type pérovskite, il doit satisfaire les trois conditions suivantes :

☑ **Condition d'électronéutralité**

La somme des charges des cations A et B doit être égale à la charge totale des anions oxygène. Cette condition est remplie au moyen d'une distribution de charges appropriée sur les sites A et B ($A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$).

$$\sum_i^n X_{A_i} Z_{A_i} + X_{B_j} Z_{B_j} = 6 \quad (I.1)$$

où :

X_{A_i} : fraction de moles du cation A_i .

X_{B_j} : fraction de moles du cation B_j .

Z_{A_i} : nombre de valence du cation A_i .

Z_{B_j} : nombre de valence du cation B_j .

☑ **Condition stœchiométrique**

$$\sum_{i=1}^n X_{A_i} = 1, \quad 0 \leq X_{A_i} \leq 1 \quad (I.2)$$

$$\sum_{j=1}^m X_{Bj} = 1, \quad 0 \leq X_{Bj} \leq 1 \quad (I.3)$$

☑ **Condition géométrique [23-25]**

Goldschmidt définit un facteur de tolérance t (paramètre quantitatif caractérisant la cristallinité de la structure):

$$t = \frac{\bar{r}_A + r_0}{\sqrt{2}(\bar{r}_B + r_0)} \quad (I.4)$$

où :

$$\bar{r}_A = \sum_{i=1}^n X_{Ai} \times r_{Ai} \quad (\text{moyenne des rayons des ions A en coordinence 12}).$$

$$\bar{r}_B = \sum_{j=1}^m X_{Bj} \times r_{Bj} \quad (\text{moyenne des rayons des ions B en coordinence 6}).$$

D'après ce critère, la structure cubique est observée pour t très proche de 1. Les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) sont définies par la valeur de t ($0,75 \leq t \leq 1,05$) [26]. Lorsque la valeur de t diminue, la structure idéale subit des distorsions qui peuvent conduire à une symétrie rhomboédrique pour t plus grand mais proche de 1, et une symétrie orthorhombique pour t plus petit que 1, comme il est indiqué sur la **figure I.3** [27].

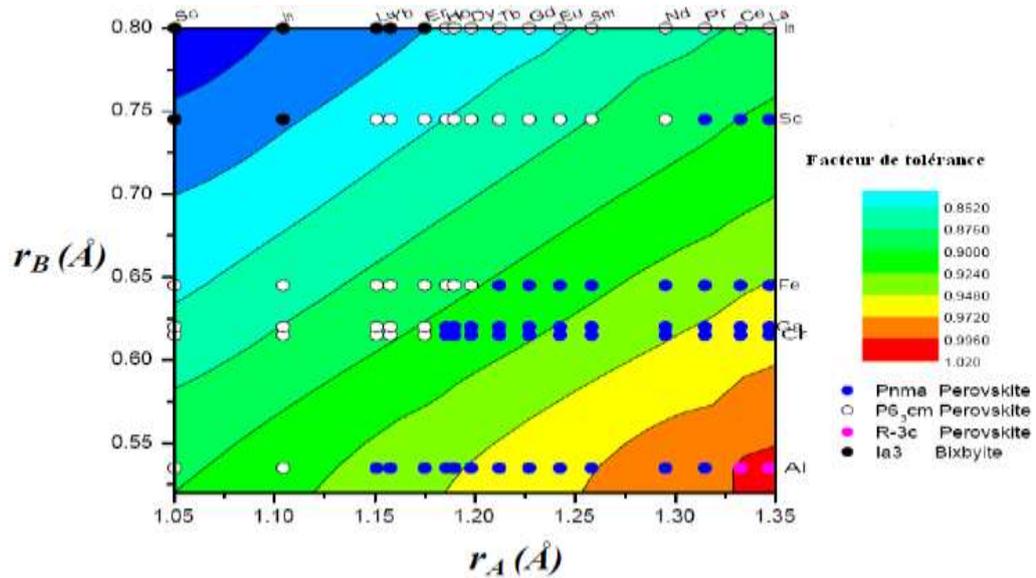


Figure I.3: Variation de facteur de tolérance en fonction des rayons de cation.

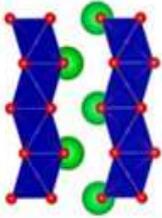
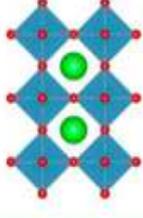
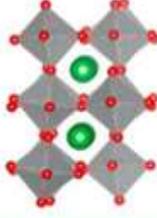
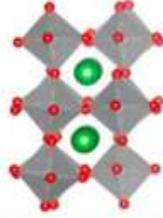
Dans la structure pérovskite, la taille des cations A et B joue un rôle essentiel pour que, d'une part, la maille pérovskite soit stable, et d'autre part l'existence ou non des distorsions. La stabilité de la structure pérovskite peut aussi être exprimée en termes de coordinence des cations A et B. Ainsi, le cation B doit avoir un rayon ionique supérieur à

0,51 Å pour pouvoir garder la coordinence 6 et le rayon ionique de A doit être supérieur à 0,9 Å [28] pour une coordinence de 12.

Les substitutions, qui seront détaillées dans la suite de ce chapitre, par des atomes de tailles différentes sur les sites A et/ou B entraînent l'apparition de distorsions dans la maille. Ainsi, elles impliquent des modifications profondes des caractéristiques physiques du composé. La structure pérovskite peut quand même exister.

Le **tableau I.1** illustre les différentes distorsions dans la structure pérovskite selon le facteur de tolérance 't'.

Tableau I.1 : Différentes distorsions dans la structure pérovskite selon t.

$t > 1$	$0.95 < t < 1$	$0.9 < t < 0.95$	$0.8 < t < 0.9$
Distorsion Hexagonale	Structure cubique	Distorsion rhomboédrique	Distorsion Orthorhombique
			

4. Microstructure du PZT [29]

Les matériaux céramiques polycristallines PZT forment des microstructures complexes de grains et de joints de grains (**Figure I.4**). Chaque grain est un monocristal plus ou moins parfait. La structure des joints de grains est plus complexe car les interactions électrostatiques entre ions apportent des contraintes d'équilibre supplémentaire (les ions de même signe doivent toujours s'éviter). En conséquence une fraction de porosité est fréquemment rencontrée dans les céramiques PZT.

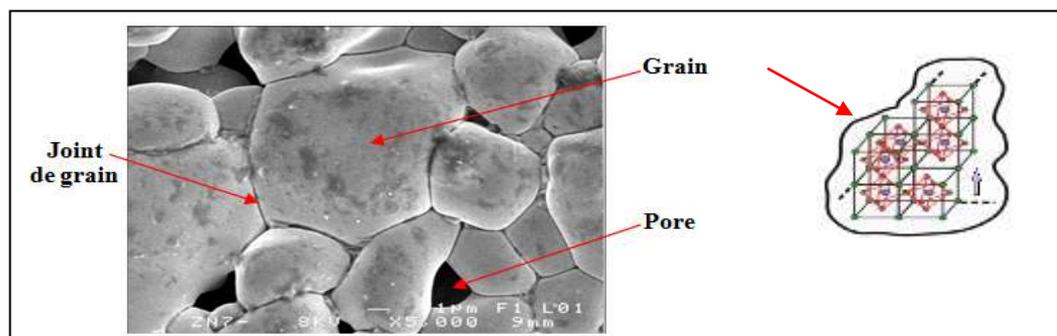


Figure I.4: Microstructure typique d'une surface céramique PZT polie [29].

5. Solution solide de $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ [29]

La formation de la solution solide $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ appelée PZT est régie par des séquences réactionnelles à partir de trois oxydes de base : l'oxyde de plomb (PbO), l'oxyde de zirconium (ZrO_2) et l'oxyde de titane (TiO_2) lors d'un cycle thermique ($T \geq 800^\circ\text{C}$). Ces séquences réactionnelles sont aujourd'hui bien connues et plusieurs travaux les décrivent très bien [30-36].

En fait, la solution solide $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ résulte à partir d'un mélange binaire de PbTiO_3 (PT) (ferroélectrique) et de PbZrO_3 (PZ) (anti ferroélectrique) [37,38] qui est miscible en toutes proportions. Le produit de ce mélange ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$) a des caractéristiques physiques nettement supérieures à celles des composés initiaux. Ces caractéristiques sont optimales pour un taux de Zr/Ti de 52 % / 48 % ; rapport qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques (rhomboédrique/tétragonale) [3]. La limite entre les deux phases constitue une frontière appelée « frontière de phase morphotropique » (FMP). Les chercheurs ont mis en évidence l'intense activité (ferroélectrique) de ces matériaux PZT pour les compositions proches de la FMP [8].

5.1 Diagramme de phase des solutions solides de $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$

La structure cristallographique de PZT dépend étroitement de la fraction molaire 'x' de PbTiO_3 et de la température. La **figure I.5** montre le diagramme de phase du système binaire PbZrO_3 - PbTiO_3 [39].

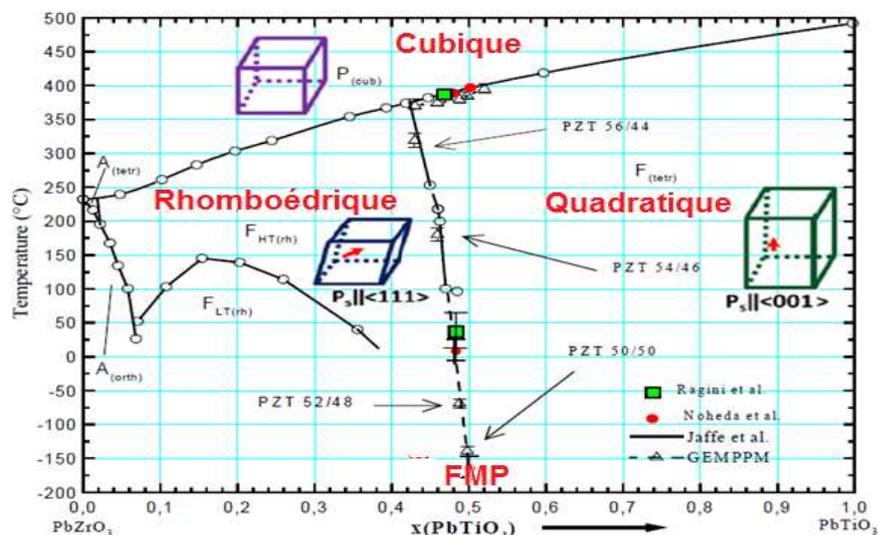


Figure I.5 : Diagramme de phase de la solution solide $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ [39].

La phase haute température est de symétrie cubique quelque soit la composition (phase paraélectrique non centrosymétrique). En dessous d'une température dite température de curie T_c , le diagramme est marqué par l'existence de la FMP divisant la région ferroélectrique en deux parties : une région riche en titane (PT) de symétrie quadratique ($P4mm$) et une autre riche en zirconium (PZ) de symétrie rhomboédrique laquelle est divisée en deux zones basse et haute température de symétrie $R3c$ et $R3m$ respectivement. La FMP se localise à proximité de $x=0,48$.

6. Propriétés générales des PZT

Les PZT sont des matériaux pérovskites inorganiques, non métalliques. Elles sont très dures et très rigides (supportent bien des tensions électriques très élevées), elles résistent à la chaleur, à l'usure, aux agents chimiques et à la corrosion. Ces propriétés générales découlent de la nature de leurs liaisons chimiques constituant leur réseau cristallin et leur microstructure. La cohésion entre les éléments constituant ces pérovskites est assurée par des liaisons fortes, covalentes et/ou ioniques [40,41], formant ainsi des composés hétéropolaires (réseaux d'anions et de cations). Le caractère iono-covalent de ces liaisons explique clairement les propriétés physico-chimiques de ces matériaux. Les propriétés générales qui découlent de ces liaisons sont :

- ✓ Les liaisons ioniques et covalentes impliquent une bande de valence remplie et une bande de conduction entièrement vide. Ceci permet d'expliquer la mauvaise conductivité de l'électricité et de la chaleur par les PZT. Donc on les utilise comme des *diélectriques* et comme isolants thermiques.
- ✓ Les liaisons ioniques et covalentes sont des liaisons particulièrement stable et forte, ce qui rend les températures de fusion des céramiques très élevées. Donc on les utilise largement comme des matériaux réfractaires.

En plus, les matériaux PZT sont fortement utilisés dans l'industrie en raison de leurs propriétés particulières [42]:

- ✓ *Ferroélectrique* : ce qui signifie qu'ils possèdent une polarisation électrique spontanée, qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique.
- ✓ *Piézoélectrique* : ce qui signifie qu'ils développent, une fois compressés, une tension électrique entre leurs deux faces, ou qu'ils changent physiquement de

forme selon le champ électrique externe auquel ils sont soumis (utilisés comme actionneurs).

- ✓ **Pyroélectrique** : ce qui signifie que ces matériaux développent une différence de potentiel entre leurs deux faces lorsqu'ils sont chauffés ou refroidis (utilisés comme capteurs de température).

7. Dopage des PZT

Les différentes propriétés (di-, piézo-, ferro-électriques, ...etc.) des PZT peuvent être considérablement modifiées ou encore améliorées par la substitution d'un ou de plusieurs cations étrangers appelés « dopants » qui vont se substituer au Pb^{2+} en sites-A de la structure pérovskite ABO_3 ou au couple Zr^{4+}/Ti^{4+} en sites-B et parfois des anions en remplacement de l'oxygène [43], dont la valence peut être identique ou différente de celle de l'ion substitué, on parle alors de dopage du matériau. Le rayon ionique du dopant doit être voisin de celui de l'ion auquel il se substitue.

Il est à noter que, les dopants font appel à différentes affinités liées surtout à la différence de taille entre deux ions (rayon ionique) ou à leur différence d'électronégativité. Le **figure I.6** présente les éléments chimiques pouvant occuper des sites A et B de la structure pérovskite ABO_3 [44].

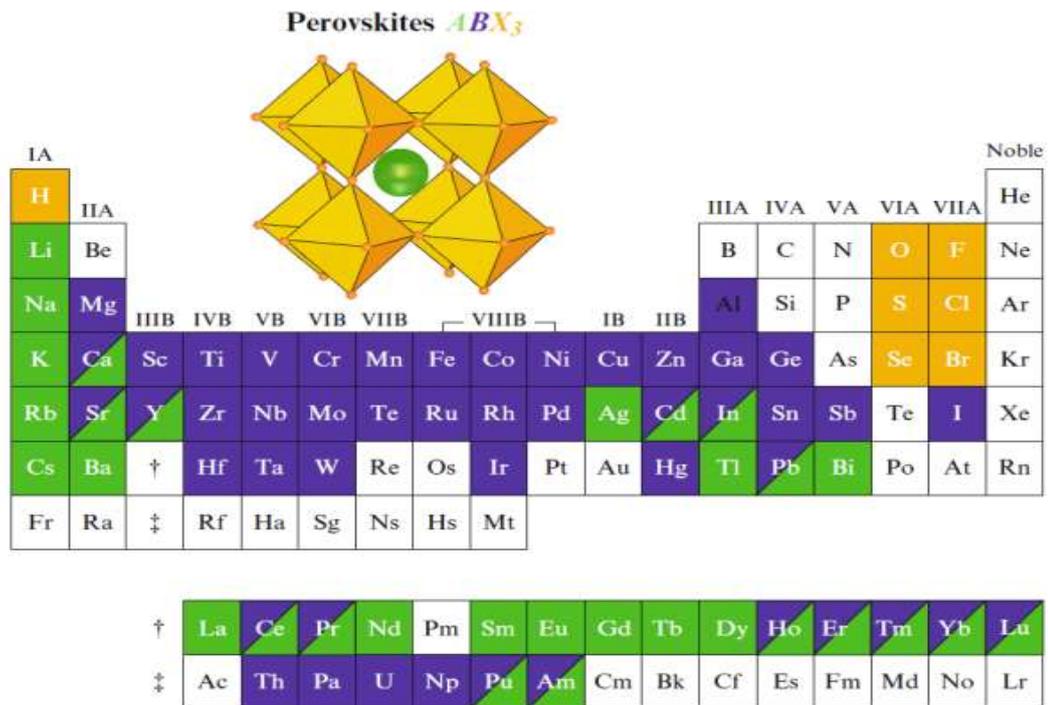


Figure I.6 : Eléments chimique pouvant occuper des sites (A et B) de la structure pérovskite ABO_3 [45].

Il est important de noter que ces dopants peuvent entraîner des distorsions dans la maille et il faut toujours vérifier les deux paramètres principaux qui rendent compte de la stabilité de la structure pérovskite : le facteur de tolérance (t) et l'ionicté des liaisons.

Les dopants sont généralement classés en trois catégories selon leur valence et celle de l'ion substitué [3,43,46] :

- Les dopants de valence égale à celle de l'ion substitué ou valence compensée (dopants *isovalents*). C'est le cas 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.

- Les dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué (dopants *accepteurs*). Ils sont communément des dopants durs. On peut citer : K^+ et Na^+ en site A et $Fe^{2+/3+}$ et $Ni^{2+/3+}$ en site B. L'électroneutralité du PZT est assurée par l'apparition de lacunes d'oxygène qui rendent le matériau non stœchiométrique. Les PZT dopés avec des accepteurs sont dits *durs* car ils se dépolarisent difficilement sous l'action d'une contrainte.

- Les dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué (dopants *donneurs*). L'excès de charge positive apporté par les dopants donneurs comme La^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} (site A) ou Nb^{5+} , Sb^{5+} et W^{6+} (site B) est compensé par des lacunes cationiques comme des lacunes de plomb (V_{pb}'') ou un changement de valence de Ti^{4+} en Ti^{3+} . Les PZT dopés avec des donneurs sont dits *doux* car ils se dépolarisent facilement sous l'action d'une contrainte.

Enfin, il est aussi possible de doper le PZT avec plusieurs substituants donneurs et/ou accepteurs. L'influence globale de la substitution sur les propriétés du matériau dépend alors de la concentration de chaque substituant. Le **tableau I. 2** montre l'effet de chaque type de substitution sur les propriétés du matériau PZT au voisinage de la zone FMP [46].

Tableau I. 2: Effets principaux de type d'additif sur les propriétés du PZT.

Additifs	Effets Principaux
<i>Additifs isovalents</i>	<ul style="list-style-type: none"> ⊗ Diminution du point de Curie ⊙ Augmentation forte des caractéristiques diélectriques (la constante diélectrique $\nearrow \epsilon_r$)
<i>Additifs donneurs (doux)</i>	<ul style="list-style-type: none"> ⊙ Augmentation forte des caractéristiques diélectriques (la constante diélectrique $\nearrow \epsilon_r$ et la résistivité $\nearrow \sigma$) ⊙ Augmentation des caractéristiques électromécaniques ($\nearrow K_p$) ⊗ Diminution des caractéristiques mécaniques ($\searrow Q_m$)
<i>Additifs accepteurs (durs)</i>	<ul style="list-style-type: none"> ⊗ Diminution des caractéristiques diélectriques (la constante diélectrique $\searrow \epsilon_r$) ⊙ Diminution des pertes diélectriques ($\searrow \tan \delta$) ⊗ Diminution des caractéristiques électromécaniques ($\searrow K_p$) ⊙ Augmentation forte des caractéristiques mécaniques ($\nearrow Q_m$)

7.1 Dopant de la famille des terres rares : Le Gadolinium (Gd)

Le Gadolinium (Z=64) appartient à la famille des terres rares « *Rare Earth Elements* » (REE) qui regroupe un ensemble d'éléments métalliques comprenant les 15 éléments de la famille des lanthanides (du Lanthane (La) au Lutécium (Lu)).

De par ses propriétés physico-chimiques de mieux en mieux exploitées, le Gd est présent au sein des nombreuses applications industrielles. Il a longtemps été employé pour la production de tubes cathodiques de téléviseurs et est toujours utilisé dans différents domaines tels que ; le nucléaire, la métallurgie, l'électronique, l'informatique ou la production de réfrigérateurs, qui est en plein essor à l'heure actuelle pour remplacer les réfrigérateurs au gaz.

Le gadolinium est également un élément important employé dans le domaine médical, depuis les années 1990, sous forme d'agent de contraste à base de Gd (ACGd), qui est injecté par voie sanguine au patient lors d'examen par Imagerie à Résonance Magnétique (IRM). Son emploi en IRM est lié à ses propriétés paramagnétiques. L'ion Gd^{3+} est ferromagnétique à des températures inférieures à 20°C et présente un point de Curie à 293K ce qui signifie qu'à environ 20°C, le Gd perd son aimantation spontanée et devient fortement paramagnétique [47].

7.2 Effets de la substitution en Gd^{3+}

La substitution de la terre rare Gd^{3+} en site A, qui pénètre facilement dans la structure pérovskite du PZT, a un effet significatif sur l'ensemble des caractéristiques microstructurales et physiques du matériau. Cela est dû également à son rayon ionique Gd^{3+} ($r_{Gd^{3+}} = 0,938 \text{ \AA}$) qui est inférieur à celui de Pb ($1,49 \text{ \AA}$). L'introduction de Gd^{3+} diminue la concentration en lacunes d'oxygène, puisque les ions Pb^{2+} quittent leurs sites pour maintenir l'électro-neutralité perturbée par l'excès de charge positive dans les sites-A. Ainsi, le nouveau matériau est facilement polarisable car les lacunes de Pb n'interdisent pas le déplacement des parois de domaines (contrairement aux lacunes d'oxygène) favorisant la croissance des grains et améliorant les propriétés microstructurales de matériau [48,49]. Les avantages que présente l'élément de terres rares (gadolinium), nous ont fait le choisir pour notre étude.

8. Application des matériaux PZT [50-53]

Les PZT sont à la base de la plupart des dispositifs électromécaniques. Ils sont essentiels dans de nombreuses applications industrielles comme des piézocéramiques. Ils couvrent un très grand nombre de domaines d'activités : des microsystèmes à la microélectronique en passant par la médecine et l'industrie nucléaire ou aéronautique.

★ Applications des PZT par leurs propriétés piézoélectricité:

- ✓ *Effet direct* : Microphones, Accéléromètres, Hydrophones, Récupération d'énergie, Capteurs, ...
- ✓ *Effet inverse* : Actionneurs ; Haut parleur, Sonar, Moteurs,.....
- ✓ *Deux effets* : Horloge, Filtrage en électronique, Capteurs fonctionnalisés, Ultrasons, Médecine et industrie,...

Les **figures I. 7-10** illustrent quelques dispositifs à base de PZT.

✓ Capteurs

- ◇ Accéléromètres
- ◇ Capteurs de vibration
- ◇ Capteurs de vibrations sonores
- ◇ Capteurs d'impact



Figure I.7 : Images des capteurs à base de PZT.

✓ Production d'énergie

À petite échelle

- ◇ Le briquet piézoélectrique
- ◇ Un t-shirt pour recharger le portable
- ◇ La production de l'énergie en marchant



Figure I.8 : Images des dispositifs producteurs d'énergie.

À Grande échelle

Même si cette source d'énergie n'est pas encore massivement exploitée à grande échelle, il existe des endroits où l'on commence à utiliser.

- ◇ Métro piézoélectrique à Tokyo.
- ◇ Une autoroute électriquement autonome.



Figure I. 9: Images de métro piézoélectrique et une autoroute électrique.

✓ Les générateurs de vibrations

- ◇ Générateurs de son audible
- ◇ Générateurs d'ultrasonores
- ◇ Horloges



Figure I. 10: Images de quelques générateurs de vibration.

Références bibliographiques

- [1] **B. JAFFE, R. S. ROTH, S. MARZULLO**, Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramic ware. *J. Appl. Phys.*, n°25, (1954).
- [2] **B. JAFFE, R. S. ROTH, S. MARZULLO**, *Properties of piezoelectric ceramics in the solid-solution series lead titanate-lead zirconate oxide : tin oxide and lead titanate lead hafnate*, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, Vol. 55, No. 5, RP 2626, pp. 239-254 (1955).
- [3] **B. JAFFE, W. R. COOK, and H. JAFFE**, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, London. (1971).
- [4] **R. GUO, L. E. CROSS, S.-E. PARK, B. NOHEDA, D. E. COX and G. SHIRANE**, *Origin of the High Piezoelectric Response in $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$* , *Phys. Rev. Lett.*84, pp. 5423-5426. DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.5423>, (2000).
- [5] **B. NOHEDA**, *Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions*. *Current Opinion Solid State Mater. Sci.*, 6, pp. 27-34, (2002).
- [6] **A. J. MOULSON and J. M. HERBERT**, *Electroceramics: Materials, Properties and Applications*. John Wiley & Sons Ltd., New York, (2003).
- [7] **L.E. CROSS**, *Ferroelectric ceramics: tailoring properties for specific applications*. *Ferroelectric ceramics*. Basel : Birkhauser, pp. 1-85, (1993).
- [8] **R. GUO, L. E. CROSS, S.-E. PARK, B. NOHEDA, D. E. COX and G. SHIRANE**, *Origin of the High Piezoelectric Response in $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$* , *Phys. Rev. Lett.*84, pp. 5423-5426. DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.5423>, (2000).
- [9] **N. SETTER**, *Piezoelectric Materials and Devices*. Ceramics Laboratory, EPFL Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne, (2005).
- [10] **Ahmad Safari. E., Koray Akdogan**, *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications*, Springer Science-Business Media, LLC, ISBN: 978-0-387-76538-9 e-ISBN: 978-0-387-76540-2, (2008).
- [11] **KENJI UCHINO**, *Advanced Piezoelectric: Materials Science and technology*, W.P Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi, (2010).
- [12] **M.E. LINES and A.M. GLASS**, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*, Clarendon Press, Oxford, (1977) .
- [13] **G. H. HAERTLING**, *Ferroelectric ceramics: History and Technology*, *J. Amr. Soc*, Vol 82, N°4, P 797-818, (1999).
- [14] **Buttner R.H. and Maslen E.N.**, *Electron Difference Density and Structural Parameters in $CaTiO_3$* , *Acta. Crystallogr.* B48, 644-649, (1992).
- [15] **Hu M., Wenk H.R., Sinitsyna D.**, Microstructures in natural perovskite, *J. Am. Mineral* 77, 359-373, (1992).
- [16] **Matsui T., Shigematsu H., Arita Y., Hanajiri Y., Nakamitsu N., Nagasaki T.**, *High temperature phase transitions of $CaTiO_3$ and $(Ca_{0.85}Nd_{0.15})TiO_3$ by X-ray diffractometry and differential thermal analysis*, *Nuclear Materials* 247, 72-75, (1997).

- [17] **Smith K.L., Zaluzec N.J.**, The displacement energies of cations in perovskite (CaTiO_3), *Journal of Nuclear Materials* 336, 261–266, (2005).
- [18] **Wood I.G., Street J.N., Knight K.S.**, *Equation of State & Structural Phase Transitions in CaTiO_3 Perovskite*, ISIS Experimental Report, RB N° 7844 (1998).
- [19] **G. H. HAERTLING**, *Ferroelectric ceramics: History and Technology*, J. Amr. Soc, Vol 82, N°4, P 797-818, (1999).
- [20] **F.S. GALASSO**, *Structure, properties and preparation of perovskites-type compounds* (First edition) - Pergamon Press Oxford, New York, p.4, (1969).
- [21] **Jérôme Lelièvre**, *Nouveaux matériaux sans Plomb à base de bismuth : vers des composés de type $(A,A')(B)O_3$ et $(A,A')(BB')O_3$* , Thèse de Doctorat, Université de Limoges –France (2017).
- [22] **Z. NECIRA.**, *Etude structurale et physique des céramiques à base d'oxyde de type PZT*, Mémoire de Magister, Université de Biskra, Algérie (2005).
- [23] **R. D. Shanon et C. T. Prewitt**, *Acta Crystallogr. A: Found. Crystallogr.* 32, 751(1976).
- [24] **V.M. Goldsmith, T. Barth, G. Lunde, W. Zachariasen** *Skrifter. Norske. Viedenkaps.-Akad.* Oslo, Mat. Nat. 2, 117 (1926).
- [25] **G. Beskow**, « *V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente* », *Geol. Foereningan Stockh. Foerhandlingar*, vol. 46, no 6-7, p. 738- 743, déc. (1924).
- [26] **Landolt-Bornstein**, *Magnétic oxides and related compounds III/4a*, Springer Verlag (1970).
- [27] **Rahma KAMEL**, Mémoire Master en Physique des milieux condensés, Université de SFAX, Tunisie (2012).
- [28] **J.B. Goodenough et J. Longo**, *Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite-Related compounds*, Landolt-Börnstein Tabellen Neue Serie III/4a, Springer Verlag, Berlin, (1970).
- [29] **Z. NECIRA.**, Étude de système quaternaire $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$ près de la frontière morphotropique de phase(FPM), Thèse de Doctorat en Sciences des Matériaux, Université de Biskra, Algérie (2018).
- [30] **A. E. ROBINSON and T. A. JOYCE**, *Preparation of Lead-Zirconate-Titanate Compositions*, *Trans. Br. Mater., Ceram. SOC.*, 61, pp.85-93, (1962).
- [31] **MATSUO Y., SASAKI H**, *Formation of Lead Zirconate-Lead Titanate solid solutions*, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 48, pp. 289-291, (1965).
- [32] **D. L. HANKEY and J.V. BIGGERS**, *Solid state reactions in the system $\text{PbO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$* , *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, (1981).
- [33] **S. S. CHANDRATREYA R. M. FULRATH and J. A. PASK.**, *Reaction mechanisms in the formation of PZT solid solutions*, *Journal of the American Ceramic Society* Vol. 64, No.7,p.422, (1981).
- [34] **B. V. HIREMATH, A. I. KINGON and J. V. BIGGERS**, *Reaction sequence in the formation of Lead Zirconate-Lead Titanate solid solution: role of raw materials*, *Materials Research Laboratory, the Pennsylvania State Univ.*, pp790-792, (1983).

- [35] **Z. NECIRA, A. BOUTARFAIA, M. ABBA AND N. ABDESSALEM**, *Synthesis of PZT powder by conventional method at various conditions*, European Physical Journal (EPJ) Web of Conf., 29 00038, (2012).
- [36] **N. ABDESSALEM, Z. NECIRA, M. ABBA, A. BOUTARFAIA**, *Etude des séquences réactionnelles de formation de la solution solide : $0,48 \text{ PbZrO}_3\text{-}0,47 \text{ PbTiO}_3\text{-}0,05 \text{ Pb} (\text{Cr}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$* , Journal of Fundamental and Applied Sciences, 4(2), p72-78, (2012).
- [37] **V. G.BHIDE, K.G.DESHMUKH and M.S.HEGDE**, *Ferroelectric properties of PbTiO_3* , Physica 28, 871-876, (1962).
- [38] **E. SAWAGUCHI, H. MANIWA, AND S. HOSHINO**, *Antiferroelectric Structure of Lead Zirconate*, Phys. Rev., 83, p.1078, (1951).
- [39] **A. BOUZID, E.M. BOURIM, M. GABBAY, et al.**, *PZT Phase Diagram Determination By Measurement Of Elastic Moduli*, J. European Ceramic Society, Vol. 25, pp 3213-2, (2005).
- [40] **D.D.POLLOCK**, Physical properties of materials for engineers, CRC Press, Boca Raton, (florida), (1982).
- [41] **J.M.DORLOT, J.P.BAILON, J.MASOUNAVE**, Des matériaux, 2^{ème} édition, Montréal, P 386, (1995).
- [42] **A. J. Moulson and J. M. Herbert**, Electroceramics: Materials, Properties and Applications. John Wiley & Sons Ltd., New York, (2003).
- [43] **B.GUIFFARD**, *Elaboration et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type PZT fluoré*, Thèse de Doctorat. Université de LYON (France), (1999).
- [44] **TATSUMI I.** Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells, SpringerDordrecht Heidelberg London New York. ISBN 978-0-387-77707-8.DOI 10.1007/978-0-387-77708-5, (2009).
- [45] **D. G. Schlom, L.-Q. Chen, X. Pan, A. Schmehl, and M. A. Zurbuchen**, A Thin Film Approach to Engineering Functionality into Oxides, J.Am. Ceram. Soc., vol. 91, p. 2429, (2008).
- [46] **Berlincour, D.** Piezoelectric ceramic compositional development. J. Acoust. Soc.Am, Vol.91, n°5, p 3034-3040, (1992).
- [47] **Emilie P.**, Impacts environnementaux des agents de contraste à base de Gadolinium : situation locale, approche cellulaire et *in vivo*. Thèse de doctorat Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie, (2017).
- [48] **SC Panigrahi ,Piyush R. Das,R. Padhee &RNP Choudhary**. Effet de Gd sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques du titanate de zirconate de plomb céramiques ferroélectriques. 14-29. (2018).
- [49] **L. PDUNGSAP, S. BOONYEUN, P. WINOTAI, N. UDOMKAN, AND P. LIMSUWAN.** (2005), *Effects of Gd^{3+} doping on structural and dielectric properties of PZT (Zr:Ti = 52:48) piezoceramics*, Eur. Phys. J. B 48, 367–372, (2005). DOI: 10.1140/epjb/e2005-00407-9

- [50] **R. GUO, L. E. CROSS, S.-E. PARK, B. NOHEDA, D. E. COX and G. SHIRANE.**, *Origin of the High Piezoelectric Response in $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$* , Phys. Rev. Lett.84, pp. 5423-5426. (2000).
DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.5423>.,
- [51] **KENJI UCHINO**, *Advanced Piezoelectric: Materials Science and technology*, W.P Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi, (2010).
- [52] **M.I.S. VERÍSSIMO, P.Q. MANTAS, A.M.R. SENOS, J. OLIVEIRA, M. GOMES**, *Preparation of PZT discs for use in an acoustic wave sensor*, Ceramics International, Vol. 35 (2) pp. 617-622, (2009).
- [53] **ERHART, J.; PULPAN, P.; PUSTKA, M.** (2017), *Piezoelectric ceramic resonators*, XVII, 251 p. 111 illus., 43 illus. Hardcover. Springer. ISBN: 978-3-319-42480-4. <http://www.springer.com/978-3-319-42480-4>.

CHAPITRE II

PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE ET TÉCHNIQUES DE CARACTÉRISATION

1. Introduction

Ce chapitre expose en premier lieu les techniques de synthèse, à voie solide, employées lors de la préparation des poudres et des céramiques massives de structure pérovskite. Il décrit ensuite les principales techniques de caractérisation physico-chimiques permettant d'explorer leurs propriétés chimiques, microstructurales et structurales. Les techniques sont présentées dans l'ordre suivant : la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) couplée au MEB, la diffraction des rayons X et la technique complémentaire la spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR).

La fabrication de la céramique PZT fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être résumées en quatre parties [1-7] :

- ⊙ Préparation ou synthèse des poudres ;
- ⊙ Calcination (premier cycle thermique) (formation de la phase pérovskite);
- ⊙ Mise en forme ;
- ⊙ Frittage (dernier cycle thermique) (densification de la céramique).

La préparation de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes cruciales dans le procédé de fabrication de la céramique PZT. En effet les caractérisations de la céramique dépendront d'une part de la pureté de l'homogénéité et de la distribution granulométrique de la poudre et d'autre part de la température de sa densification. Tous ces aspects seront traités dans ce chapitre.

2. Choix de la méthode

Il existe deux grandes voies de fabrications des céramiques PZT [2,8-10].

- ◆ La voie liquide ou chimique (chimie douce ; sol-gel, co-précipitation...etc).
- La voie solide (méthode conventionnelle (abrégée MC)).

Pour la synthèse de nos composés céramiques, Nous avons opté pour la méthode par voie solide qui est la plus utilisée au laboratoire et à l'industrie. Elle est facile à mettre en œuvre et nécessite relativement peu de matériel [11].

3. Choix de la composition

Dans le présent travail, le composé PZTMNNS-(x%Gd) de formule chimique $Pb_{(1-x)}Gd_x [Zr_{0,50}, Ti_{0,48} (Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{0,01} (Ni_{1/3}, Sb_{2/3})_{0,01}]O_3$ a été choisie sur la base des résultats estimables obtenus antérieurement [12]. Un dopage en site A de la structure pérovskite du composé va être réalisé par un élément de la famille des terres rares le gadolinium (Gd)

avec différentes proportions (4%Gd, 6%Gd, 8%Gd et 10%). La stabilité de la structure pérovskite, après dopage, a été vérifiée pour les quatre compositions en calculant le facteur de tolérance de Goldschmit (t).

Le **tableau II.1** présente les quatre nouvelles compositions avec la composition référence en matrice avec leurs désignations et leurs facteurs de tolérance (t).

Tableau II. 1: Compositions en matrice, leurs désignations et leurs facteurs de tolérance (t).

Composition	Formule chimique	Désignation	t
Comp.ref [12]	$\text{Pb}_{0,98}\text{Gd}_{0,02}[\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,48}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,01}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0,01}]\text{O}_3$	PZTMNNS- (2%Gd)	0,9801
Comp.1	$\text{Pb}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}[\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,48}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,01}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0,01}]\text{O}_3$	PZTMNNS- (4%Gd)	0,9865
Comp.2	$\text{Pb}_{0,94}\text{Gd}_{0,06}[\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,48}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,01}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0,01}]\text{O}_3$	PZTMNNS- (6%Gd)	0,9929
Comp.3	$\text{Pb}_{0,92}\text{Gd}_{0,08}[\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,48}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,01}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0,01}]\text{O}_3$	PZTMNNS- (8%Gd)	0,9993
Comp.4	$\text{Pb}_{0,90}\text{Gd}_{0,1}[\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,48}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,01}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0,01}]\text{O}_3$	PZTMNNS- (10%Gd)	1,0057

Il est important de noter, selon les valeurs de ' t ' présentées dans le tableau au dessus, qu'une augmentation significative du facteur de distorsion ' t ' a été marquer avec l'augmentation du taux de Gd^{3+} . Cela est dû également, à la différence entre les deux rayons ; de substituant : Gd^{3+} ($r_{\text{Gd}^{3+}} = 0,938 \text{ \AA}$) et de celui de l'ion auquel il se substitue: Pb^{2+} ($r_{\text{Pb}^{2+}} = 1,49 \text{ \AA}$). Cette différence va causée des distorsions dans le réseau cristallin du composé. Les distorsions vont entraînées une augmentation de la téragonilité (confi. **tableau II.2**), qui peut être définie par le rapport c_T/a_T , dans les nouveaux composés.

Tableau II.2: Facteurs de tolérance des deux composés pérovskites PZ et PT [12-14].

Composé pérovskite	Facteur de tolérance (t)
PZ : PbZrO_3	0,943
PT : PbTiO_3	1,001

Notons que, le facteur de structure ' t ' joue un rôle très important et son évolution peut nous renseignée sur les modifications structurales du nouveau matériau qui vont être

confirmées dans le prochain chapitre (III). Malgré l'évolution du facteur de tolérance 't', la structure pérovskite existe quand même dans les quatre composés [15,16] (conf. **tableau II.1**). La stabilité peut être exprimée en termes de coordinance des cations A ; le rayon ionique de A doit être supérieur à 0,9 Å pour une coordinance de 12 (confi. **Chap. I. pp.7**). Le **tableau II.3** donne les rayons ioniques des ions constituant nos composés en site A et B.

Tableau II.3 : Rayon ionique effectif des ions [12].

	Ion	Rayon ionique (Å)
Ion de base	Pb ²⁺	1,49 (NC:12)
	Zr ⁴⁺	0,72 (NC: 6)
	Ti ⁴⁺	0,605 (NC:6)
Dopant au site A	Gd ³⁺	0,938 (NC: 6)
	Eu ³⁺	0,947 (NC: 6)
	Ca ²⁺	1,35 (NC:12)
	Sr ²⁺	1,44 (NC:12)
Dopant au site B	Mg ²⁺	0,72 (NC: 6)
	Nb ⁵⁺	0,64 (NC: 6)
	Ni ²⁺	0,69 (NC: 6)
	Sb ⁵⁺	0,60 (NC: 6)
	O ²⁻	1,40 (NC: 6)

NC: nombre de coordinance

4. Synthèse des solutions solides par la méthode conventionnelle (MC)

4.1. Produits de départ

Les compositions de PZTMNNS(x%Gd) ont été synthétisées à partir des poudres commerciales (oxydes) de hautes puretés, dont le nom, la formule chimique, la masse molaire, la pureté et la provenance sont rassemblées dans le **tableau II.4**.

Tableau II. 4: Caractéristiques des produits utilisés.

Produits commercialisés		Masse molaire (g/mol)	Pureté chimique* (%)	Fournisseur référence
Produits de base	Oxyde de Plomb: PbO	223.20	99	BIOCHEM
	Dioxyde de Zirconium ZrO ₂	123.22	99	BIOCHEM
	Dioxyde de Titane TiO ₂	79.87	99	BIOCHEM
Dopants	Trioxyde de Gadolinium Gd ₂ O ₃ (en site A)	362.50	99.99	Alfa Aesar
	Oxyde de Magnésium MgO (en site B)	40.30	99.6	Alfa Aesar
	Pentoxyde de Niobium Nb ₂ O ₅ (en site B)	265.81	99.95	Alfa Aesar
	Monoxyde de Nickel NiO (en site B)	74.69	99.6	Alfa Aesar
	Pentoxyde d'Antimoine Sb ₂ O ₅ (en site B)	291.42	99	BIOCHEM

4.2. Étapes de formation des poudres et des céramiques massives de PZTMNNS-(x%Gd)

Les solutions solides étudiées ici ont été synthétisées par réaction chimique à l'état solide (MC). Elles sont pesées dans les proportions stœchiométriques correspondant à la composition (cationique et anionique) nominale désirée. Les différentes étapes de la synthèse par MC sont illustrées dans l'organigramme de la **figure II .1**.

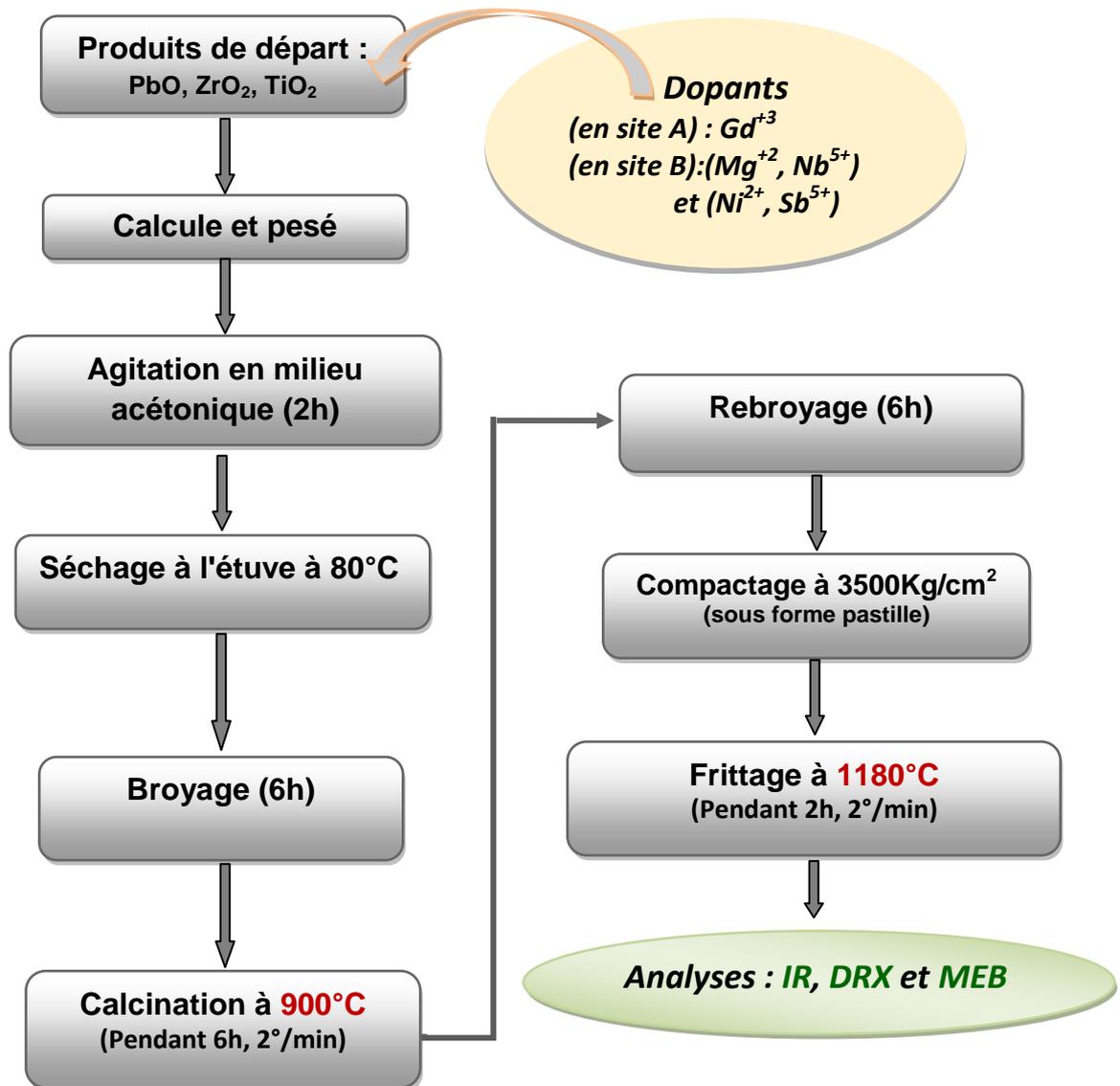


Figure II.1 : Principales étapes de synthèse par MC des poudres et des céramiques massives de PZTMNNS-(x%Gd).

Généralement, cet organigramme peut être résumé en quatre étapes principales : *mélange-broyage*, *calcination*, *mise en forme* et *frittage*.

a) Mélange-broyage

Cette étape consiste à rassembler les matières premières (précurseurs) nécessaires à la fabrication de la céramique. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres (oxydes) sont pesées, à l'aide d'une balance de précision (de type ALS 220 - 4N ; $d = 0,1$ mg), suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction. Pour obtenir un mélange homogène, les poudres sont diluées avec un peu d'acétone (ou bien l'eau distillée) et par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique on facilite l'étape d'homogénéisation du mélange et cela pendant 2 heures. Le choix de l'acétone s'est basé sur le fait que ceci possède un point d'évaporation bas, ce qui facilite le séchage et ne réagit avec aucun produit du mélange. Le mélange est ensuite séché pendant deux heures à 80 °C dans une étuve (température suffisante à dégagée l'acétone). Enfin, la poudre est broyée dans un mortier en verre pendant six heures. Le broyage a pour but d'augmenter la réactivité des précurseurs et d'obtenir une granulométrie la plus fine possible [17,18] (figure II.2).

**Etuve****Mortier en verre****Figure II.2 : Etuve de Séchage et mortier de broyage.****b) Calcination**

Cette étape a pour but de transformer le mélange de poudres en un matériau de composition et de phase cristalline bien définie. Dans ce but, les échantillons en poudres, placés dans des creusets en porcelaine ou alumines, sont soumis à un cycle thermique au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase pérovskite recherchée.

La calcination de nos poudres a été réalisée dans un four sous air (*Nabertherm-D 2804-Lilienthal/Bremenau*) à régulation programmable permettant d'ajuster les principaux

paramètres de traitement thermique, qui influent directement sur la formation de la phase recherchée et qui sont : la vitesse de montée en température ($2^{\circ}/\text{min}$), la température de calcination (900°C), la durée du palier thermique (6h) et la rampe de refroidissement [12] (tableau II.5). La figure II.3, présente le four utilisé, le porte échantillon (creuset en alumine ainsi que le schéma de cycle de l'étape de la calcination.

Tableau II.5 : Conditions de calcination des poudres.

Température ($^{\circ}\text{C}$)	Vitesse de chauffe ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Temps de maintien (h)
900	2	6



Figure II.3 : Four programmable, porte échantillon et schéma de cycle de calcination.

Notons ici qu'un certain nombre de problèmes liés à cette étape peuvent survenir, ils sont indiqués dans le tableau II.6 [19,20].

Tableau II.6: Les problèmes causés par la calcination [21].

Problèmes possibles	Causes
Défauts d'homogénéité	Mélange mal préparé, particules de trop grande taille, mauvaise diffusion
Taille de grains trop élevée dans la chamotte	Apparition d'une phase liquide (température trop élevée), cristallisation des grains avec grossissement
Nombreuses phases parasites (impuretés)	Défaut de précision des pesées, réaction incomplète (maintien en température trop bref ou température trop basse)
Mauvaise distribution des constituants	Mauvaise homogénéité du mélange, broyage inefficace
Impuretés extrinsèques	Oxydes volatils (PbO) ou réaction avec l'humidité atmosphérique

Après la calcination, un deuxième broyage (6h) des poudres résultantes doit être effectué

afin de réduire le maximum la taille des grains et les agglomérats qui pourraient survenir pendant la calcination et pour réussir les étapes ultérieures.

c) **Mise en forme**

La mise en forme de nos échantillons en poudre, de masse ~1,2 g, est faite dans une matrice cylindrique pour former des pastilles de 13mm de diamètre et d'environ 1 mm d'épaisseur sous pression uni-axiale, en utilisant une presse hydraulique de type Retsch PP29 (**Figure. II.4**) avec une pression variant de 1,5 à 3,5 tonnes par cm^2 . Un liant organique (solution aqueuse d'alcool polyvinylique APV à 5% en masse dans l'eau distillée) est ajouté, en quelques gouttes, pour favoriser le glissement des grains les uns par rapport aux autres et homogénéiser la pression lors de cette mise en forme. Ce liant est ensuite éliminé par traitement thermique [22].

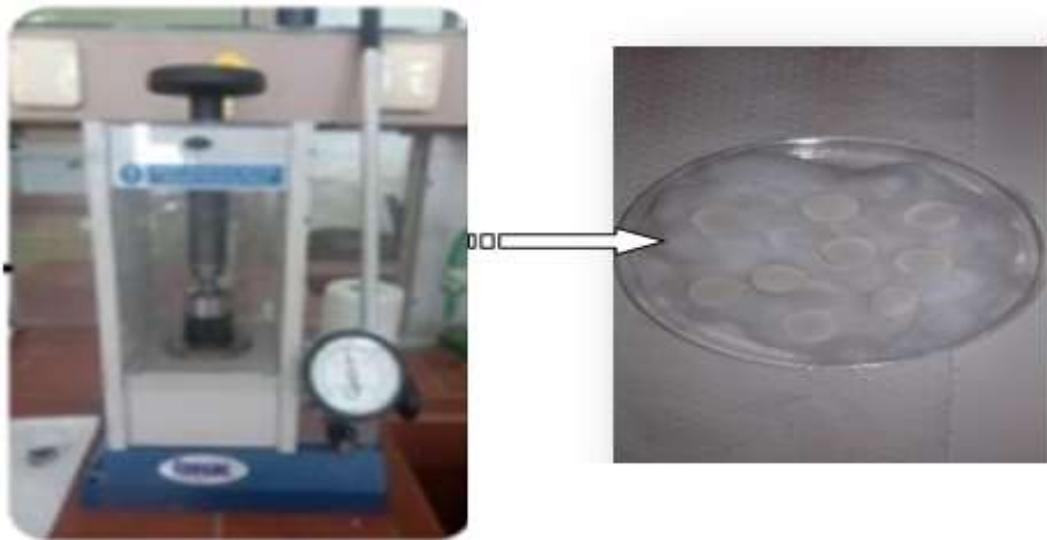


Figure II.4 : Presse hydraulique utilisé pour la mise en forme des échantillons (pastilles).

d) **Frittage**

Le frittage représente la dernière et l'importante étape de la synthèse de la céramique [23]. Elle consiste, une fois de plus, à faire subir un cycle thermique aux pastilles de céramique.

En se basant sur des résultats antérieurs [12], nos composés sont frittés dans le même four programmable à une température de 1180°C, par frittage naturel sous air selon le cycle de frittage suivant :

Une montée en température à une vitesse de 2°/min jusqu'à la température définie, suivi d'un palier de 2 heures, puis une descente jusqu'à l'ambiante.

Il est important de noter qu'une perte de plomb est possible par sublimation du PbO qui est très volatil à $T > 900$ °C [12,24]. Ainsi, pour limiter cet effet et réduire au minimum cette perte qui rend le matériau non stœchiométrique, le frittage de nos échantillons a été effectué dans une atmosphère riche en PbO en utilisant le PbZrO₃ [19,25] comme poudre d'enrobage ou poudre d'atmosphère. Cette dernière peut maintenir une tension de vapeur en PbO supérieur à celle de la céramique à fritter et son activité est plus grande comparant à d'autres poudres d'oxyde mixte à base de plomb ; comme la poudre de PbZrO₃, poudre de PbTiO₃ ou même poudre de PZT (non dopée) [24].

Le four et le dispositif de frittage, constitué d'un double creuset et d'un couvercle en alumine permettant de maintenir une atmosphère sursaturée en plomb, est présenté dans la **figure II.5**. La poudre d'alumine (Al₂O₃) qui entoure l'échantillon sert également de tampon thermique pendant le refroidissement naturel de four. A l'issue de cette étape (frittage), les pastilles sont légèrement plus petites que précédemment puisqu'elles deviennent plus denses et aussi beaucoup moins fragiles. La perte de masse pour nos échantillons a été contrôlée en pesant chaque pastille avant et après frittage (Δm) elle ne doit pas être dépassée les 2%).



Figure II. 5 : Four et dispositif de frittage.

Il est important de signaler que plusieurs paramètres, qu'on a essayés de les optimiser, sont susceptibles d'influencer l'étape de frittage de la céramique tels que:

- ☉ **La granulométrie de la poudre** : le frittage sera d'autant plus rapide et nécessitera l'apport d'une énergie moindre lorsque la taille des grains sera faible.
- ⌚ **La température** : la diffusion en volume sera favorisée par une élévation de la température.
- ⌚ **Le temps du palier** : la durée du palier de frittage a une influence sur la diminution de la porosité résiduelle de l'échantillon, mais peut engendrer une porosité secondaire (lorsque la taille des grains augmente) si celui-ci est trop long.
- ☉ **L'atmosphère** : un apport d'oxygène modifie la densification et les propriétés physiques du matériau.

Dans la **figure II.6** nous exposons les principales étapes expérimentales réalisées pour la synthèse de nos composés PZTMNNS-(x%Gd).



Figure II.6: Les principales étapes expérimentales de préparation des composés PZTMNNS-(x%Gd).

5. Techniques de caractérisation (*Analyses et appareillages*)

Dans le but de contrôler et comprendre l'influence de la méthode de synthèse sur, la morphologie, la microstructure et la structure cristallographique des composés étudiés, différentes techniques et analyses ont été utilisées.

5.1. Masse volumique (ρ) ou densité (d)

La masse volumique est une grandeur physique généralement, représentée par la lettre rho « ρ ». On utilise aussi fréquemment la lettre latine « d ».

La masse volumique d'une céramique est un critère de qualité très important, compte tenu de l'impact direct de ce critère sur toutes les propriétés de la céramique. Elle dépend fortement de cycle de frittage.

Différentes techniques et instruments permettent de déterminer la masse volumique d'une pièce céramique par des méthodes indirecte ; comme le micromètre palmer (électronique) et le pycnomètre ou des méthodes directe ; comme le pycnomètre à Hélium et la technique de poussée d'Archimède.

Pour les mesures de la masse volumique de nos échantillons frittés, sous forme pastille, on a utilisés un micromètre palmer (mesures indirectes) (**figure II.7**). Pour confirmer les résultats déterminés par cet instrument, on a réalisés des mesures directes, sur les mêmes échantillons, par la technique de poussée d'Archimède (balance électrique couplée à l'instrument basé sur la technique de poussée d'Archimède, de type OHAUS EXPLORER (**figure II.8**).



Figure II.7. : Micromètre Palmer avec afficheur numérique 0 - 25 mm, Lecture: 0.001 mm DIN .863.1.



Figure II.8. : Balance électrique couplée à l'instrument basé sur la technique de poussée d'Archimède.

La densité relative « D » ou compacité « C », définie par la relation (1), donne les premières informations sur l'état de densification du matériau après le traitement thermique.

$$D_r = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{th}} \quad (eq.II. 1)$$

où :

ρ_{exp} : la densité expérimentale de la céramique obtenue après frittage.

Par la méthode indirecte (pycnomètre palmer), elle est égale au rapport de la masse (m) de la pastille frittée par son volume (forme cylindrique; diamètre (\emptyset) et épaisseur (e)):

$$\rho_{exp} = \frac{m}{\pi \left(\frac{\phi}{2} \right)^2 e} \quad (g / cm^3) \quad (eq.II. 2)$$

Dans le cas où la mesure de ρ_{exp} est réalisée par la technique de poussée d'Archimède, sa valeur est donnée directement par l'appareil de mesure.

ρ_{th} : la densité théorique calculée à partir de la composition chimique et de la structure cristalline de l'échantillon, obtenue à partir des résultats de la diffraction des rayons X fournissant les paramètres de maille, donc le volume théorique de celle-ci:

$$\rho_{th} = \frac{Z M}{V N_A} \quad (eq.III.3)$$

Remarque : Pour une composition de PZT biphasique (T+R), ρ_{th} est donnée par la relation

$$\text{suyante :} \quad \rho_{th} = \frac{Z M}{N_A} \left[\frac{T(\%)}{a_T^2 c_T} + \frac{R(\%)}{a_R^2} \right]$$

$$\text{et pour une phase quadratique :} \quad \rho_{th} = \frac{Z M}{N_A V} = \frac{Z M}{N (a_T^2 \cdot c_T)}$$

Z : nombre de motif (1)

N_A : nombre d'Avogadro

M : masse molaire de la composition en matrice.

T(%) et R(%) : taux des phases rhomboédrique et tetragonale.

a_T , c_T et a_R : paramètre de maille.

V : le volume de la maille élémentaire ;

En ce qui concerne la porosité, elle peut être calculée par la relation :

$$\text{Porosité } (p) (\%) = 1 - \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{th}}} \times 100 \quad (\text{eq.II.4})$$

5.2. Microstructure : Analyse par MEB et EDS

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique permettant de produire des images en haute résolution de la surface ou de la tranche (pastille) d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électron-matière. Le principe de fonctionnement est le suivant : dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons accélérés par un champ électrique et focalisés à l'aide des lentilles magnétiques balaye la surface de l'échantillon qui, en réponse, réémet, des électrons secondaires, rétrodiffusés, Auger et des rayons X (**figure II.9**).

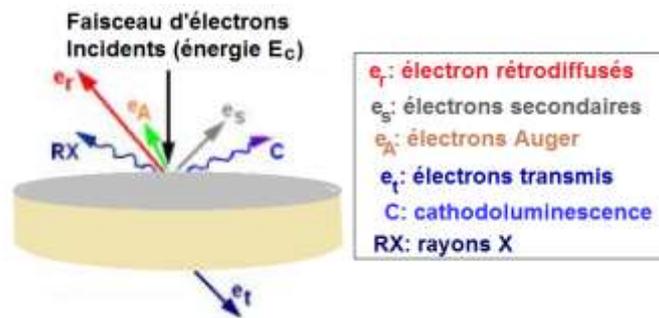


Figure II.9 : Diverses émissions d'un échantillon en réponse à une excitation par un faisceau d'électrons.

De par leurs faibles énergies (~ 50 eV), les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Ils peuvent être facilement déviés avec une faible différence de potentiel et recueillis par les détecteurs pour former une image topographique de la surface de l'échantillon (taille des grains et microporosité des céramiques). Les électrons rétrodiffusés sont des électrons résultant de l'interaction quasi élastique des électrons du faisceau primaire avec les noyaux des atomes de l'échantillon et qui sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine. Ils possèdent une énergie relativement élevée et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires (jusqu' à 30 keV). Ce type d'électrons est généralement sensible au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. En effet, les zones formées d'atomes lourds ont la particularité de réémettre plus d'électrons que celles formées d'atomes légers et apparaissent ainsi plus brillantes. C'est le contraste de phase. Ainsi, les électrons

rétrodiffusés peuvent fournir des images permettant une analyse chimique qualitative d'un échantillon (homogénéité chimique) [26].

Pour notre étude, les images MEB ont été obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type BRUKER, au sein du laboratoire de recherche physique des couches minces et applications « LPCM » de l'université de Biskra, (**figure II.10**).

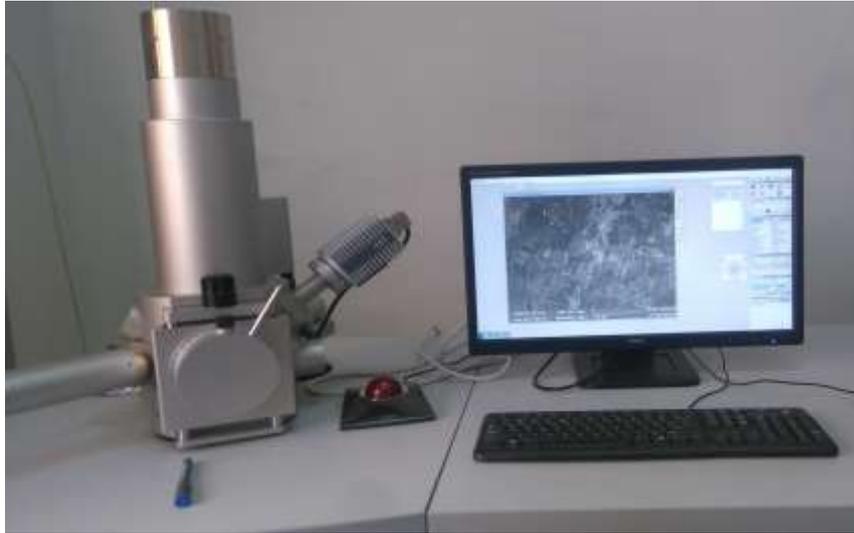


Figure II.10 : Microscope électronique à balayage de type BRUKER.

Pour une bonne qualité des images, les surfaces de nos échantillons frittés PZTMNNS-(x%Gd) sont métallisées par une fine couche d'Argent qui assure l'évacuation des charges suite au bombardement de l'échantillon par le faisceau primaire d'électrons (**figure II.11**). Cette technique permet d'obtenir une meilleure résolution de l'image.



Figure II.11: Pulvérisateur cathodique.

L'appareil MEB est couplé à un système de microanalyse des rayons X: EDS Oxford (Energy Dispersive Spectrometer). le système EDS dont le principe repose sur le fait que l'échantillon irradié émet également des photons X (rayons X) qui proviennent du réarrangement du cortège électronique des atomes après ionisation et qui sont

caractéristiques des atomes émetteurs : cette méthode permet donc de faire une analyse chimique locale (qualitative). L'intensité du rayonnement X, proportionnelle à la quantité d'atomes présents dans le matériau, permet après étalonnage, l'analyse semi-quantitative. L'analyse qualitative et semi-quantitative a été réalisée grâce au logiciel Oxford qui interface le MEB. Le chevauchement des pics d'énergie amène des incertitudes lors de la quantification et rend impossible la détection de certains éléments (dopants) quand ils sont en très faibles quantités.

5.3. Structure des phases : Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)

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 matériaux polycristallins.

Dans ce travail, la technique de diffraction des RX est employée pour identifier les différentes phases formées et déterminer leurs structures cristallines sur des poudres frittées pour différentes compositions de PZTMNNS-(x%Gd) à l'aide d'un diffractomètre des RX (type Miniflex 600 en configuration Bragg /Brentano équipé d'un monochromateur arrière utilisant le rayonnement d'une anticathode de Cu,Co,Cr avec une tension d'accélération de 40kV et un courant de 15mA, vitesse de balayage 0.01 à 100°/min(2 θ)) au sein du laboratoire « LPCM » de l'université de Biskra (**figure II.12**).



Figure II.12 : Diffractomètre Miniflex 600 en configuration Bragg/Brentano dite « θ - θ ».

Dans la configuration dite « $\theta - \theta$ » le tube à rayons X et le détecteur bougent symétriquement en faisant chacun un angle θ (variable) avec la surface horizontale de l'échantillon. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (hkl) dans les conditions de Bragg est atteint, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée (**figure II.13**). On obtient ainsi des diffractogrammes ($I = f(2\theta)$) lesquels sont comparés aux spectres de diffraction X des matériaux références en poudre rassemblés dans la base de données cristallographiques JCPDS, permettant de connaître la ou les phases sous laquelle l'échantillon a cristallisé. Le logiciel de dépouillement utilisé pour l'indexation des différentes raies est l'X'Pert High Score Plus.

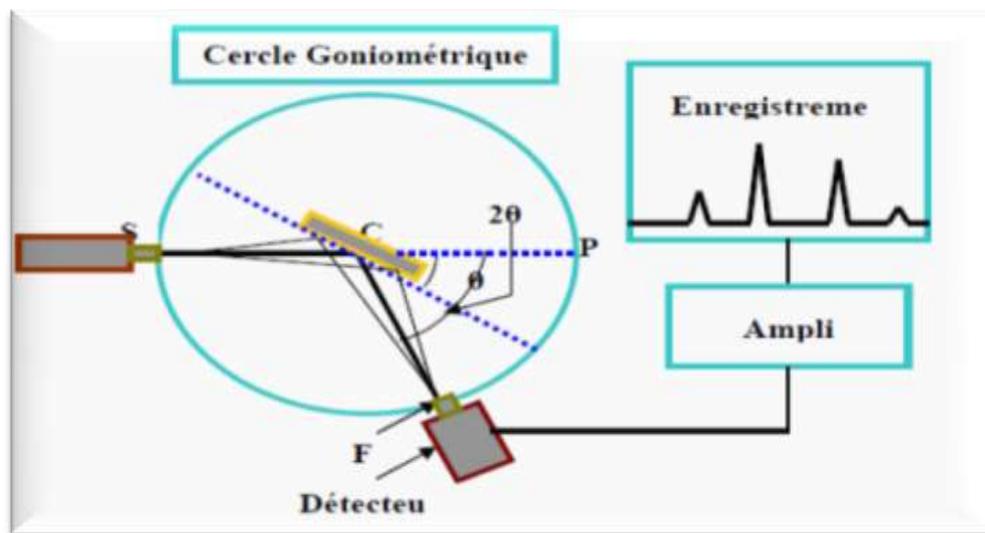


Figure II.13 : Schéma représentant les éléments principaux d'un diffractomètre automatique.

La loi de Bragg est une loi empirique qui rend compte des interférences constructives entre les faisceaux diffusés ; elle permet de relier la périodicité du réseau aux angles pour lesquels les maxima de diffraction sont observés :

Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille des plans donnant lieu à la diffraction, c'est à dire pour lesquels la relation de *BRAGG* est vérifiée.

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{eq.II. 5})$$

où :

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,

n : Nombre entier,

θ : Angle de diffraction,

d_{hkl} : Distance interréticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h ,

k, l.

5.4. Analyse par spectrométrie Infrarouge FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de fourier ou FTIR (Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon analysé. Dans les matériaux de structure pérovskite, l'étude des spectres d'absorption en infrarouge permet d'identifier les bondes B-O et O-B-O de la structure ABO_3 [12,27], confirmant ainsi la formation de la phase pérovskite recherchée. La grandeur physique placée en ordonnée de ces spectres infrarouges peut être soit la transmission (T) soit l'absorbance (A) :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad ; \quad A = -\log (T) \quad (\text{eq.II. 6 et 7})$$

où I_0 et I représentent respectivement les intensités incidente et transmise par l'échantillon.

Nos échantillons à analyser se présentent sous forme de pastille. Elles sont préparées par un mélange de 0,2 g de KBr (desséché) et 0,001 g de l'échantillon qui est broyé dans un mortier en agate et ensuite comprimé par une presse hydraulique. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à Transformée de Fourier de type FTR-8400S SHIMADZU (**figures II.14,15**) qui réalise une analyse simultanée dans la gamme de nombres d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1} .



Figure II.14 : Mortier en agate et presse hydraulique pour préparation des échantillons.



Figure II.15 : Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier FTIR-Shimadzu FTIR-8400.

Ces analyses spectroscopiques ont été réalisées une deuxième fois sur nos échantillons, cette fois en poudre, par un spectromètre (pour les solides) de type Perkin Elmer FT-IR Spectrum Two (au sein du laboratoire de recherche physique photonique et nanomatériaux multifonctionnels (LPPNM) de l'université de Biskra. Cet appareil est piloté par un ordinateur utilisant un logiciel UV Winlab, permet d'étudier l'absorption sur un large domaine spectral s'étendant de 400cm^{-1} jusqu'à 4000cm^{-1} .



Figure II. 16 : Spectromètre pour solide de type Perkin Elmer FT-IR.

Comme conclusion à ce chapitre, on peut dire que malgré toutes les difficultés auxquels nous avons été confrontés dans la partie expérimentale de notre travail, on a réussi d'élaborer nos composés de céramiques dopés. L'étude de leurs propriétés physico-chimiques fera l'objet du prochain chapitre.

Références bibliographiques

- [1] **MONA MORET.**, *Preparation and Properties of Pb(Zr, Ti)O₃*, Thèse Doctorat, Univ. NIJMEGEN (Pays-Bas) (2002).
- [2] **HANKEY, D. L. and J. V. DIGGERS**, *Solid-State Reactions in the System PbO-TiO₂-ZrO₂*, Journal of the American Ceramic Society 64(12): C-172-C-173 (1981).
- [3] **A.M. AMER, S.A. IBRAHIM, R.M. RAMADAN and M.S. AHMED.**, *Reactive Calcination Derived PZT Ceramics*, Journal of Electroceramics, 14, 273–281. (2005).
- [4] **KINGON, A. I. and J. B. CLARK**, *Sintering of PZT Ceramics: I, Atmosphere Control*, Journal of the American Ceramic Society 66(4): 253-256 (1983).
- [5] **XIANLIANG HUAN.**, *Sintering kinetics and properties of highly pure Lead Zirconate Titanate ceramics*, Thèse de Doctorat, Univ. Bayreuth (Allemagne) (2009).
- [6] **P. GR. LUCUTA, FL. CONSTANTINESCU, and D. BARB**, *Structural Dependence on Sintering Temperature of Lead Zirconate-Titanate Solid Solutions*, J. Am. Ceram. Soc., 68 (10) 533-37 (1985).
- [7] **LAL, R., N. GOKHALE, et al.**, *Effect of sintering parameters on the microstructure and properties of strontium modified PZT ceramics prepared using spray-dried powders*, Journal of Materials Science 24(8): 2911-2916 (1989).
- [8] **A. Rousset.**, *Chimie douce et science des matériaux*, Actualité chimique, 4, 27-37, (2000).
- [9] **J. Choy, Y. Han, S. Kim.**, *Oxalate co-precipitation route to piezoelectric Pb(Zr,Ti)O₃ oxide*, J. Mater Chem., 7[9], 1807-1813, (1997).
- [10] **H. Cheng, J. Ma, B. Zhu and Y. Cui.**, *Reaction Mechanisms in the Formation of Lead Zirconate Titanate Solid Solutions under Hydrothermal conditions*, J. Am. Ceram. Soc. 76[3], 625-629, (1993).
- [11] **AZEDDINE HIZEBRY**, *Propagation de fissures dans les ceramiques piezo-electriques de type PZT*, Thèse de Doctorat, I.N.S.A -LYON (France). (2007).
- [12] **Z. NECIRA.**, *Étude de système quaternaire xPbZrO₃-yPbTiO₃-zPb(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{1/2}O₃- zPb(Ni_{1/3},Sb_{2/3})_{1/2}O₃ près de la frontière morphotropique de phase(FPM)*, Thèse de Doctorat en Sciences des Matériaux, Université de Biskra, Algérie (2018).
- [13] **AMISI SAFARI**, *Étude ab-initio d'oxydes antiferroélectriques de structure Pérovskite*, Thèse de Doctorat, Univ. LIÈGE (Belgique). (2013).
- [14] http://www.me.utexas.edu/benedek_group/Tolerance Factor Calculator/#home
- [15] **H. L. YAKEL**, *On the structures of some compounds of the perovskite type*. Acta Crystallographica, 8(7), pp.394-398 (1955).
- [16] **KASSAN-OGLY, F. A & NAISH, V. E**, *The immanent chaotization of crystal structures and the resulting diffuse scattering. II. Cristallochemical conditions of perovskite chaotization*. Acta. Cryst., Vol. B42, pp.307-313 (1986).
- [17] **J. M. HAUSSOUNNE**, *Technique de l'ingénieur*, E1820-2, (1996).
- [18] **J. M. HAUSSOUNNE**, *Céramiques pour l'électroniques et l'électrotechnique*,

- presses polytechniques et universitaires romandes, (2002).
- [19] **B.GUIFFARD**, *Elaboration et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type PZT fluoré*, Thèse de Doctorat. Université de LYON (France), (1999).
- [20] **C. DUVAL**, *Technique de l'ingénieur A2190*, (1982).
- [21] **A. KHARIEF**, *Synthèse et caractérisations et étude structurale des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}La_xCa_x[(Zr_yTi_{1-y})_{0.75}(Sb)_{0.25}]O_3$* , Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine, (2012).
- [22] **M. ABBA**, *Synthèse, caractérisation et étude des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT : $Pb_{1-y}La_y[Zr_xTi_z(MoMo_{1/3}In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}O_3$* , Thèse de Doctorat, Université de Biskra (2013).
- [23] **G. CIZERON**, *Le frittage sous son aspect physico-chimique*, L'industrie céramique, vol 611 (10), pp. 713-729, (1968).
- [24] **S.KIM.G.S.LEE, SHROUT, T.R et al**, *Fabrication of fine grain piezoelectric ceramics using reactive calcinations*, J.Mater.Sci, Vol.26, P4411-4415. (1991).
- [25] **E. BOUCHER**, *Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi substituées et modélisation linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique*, Thèse de Doctorat, I.N.S.A Lyon-France. (2002).
- [26] **F. BENABDALLAH**, *Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire $(1-x)BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O_3-xBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ / Corrélations structures et propriétés*, Thèse Doctorat En cotutelle, spécialité Physico Chimie de la Matière Condensée, Université BORDEAUX 1-Université de SFAX – TUNISIE. (2013).
- [27] **J.T. LAST**, *Infrared-absorption studies on barium titanate and related materials*, Phys. Rev. 105, pp.1740-1750. . (1957).

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous abordons l'étude détaillée de l'influence de taux de la substitution cationique par Gd^{3+} (en site A de la structure pérovskite) sur les propriétés : morphologiques, microstructurales et structurales du composé PZTMNNS-(x%Gd) avec x: 4%, 6%, 8% et 10%. Nous exposons les différents résultats obtenus principalement par MEB/EDS et DRX, et leurs discussions et nous les comparons avec celles de la référence [1].

Les quatre compositions, qui ont été synthétisées suivant le protocole expérimental et les conditions opératoires détaillées dans le chap. II et frittées à 1180°C sont nommées : PZTMNNS-(4%Gd) ; PZTMNNS-(6%Gd) ; PZTMNNS-(8%Gd) et PZTMNNS-(10%Gd).

2. Résultats et discussions

2. 1. Caractérisation morphologique : Masse volumique « ρ »

Les résultats des mesures des masses volumiques expérimentales et théoriques, la compacité et la porosité des différentes compositions sont récapitulés dans le **tableau III.1**.

Tableau III.1 : Valeurs des masses volumiques (expérimentales et théoriques), de la compacité et de la porosité des différents échantillons frittés à 1180°C, comparées avec celle de la référence.

Composition	Masse volumique Exp.		Masse volumique Thé. $\rho^{*th} (g/cm^3)$	Compacité (densité relative) $C = D_r (\%)$	Porosité (%)
	$\rho_{exp} (g/cm^3)$				
	ρ_{exp} Méthode Indirecte	ρ_{exp} Méthode Directe			
<i>PZTMNNS-(2%Gd) [1]</i>	8,042		8,051	~ 99,8	~ 0.0378
<i>PZTMNNS-(4%Gd)</i>	6,4695	6,9882	8,0286	~ 87,04	~ 0,1295
<i>PZTMNNS-(6%Gd)</i>	6,2354	6,3141	8,0084	~ 78,84	~ 0,2115
<i>PZTMNNS-(8%Gd)</i>	5,8285	5,9458	8,0202	~ 74,13	~ 0,2586
<i>PZTMNNS-(10%Gd)</i>	5,6862	5,6862	8,012	~ 70,97	~ 0,2902

De ce tableau, le premier constat concernant les résultats obtenus par les deux méthodes de mesure de la masse volumique (directe et indirecte), nous révèle qu'ils sont proches. En

faite, les deux méthodes peuvent être adaptées pour les mesures de cette grandeur.

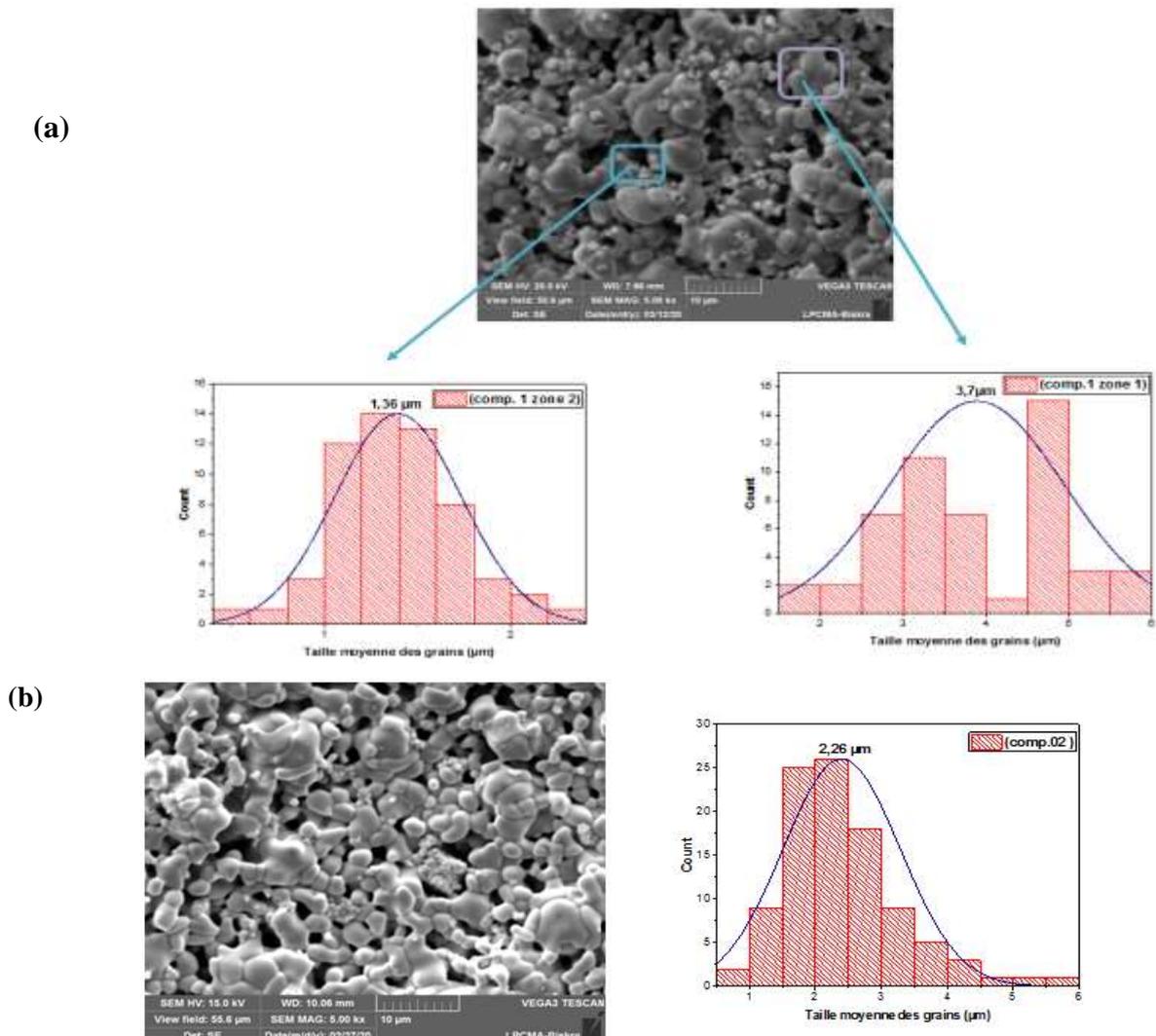
À propos des valeurs de masse volumique des quatre compositions, l'effet de taux de l'incorporation de Gd est évident. La masse volumique diminue quand le taux de Gd augmente conduisant ainsi, à une augmentation de la porosité. Cela se traduit par une diminution de la compacité du composé. Ces résultats sont en accord avec celles trouvés dans la littérature quand le dopage est fait avec des atomes de petite taille [2,3].

2. 2. Caractérisation microstructurale par MEB/EDS

a) Observations au MEB

La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la distribution granulométrique dans les composés après frittage (la forme et la taille des grains). Elle permet aussi d'évaluer qualitativement la présence de la porosité et les phases secondaires.

Les figures III.1-(a), (b), (c) et (d) présentent les clichés correspondants à nos compositions.



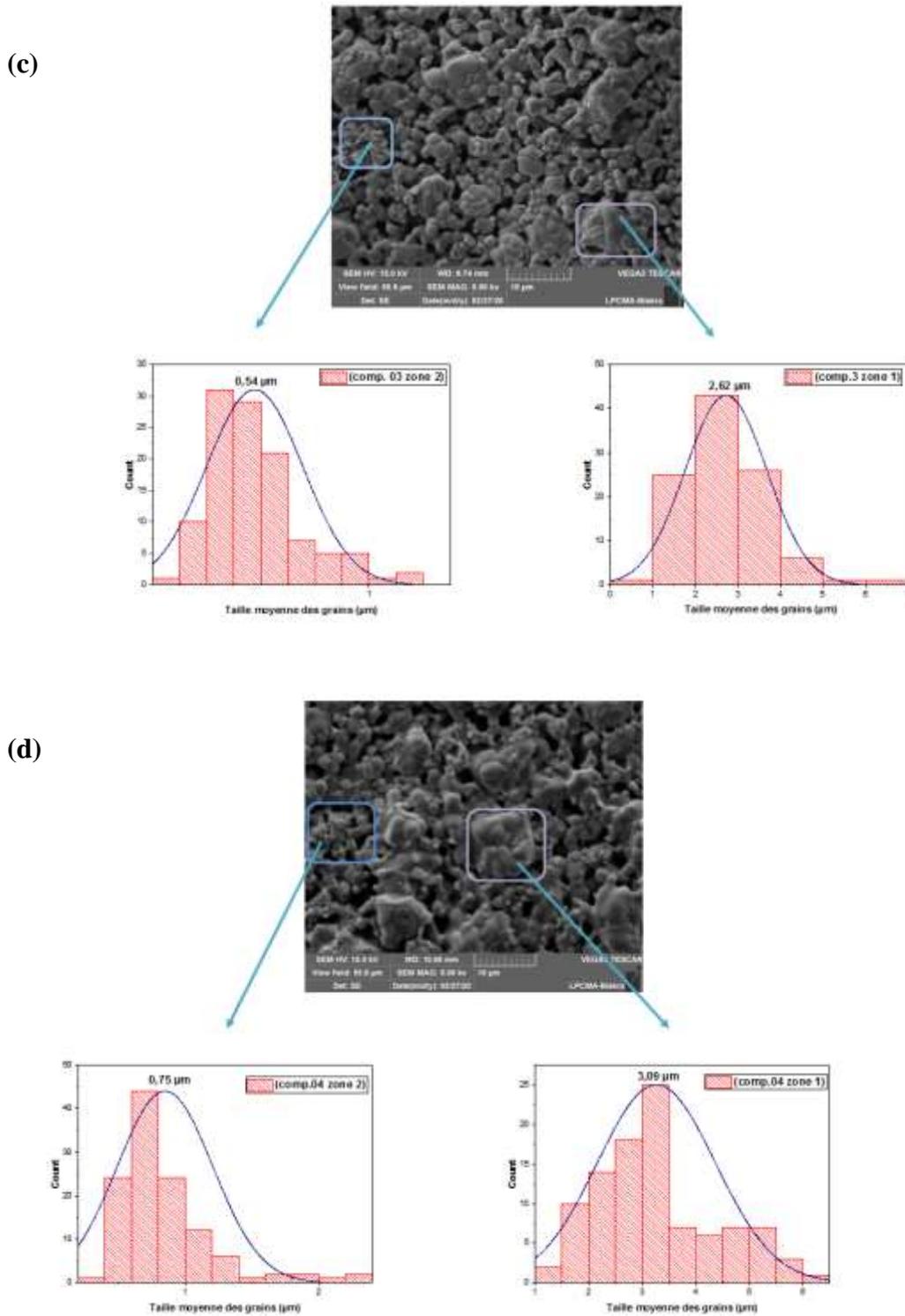


Figure III.1: Micrographies de MEB pour les composés PZTMNNS-(x%Gd) frittés à 1180°C :**(a)** 4% Gd, **(b)** 6% Gd, **(c)** 8%Gd et **(d)**10% Gd.

Les observations au MEB de clichés des quatre compositions de PZTMNNS-(xGd) ; x4%-10%, ont montrés une évolution de la taille et de la répartition des grains avec le taux de cation Gd. Elle ce diffère du composé à l'autre. Leur microstructure est

constituée de petits et de moyens grains, de forme plus ou moins sphérique avec des tailles moyennes différentes dans la même composition. Généralement, les tailles moyennes des grains, pour les quatre compositions, sont comprises entre 0,75micron et 3,7 micron, calculées par le logiciel ImageJ [4]. Ceci nous laisse dire, que le dopage par un cation de petite taille, peut réduire la taille moyenne des cristallites, mais avec des proportions contrôlées et ce dont nous avons besoin pour améliorer les propriétés électriques de notre matériau.

b) Microanalyse par X-EDS

Cette analyse permet d'identifier les éléments constituant nos matériaux synthésés. Notons ici qu'on a réussies d'effectuer cette analyse que pour le premier composé PZTMNNS-(4%Gd) comme le montre la **figure III.2**.

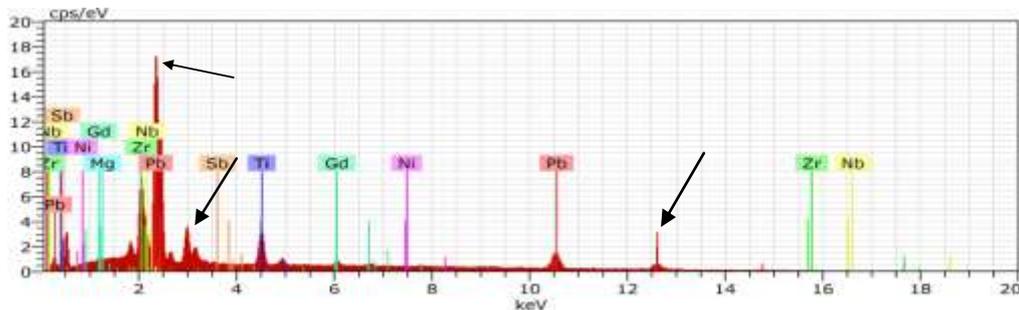


Figure III. 2: Spectre X-EDS de la composition PZTMNNS-(4 %Gd).

De cette figure, on peut observer clairement les pics détectant les éléments principaux constituant notre composé « Pb, Zr, Ti » et les dopants « Gd, Mg, Nb, Ni, Sb » ainsi, que des pics non nommés sur le spectre EDS (indiqués par des flèches) et qui peut être relatif à l'oxygène.

Les quantités relatives aux éléments de la composition analysée sont comparées avec celles de la composition nominale dans le **tableau III.2**.

Tableau III.2: Microanalyse chimique (EDS) de la composition PZTMNNS-(4%Gd).

Composition (% mole)	Atome (%)	Pb	Gd	Zr	Ti
PZTMNNS-(4%Gd)	Nominale	47.29	1.97	24.63	23.64
	Analysée	45.21	2.58	25.07	25.73

D'après le tableau au-dessus, en comparant la composition chimique (*analysée*) de la composition synthétisée à ce du mélange initial (*nominale*), on peut dire que les résultats des deux compositions (*nominale* et *analysée*) sont relativement proches avec des écarts acceptables. Ces écarts sont probablement dus aux erreurs commises lors de la pesée des produits de départ au cours de la synthèse. De cette analyse, on peut s'assurer de la fiabilité de la méthode de synthèse par MC pour ce type de matériau.

2.3. Structure des phases : Identification par DRX

Les phases cristallines des quatre composés PZTMNNS-(x%Gd) ont été identifiées par analyse des rayons X. Leurs diffractogrammes ont été traités à l'aide du programme X'Pert HighScore Plus (**figure III.3**). L'indexation des raies est faite par comparaison avec les valeurs présentées dans les fichiers ICDD PDF-2 du programme Search/Match relatives aux compositions : rhomboédrique (R) ($\text{PbZr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$, JCPDS N° 01-086-1712), tétragonale (T) ($\text{PbZr}_{0.44}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_3$, JCPDS N° 00-050-0346) pour chaque composé (conf. **Annexe III**).

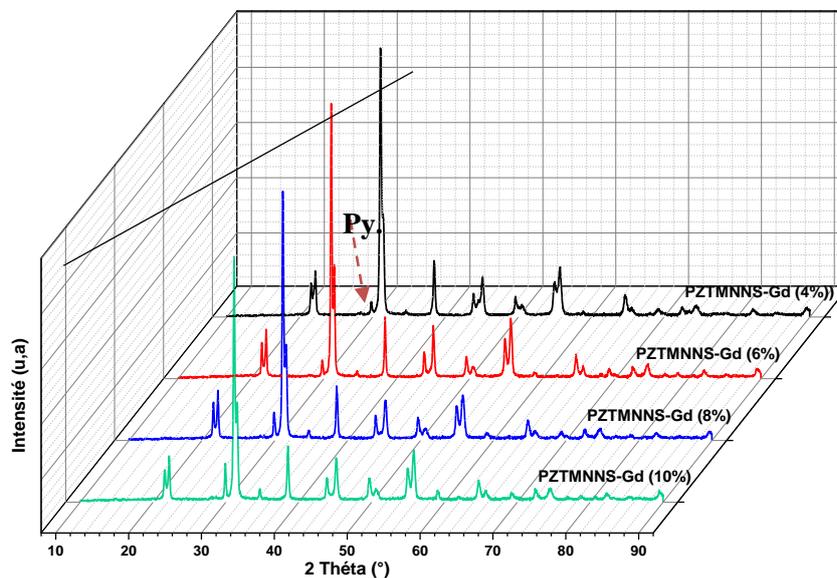


Figure III.3: Diffractogrammes des poudres frittées à 1180°C correspondant aux compositions : PZTMNNS-(4%Gd), PZTMNNS-(6%Gd), PZTMNNS-(8%Gd), PZTMNNS-(10%Gd).

Pour les composés type PZT inclus dans la zone FMP, les phases (T+R) (rhomboédrique riche en PbZrO_3 et l'autre phase tétragonale riche en PbTiO_3) sont

généralement, détectées dans le domaine angulaire (43° - 46°) [5,6]. Les deux phases se distinguent par les réflexions $(002)_T$, $(200)_T$ et $(200)_R$. Il n'est pas toujours facile de détecter la FMP puisque les raies se chevauchent et se présentent sous forme d'une seule raie large. Cela est dû à la différence entre les valeurs des paramètres des deux réseaux rhomboédrique (a_R) et tétragonal (a_T et c_T) de la structure pérovskite du PZT.

Rappelons ici, que le composé de référence PZTMNNS-(2%Gd) et de structure de phase (T+R) [1]. Les résultats de cette analyse ; la structure de phase, les paramètres et le volume de maille et le rapport de distorsion c_T/a_T (indice d'augmentation ou de diminution de la tétragonalité) sont récapitulés dans le **tableau III.3**.

Tableau III. 3 : Structure de phase, paramètres et volume de maille et rapport de distorsion, des quatre compositions de PZTMNNS-(x%Gd).

Composition	Phase	c_T	a_T	a_R	Volume de la maille	c_T/a_T
PZTMNNS-(4%Gd)	T+R	4,12984	4,02194	4,06718	66,8958928	1.02682
PZTMNNS-(6%Gd)	T	4,1322	4,0224	-	66,8577636	1.02704
PZTMNNS-(8%Gd)	T	4,12834	4,01508	-	66,5524217	1.02820
PZTMNNS-(10%Gd)	T	4,12648	4,01180	-	66,4137942	1.02858

Les données du tableau au dessus montre clairement que l'incorporation de Gd en site A est effective vu les changements opérés sur ; la nature des phases et les valeurs des paramètres de maille a_T , c_T et a_R . Cette incorporation a changée la phase du composé référence (T+R) en décalant la frontière morphotropique (FMP) vers des phases quadratiques quand le taux de substitution en Gd^{3+} a dépassé les 4%.

La variation des paramètres de maille est reliée à la distorsion de la structure, définie par le rapport c_T/a_T , qui a augmenté successivement avec l'augmentation du taux de Gd (augmentation de la tétragonalité). Cela prouve le changement des phases des trois composés (PZTMNNS-(6%Gd), PZTMNNS-(8%Gd) et PZTMNNS-(10%Gd) en phases quadratiques. Ces distorsions progressives peuvent être expliquées par la différence entre les rayons ioniques du Pb (1,49 Å) et du Gd (0,938 Å). Cette différence explique également la diminution de volume de la maille des composés avec l'augmentation du taux de gadolinium.

Il est important de noter, qu'on a observé un pic à $2\Theta=26,449^\circ$ (indiqué par une flèche dans les diffractogrammes de la figure III.3) et qui a augmenté successivement avec l'augmentation du taux Gd. Ceci est peut être un indice de formation d'une phase pyrochlore. Cette constatation est en accord avec celle trouvée dans la littérature quand le dopage est fait avec des éléments de la famille des lanthanides [7].

2.4 Caractérisations spectroscopiques : Par FTIR

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge (IR) n'est qu'une analyse complémentaire qui nous renseigne une autre fois sur la stabilité de la structure de phase après dopage du composé PZTMNNS-(x%Gd). Les résultats de cette analyse réalisés, seulement, sur les trois échantillons (x%Gd:6% ; 8% et 10%), en pastille de KBr et en poudre sans KBr, par les deux appareils FTIR, dans l'intervalle comprise entre 4000-400 cm^{-1} sont illustrés sur les **figures III.4** et **III.5**.

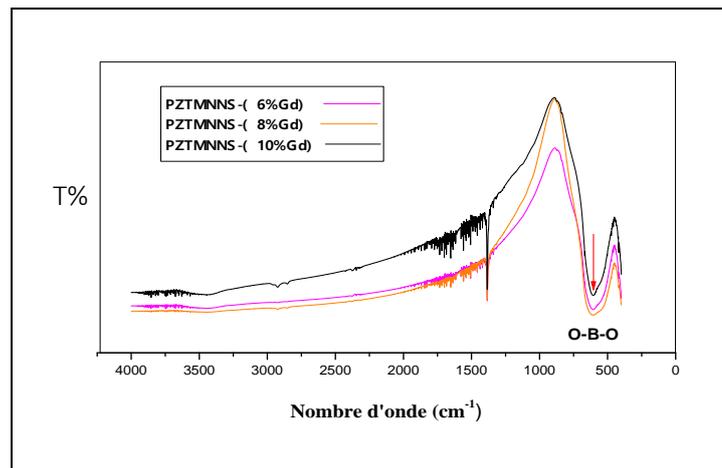


Figure III.4 : Spectres FTIR des échantillons PZTMNNS-(6%Gd), PZTMNNS-(8%Gd), PZTMNNS-(10%Gd) en pastille de KBr.

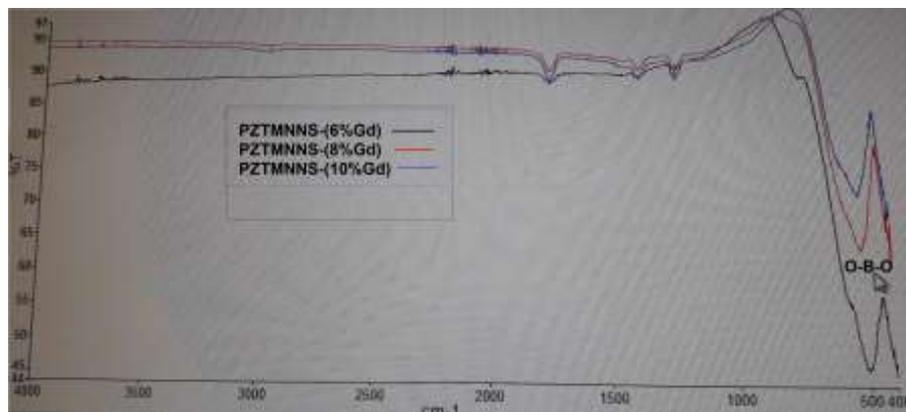


Figure III.5 : Spectres FTIR des échantillons PZTMNNS-(6%Gd), PZTMNNS-(8%Gd), PZTMNNS-(10%Gd) en poudre céramique sans KBr.

Le premier constat sur les deux figures au dessus, nous laisse dire que les pics correspondant aux échantillons analysés par le deuxième appareil FTIR, utilisant seulement une petite quantité de la poudre d'échantillon, sont meilleures et bien localisés que ceux analysés par le premier appareil, utilisant une pastille de KBr avec la poudre d'échantillon. Ceci est peut-être attribué à la sensibilité de ce dernier (KBr) à l'humidité.

Le deuxième constat sur les spectres IR des trois composés montre les bandes les plus importantes qui s'étendent de 800 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . Ces bandes d'absorption ont été attribuées et assignées aux vibrations des octaèdres TiO_6 et ZrO_6 , qui assignent la phase pérovskite (ABO_3) des composés PZT [8-10].

Un dernier constat concerne, l'intensité des pics IR qui diminue avec l'augmentation du taux de Gd. Cette diminution peut être expliquée par la différence entre la masse de Pb ($m=207,2\text{ g. mole}^{-1}$) et la masse de substituant Gd ($m= 157,25\text{ g/mole}^{-1}$).

3. Conclusion

Cette partie de travail, nous a permis d'étudier la possibilité de substitution cationique du plomb (Pb^{2+}) par différentes proportions de Gd^{3+} (4%, 6%, 8% et 10%) dans une pérovskite complexe, en se basant sur le composé PZTMNNS. Ces substitutions ont un effet significatif sur la microstructure et la structure des phases résultantes. Elles ont réduit la taille moyennes des cristallites à des valeurs $\sim 1\mu\text{m}$. Elles ont gardés la structure pérovskite, mais elles ont changées la phase du composé référence (T+R) en décalant la frontière morphotropique (FMP) vers des phases quadratiques quand les taux de substitution en Gd^{3+} dépasse les 4%. Ainsi, le dopage de composé PZTMNNS doit cependant être limité à un taux < 4 pour cent en moles.

Références bibliographiques

- [1] **Z. NECIRA.**, Étude de système quaternaire $x\text{PbZrO}_3\text{-yPbTiO}_3\text{-zPb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3\text{-zPb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$ près de la frontière morphotropique de phase (FPM), Thèse de Doctorat en Sciences des Matériaux, Université de Biskra, Algérie (2018).
- [2] **S. R. SHANNINGRAHI, F. E. H. TAY, K. YAO, AND R. N. P. 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, Vol.24, pp. 163-170, (2004).
- [3] **G.ARG ,D. C. AGARWAL**, *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, Vol. 86, No. 2, pp. 134- 143,(2001).
- [4] **E. M. Benali, A. Benali, M. Bejar, E. Dhahri, M. P. F. Graca, M. A. Valente, B. F. O. Costa**, *Effect of synthesis route on structural, morphological, Raman, dielectric, and électrique properties of $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{FeO}_3$* , Journal of Materials Science: Materials in Electronics 31 :3197-3214, (2020).
- [5] **P. ARI. GUR and L. BENGUIGUI**, *Direct determination of the coexistence region in the solide solutions $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$* , J.Phys. D, 8, pp.1856-62. (1975).
- [6] **A. BOUTARFAIA, C. BOUDAREN, A. MOUSSER et al**, *Study of transition line of PZT ceramics by X-Ray diffraction*, Ceramics International, Vol. 21, p 391-394. (1995).
- [7] **H. Menasra**, *Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: $\text{Pb}_{0.95}(\text{La}_{1-z}, \text{Bi}_z)_{0.05}[(\text{Zr}_{0.6}, \text{Ti}_{0.4})_{0.95}(\text{Mn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$* , Thèse Doctorat en Chimie, Université de Biskra. (2015).
- [8] **J.T. LAST**, *Infrared-absorption studies on barium titanate and related materials*, Phys. Rev. 105, pp.1740–1750. (1957).
- [9] **M. A. ZAGHETE, J. VARELA, M. CILENSE, C. PAIVA-SANTOS, W. C. LONGO and E. LONGO**, *The Effect of Is Structural Seeding on the Microstructure and Piezoelectric Properties of PZT Ceramics*, Ceram. Internat., Vol.25, No.1, pp.239-244. (1999).
- [10] **KAUR A, SINGH A, ASOKAN K, ET AL**, *Structural and optical properties of iron doped barium strontium titanate.*, Int .J. Edu. Appl. Res.; 4:pp.2249-4944. (2014).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Un grand nombre d'études ont décrit les propriétés physico-chimiques de dopage de la pérovskite $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}, \text{Ti}_x)\text{O}_3$. La plupart, concernent les éléments de rayon voisin de celui de l'ion auquel il se substitue. Des modifications importantes peuvent être prévues, lorsque les éléments de petites tailles sont incorporés dans la structure cristalline du PZT (i.e. Gd, Eu, Tb..) et qui sont aussi lié à leurs proportions. C'est dans ce contexte que cette présente étude a été menée.

L'objectif de ce travail repose sur l'étude de l'effet de taux Gd^{3+} sur les propriétés physico-chimique du composé de référence le PTPMNS de formule chimique $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Gd}_x [\text{Zr}_{0,50}, \text{Ti}_{0,48} (\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{0,01} (\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0,01}] \text{O}_3$

Pour atteindre cet objectif, quatre compositions PZTMNNS-(4%Gd) ; PZTMNNS-(4%Gd), PZTMNNS-(4%Gd) et PZTMNNS-(4%Gd) ont été synthétisés par la méthode conventionnelle (MC) et frittés à 1180°C . L'effet de cette substitution à été étudié principalement par ; diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB).

Les résultats ainsi obtenus, nous ont révélés que, le taux d'incorporation de Gd^{3+} (de petite taille) a un effet significatif sur la microstructure et la structure des phases du composé étudié. Le taux de Gd peut réduire la taille moyennes des cristallites ($< 1\mu\text{m}$). Il garde la stabilité de la structure pérovskite jusqu'à 10% de Gd^{3+} mais, il décale la frontière morphotropique (FMP) du composé référence (T+R) vers des phases quadratiques quand les taux de Gd^{3+} dépasse les 4%. Ainsi, le dopage de composé PZTMNNS doit cependant être limité à un taux de $\text{Gd} < 4\%$ en moles.

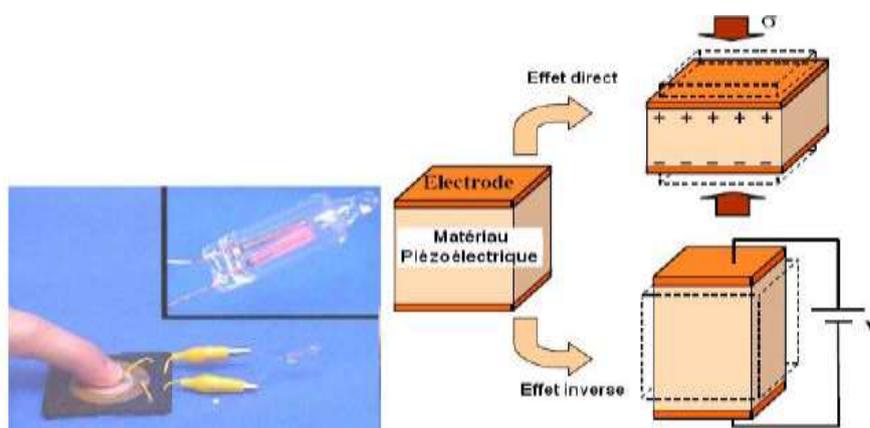
En fin, il sera intéressant de compléter l'étude de ces nouveaux composés par des affinements de leurs structures et d'effectuer des analyses et des mesures plus avancés pour déterminés des informations supplémentaires et utiles sur les plus importantes caractéristiques de ces matériaux (di-, piézo- et ferrélectriques).

ANNEXE

Annexe I

La piézoélectricité, la pyroélectricité et la ferroélectricité

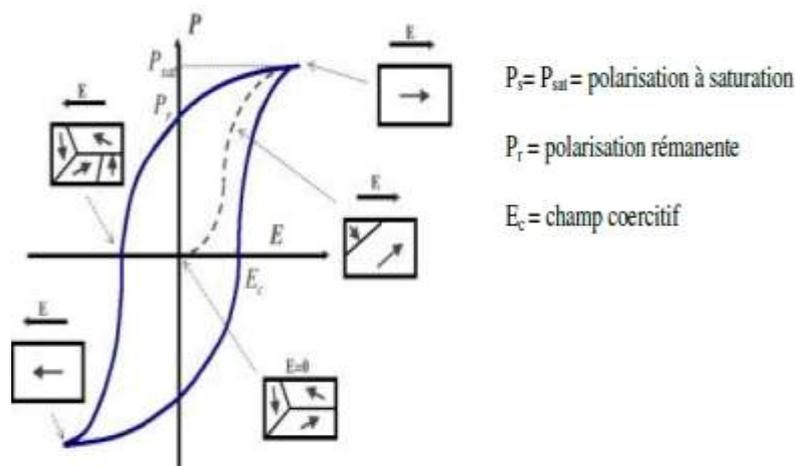
La piézoélectricité, du grec $\pi\acute{\iota}\epsilon\zeta\omega$ (presser, appuyer), désigne la propriété physique selon laquelle une contrainte exercée sur un matériau provoque une variation de polarisation électrique. C'est *l'effet piézoélectrique direct*. Ces mêmes matériaux se déforiment lorsqu'on leur applique un champ électrique ; c'est *l'effet piézoélectrique inverse*.



Effet de la piézoélectricité (effet direct et inverse).

Parmi les piézoélectriques, certains possèdent une polarisation électrique spontanée qui varie avec la température ; on les appelle *pyroélectriques*.

Parmi ceux-là, il en existe dont la polarisation spontanée peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur (cycle d'hystérésis); ce sont les *ferroélectriques*. Le cycle d'hystérésis $P=f(E)$ est ainsi considéré comme la signature de la ferroélectricité.



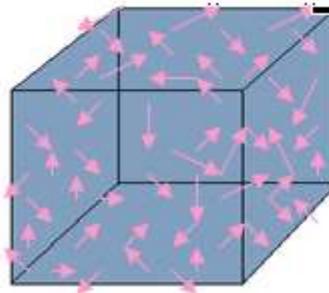
Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique.

[1] J. F. Nye, Physical Properties of Crystals, Clarendon Press, Oxford, 1957.

La ferroélectricité disparaît au-dessus d'une température appelée température de transition ou température de Curie (notée T_C); le matériau est alors dans un état *paraélectrique* et sa polarisation spontanée est nulle.

Paraélectricité

Certains matériaux sont polarisables : sous l'action d'un champ électrique, leurs charges positives se déplacent selon la direction du champ et leurs charges négatives selon la direction opposé, créant des dipôles électriques +/- orientés parallèlement au champ. Une fois le champ électrique annulé, les charges reprennent leur position d'équilibre et la polarisation disparaît. Ce sont des matériaux paraélectriques.



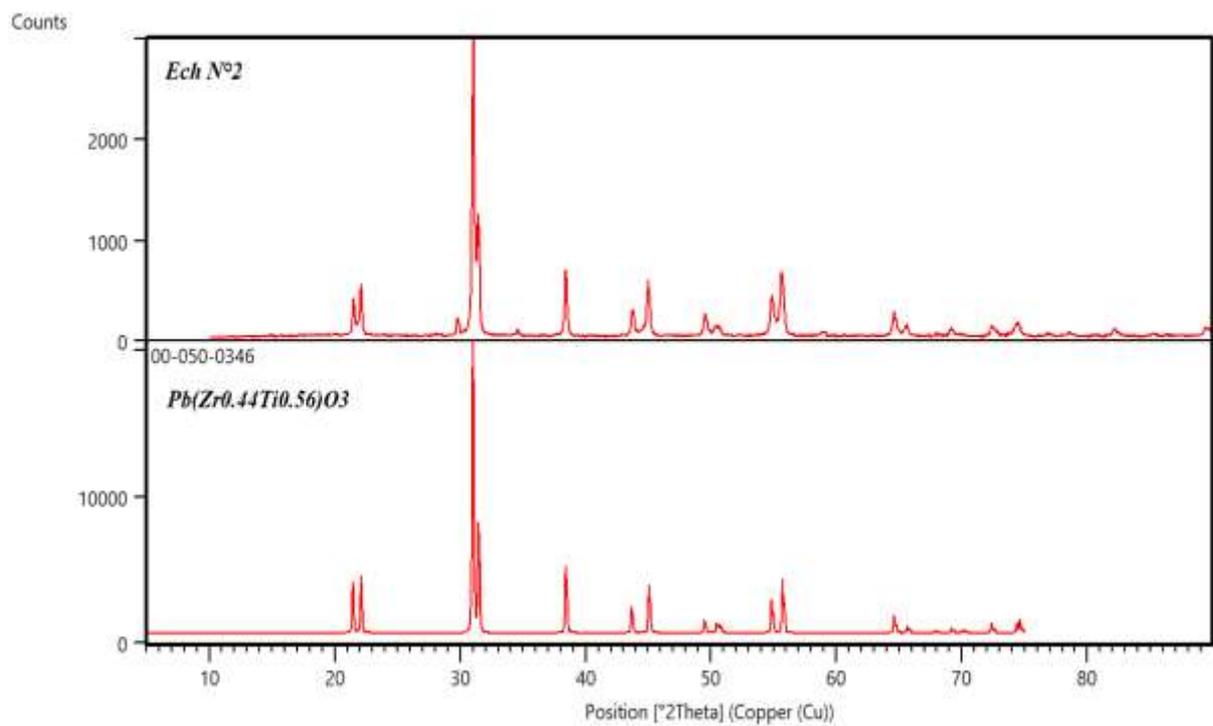
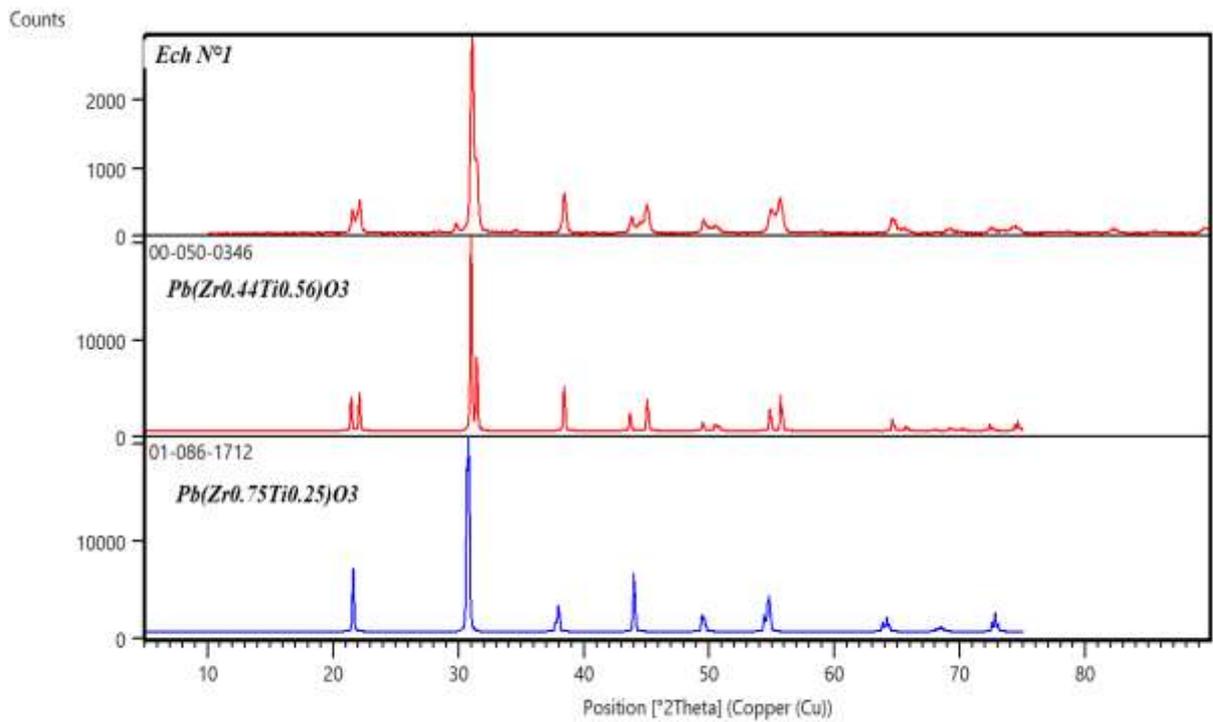
Orientation des moments dipolaires spontanés dans la structure.

L'existence de ces propriétés est intimement liée aux symétries de la maille cristalline. On pourra se référer à Nye ^[1] pour une description des classes cristallines piézo-, pyro-, et ferroélectriques.

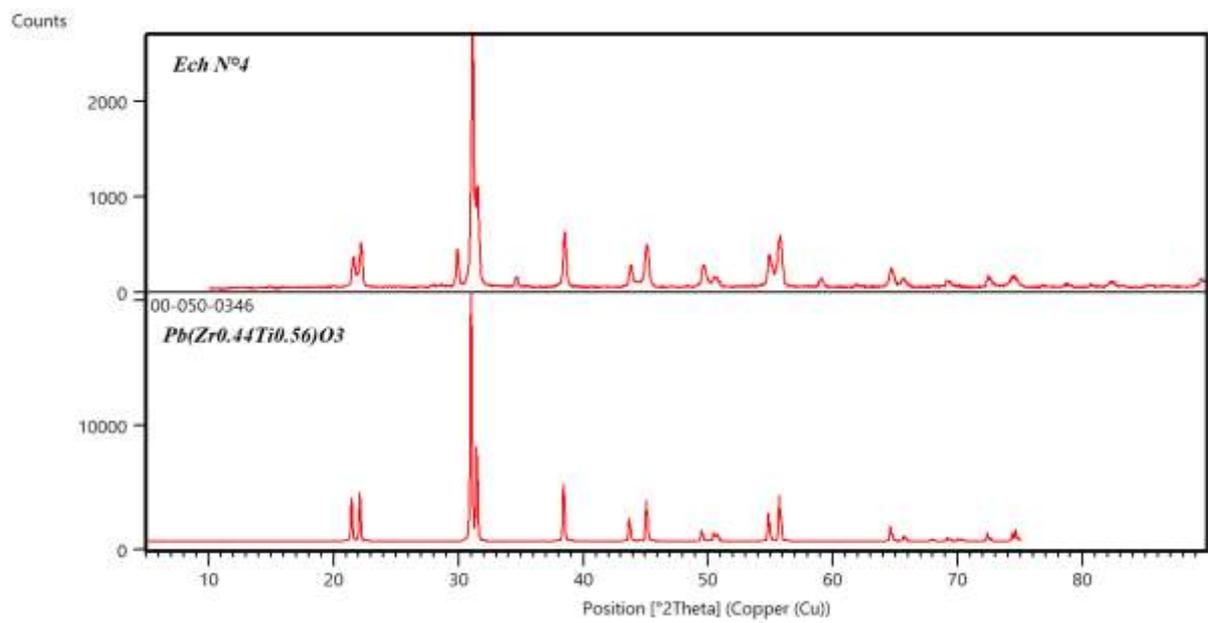
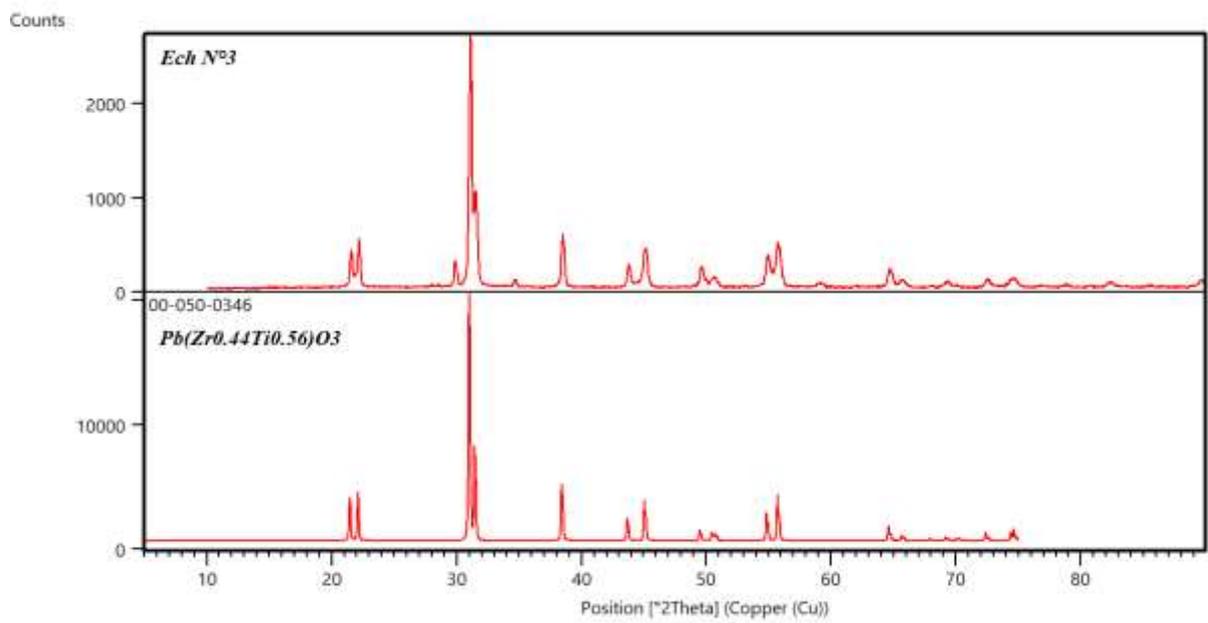
^[1] J. F. Nye, Physical Properties of Crystals, Clarendon Press, Oxford, 1957.

Annexe III

Les diffractogrammes des quatre composés : PZTMNNS-(4%Gd), PZTMNNS-(6%Gd), PZTMNNS-(8%Gd), PZTMNNS-(10%Gd) comparés à ceux des références.



[1] J. F. Nye, Physical Properties of Crystals, Clarendon Press, Oxford, 1957.



الملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير نسبة Gd^{3+} على الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركب المرجعي PTPMNS ذو الصيغة الكيميائية

$Pb_{(1-x)}Gd_x[Zr_{0,50}, Ti_{0,48} (Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{0,01}(Ni_{1/3}, Sb_{2/3})_{0,01}]O_3$. لتحقيق هذا الهدف، أربع مركبات ; PZTMNNS-(4% Gd)

PZTMNNS-(6% Gd) ، PZTMNNS-(8% Gd) و PZTMNNS-(10% Gd)؛ تم تصنيعهم بالطريقة التقليدية (MC) ونكلس عند 1180 درجة مئوية. تمت دراسة تأثير هذا الاستبدال بشكل أساسي بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD) والمسح المجهر الإلكتروني (MEB). كشفت لنا النتائج التي تم الحصول عليها أن نسبة الإستبدال بـ Gd^{3+} (ذات الحجم الصغير) له تأثير كبير على البنية المجهرية وهيكل الطور للمركب المدروس. إذ يمكن لنسبة الإستبدال بـ Gd^{3+} أن يقلل من متوسط حجم البلورات (>1 ميكرومتر). أن يحافظ على استقرار بنية البيروفسكيت حتى 10% من Gd^{3+} ولكنه يغير الحدود الشكلية (FMP) للمركب المرجعي (T + R) نحو أطوار ذات بنية T عندما تتجاوز نسبة Gd^{3+} 4% . وبالتالي، يجب أن تقتصر نسبة الإستبدال بـ Gd^{3+} 4% بالمول للمركب PZTMNNS .

الكلمات الرئيسية: PZTMNNS ، بيروفسكيت ، FMP ، المنشطات ، DRX ، MEB .

Résumé

L'objectif de ce travail repose sur l'étude de l'effet de taux Gd^{3+} sur les propriétés physico-chimique du composé de référence le PTPMNS de formule chimique $Pb_{(1-x)}Gd_x[Zr_{0,50}, Ti_{0,48} (Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{0,01}(Ni_{1/3}, Sb_{2/3})_{0,01}]O_3$. Pour atteindre cet objectif, quatre compositions PZTMNNS-(4% Gd) ; PZTMNNS-(6% Gd), PZTMNNS-(8% Gd) et PZTMNNS-(10% Gd) ont été synthétisés par la méthode conventionnelle (MC) et frittés à 1180°C. L'effet de cette substitution a été étudié principalement par ; diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats ainsi obtenus, nous ont révélés que, le taux d'incorporation de Gd^{3+} (de petite taille) a un effet significatif sur la microstructure et la structure des phases du composé étudié. Le taux de Gd peut réduire la taille moyennes des cristallites (< 1µm). Il garde la stabilité de la structure pérovskite jusqu'à 10% de Gd^{3+} mais, il décale la frontière morphotropique (FMP) du composé référence (T+R) vers des phases quadratiques quand les taux de Gd^{3+} dépasse les 4%. Ainsi, le dopage de composé PZTMNNS doit cependant être limité à un taux de Gd < 4 % en moles.

Mots clés : PZTMNNS, Pérovskite, FMP, dopage, DRX, MEB.

Abstract

The objective of this work is based on the study of the effect of Gd^{3+} rate on the physicochemical properties of the reference compound PTPMNS of chemical formula $Pb_{(1-x)}Gd_x[Zr_{0,50}, Ti_{0,48} (Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{0,01}(Ni_{1/3}, Sb_{2/3})_{0,01}]O_3$. To achieve this objective, four compositions PZTMNNS- (4% Gd); PZTMNNS- (6% Gd), PZTMNNS (8% Gd) and PZTMNNS- (10% Gd) were synthesized by the conventional method (MC) and sintered at 1180 ° C. The effect of this substitution has been studied primarily by; X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results thus obtained revealed to us that the level of incorporation of Gd^{3+} (small size) has a significant effect on the microstructure and the phase structure of the compound studied. The level of Gd can reduce the average size of crystallites (<1µm). It keeps the stability of the perovskite structure up to 10% Gd^{3+} but, it shifts the morphotropic phase boundary (MPB) of the reference compound (T + R) to quadratic phases when the Gd^{3+} levels exceed 4%. Thus, the doping of PZTMNNS compound must however be limited to a level of Gd < 4% by moles.

Keywords: PZTMNNS, Perovskite, FMP, doping, DRX, MEB.