



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 des Sciences de la matière

Filière de chimie

Chimie des matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :

REZGUI Hanane & BENSALÉM Ouassila

Le : 28/09/2020

Étude structurale et morphologique de formation de la solution $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ utilisant un oxyde de Plomb synthétisé

Jury :

M ^m	Bounab Karima	Dr	Université de Biskra	Présidente
M ^r	Boukraa Aissam	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 2020, 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 travail de fin d'étude.

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie de Département des Sciences de la Matière de l'Université de Biskra, dirigé par M^{elle} **NECIRA Zelikha**, Maître de conférences, qui nous' a encadrée et qui nous' a prodiguée durant toute la période critique « Covid19 » de réalisation de ce travail. Nous voudrions lui exprimé toute notre gratitude pour nous avoir transmis ses sens de la science et de la pédagogie.*

*Nous adressons également nos respectueux remerciements aux membres de jury de l'Université de Biskra, Mm **BOUNAB Karima**, Maître de conférences, pour nous avoir fait l'honneur de présider le Jury et Mr. **BOUKRAA Aissam**, Maître de conférences d'avoir examiné ce travail et participé au jury.*

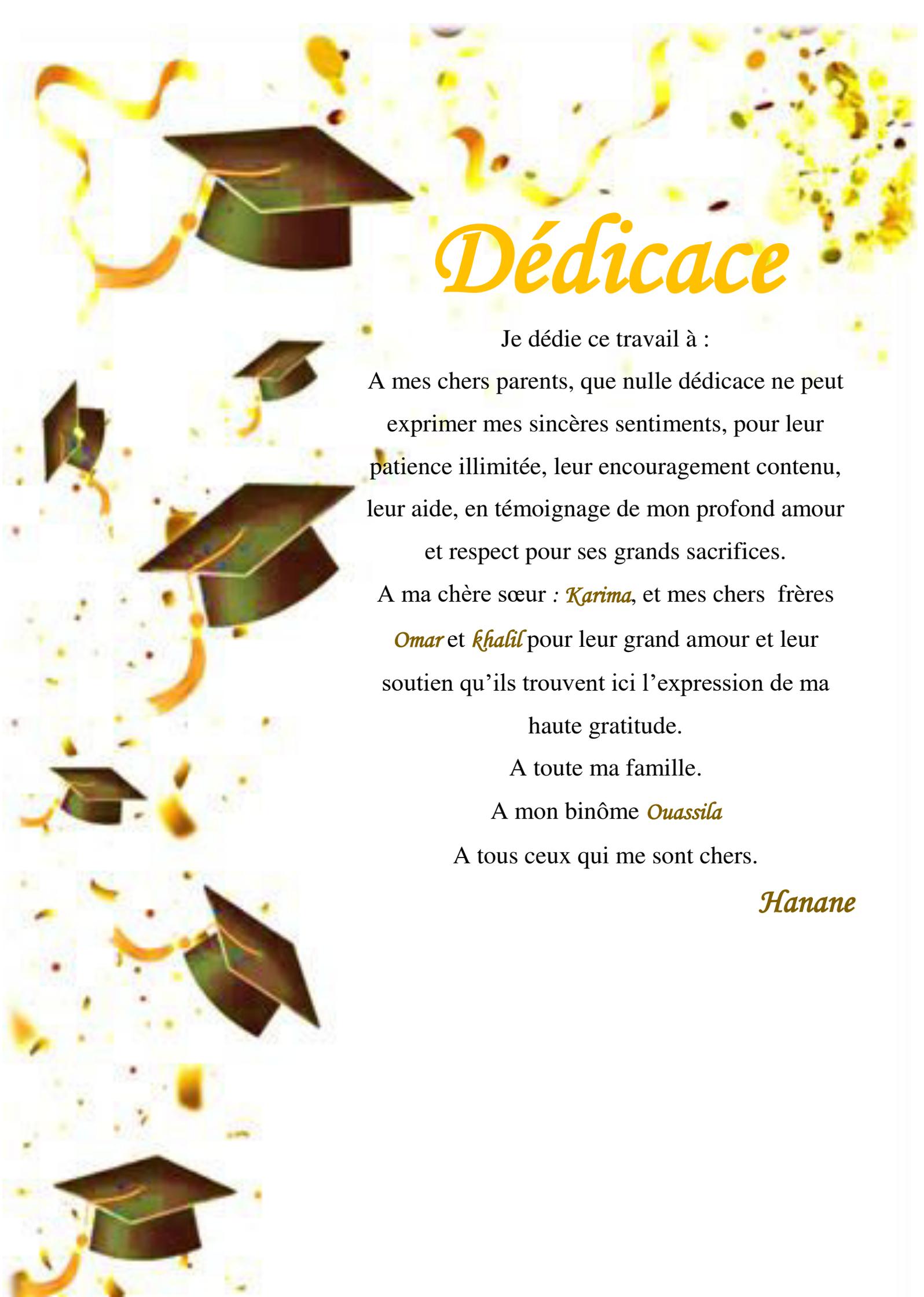
*Un grand merci à l'ensemble des ingénieurs de laboratoire de chimie de notre département, pour l'aide matériel et moyen qu'ils ont mis à notre disposition pour mener à bien ce travail. Nous citerons ; Mm. **Hayet BENMACHICHE**, Chef service, Mm **Nadia BOUZIZE**, Mm. **Soumia KHELIFA**, qui nous ont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

*Nous remercions également Mr. **Brahim Gasmi**, 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 aimerons faire une mention spéciale à nos amies et collègues de la promo 2019/2020 chimie des matériaux,

A tous pour tout merci.



Dédicace

Je dédie ce travail à :

A 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.

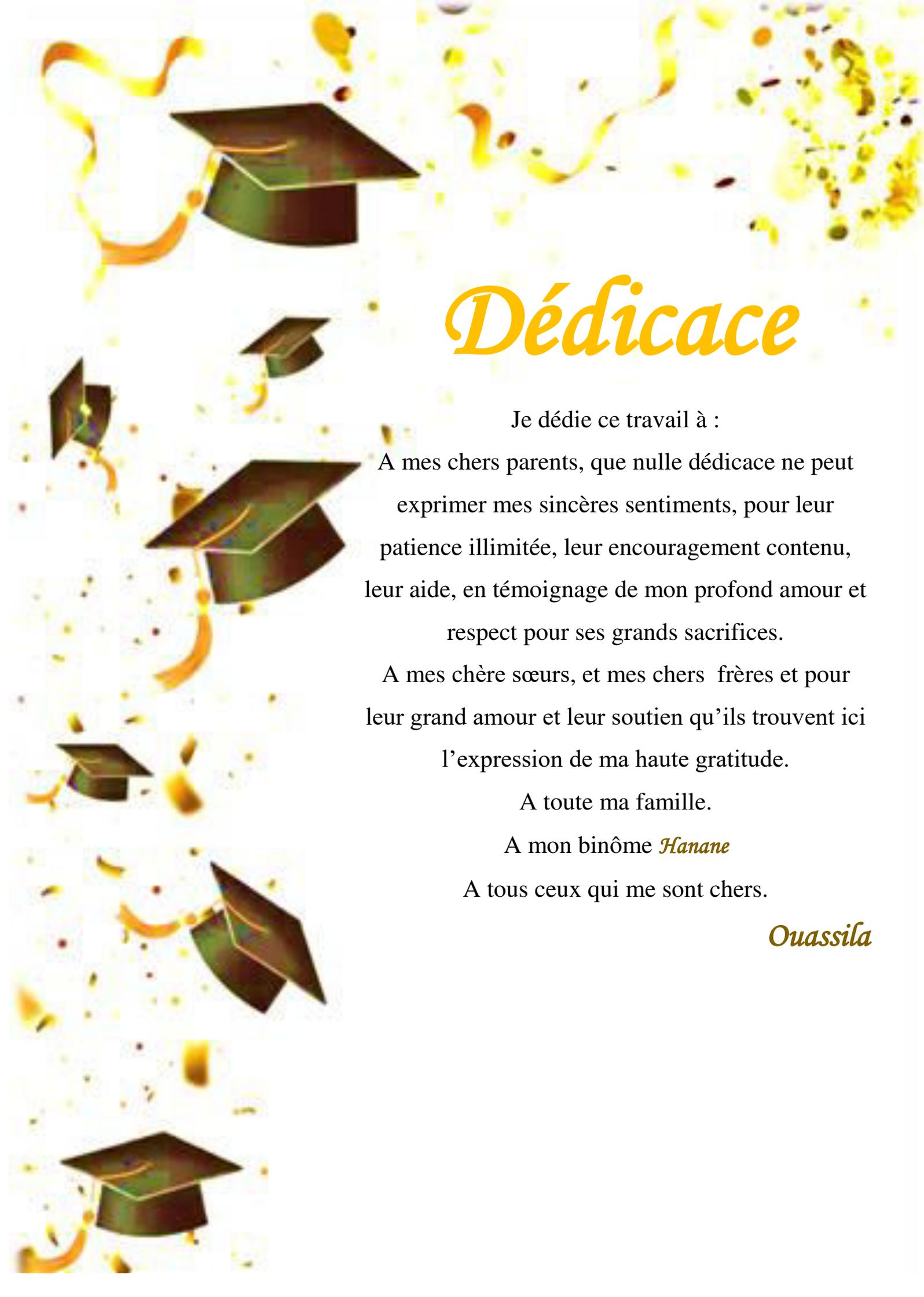
A ma chère sœur : *Karima*, et mes chers frères *Omar* et *khalil* pour leur grand amour et leur soutien qu'ils trouvent ici l'expression de ma haute gratitude.

A toute ma famille.

A mon binôme *Ouassila*

A tous ceux qui me sont chers.

Hanane



Dédicace

Je dédie ce travail à :

A 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.

A mes chère sœurs, et mes chers frères et pour leur grand amour et leur soutien qu'ils trouvent ici l'expression de ma haute gratitude.

A toute ma famille.

A mon binôme *Hanane*

A tous ceux qui me sont chers.

Ouassila

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale	1
Références bibliographiques	2
Chapitre I : Rappel sur le PZT	
1. Introduction	3
2. Le matériau céramique PZT	3
3. Structure pérovskite du PZT	3
3.1. Description de la structure pérovskite	3
3.2. Conditions de stabilité de la structure pérovskite	5
4. Microstructure du PZT	6
5. Solution solide de Pb (Zr _{1-x} Ti _x) O ₃	7
5.1. Diagramme de phase des solutions solides de Pb (Zr _{1-x} Ti _x) O ₃	7
6. Propriétés générales des PZT	10
7. Application des matériaux PZT	10
Références bibliographiques	12
Chapitre II : Procédés de synthèse et techniques de caractérisations	
	16
1. Introduction	16
2. Partie A : Synthèse de l'oxyde de plomb PbO	16
2.1. Choix de la méthode	16
a) Procédé Sol-Gel	16
b) Mécanismes Réactionnels	16
c) Les avantages du procédé sol-gel	17
d) Les limites du procédé sol-gel	17
2.2. Procédure expérimentale	18
3. Partie B : Synthèse des solutions solides de Pb(Zr _{0,52} Ti _{0,48})O ₃	22
3.1. Choix de la méthode	22
3.2. Choix de la composition	22
3.3. Synthèse des deux solutions P _{syn} ZT et P _{com} ZT	23
4. Techniques de caractérisation	26

SOMMAIRE

4.1. Analyse de la structure par Diffraction des rayons X (DRX)	26
4.2. Analyse de la microstructure par MEB	28
4.3. Masse volumique (ρ) ou densité (d)	29
4.4. Analyse spectroscopique par Uv-Visible	31
Références bibliographiques	33

Chapitre III : Résultats et Discussions

1. Introduction	34
2. Résultats et discussions de la partie A: <i>Formation de PbO par Sol-Gel</i>	34
1) Caractérisation structurale par DRX	34
2) Caractérisation microstructurale par MEB	36
3) Caractérisation spectroscopique par UV-Vis	37
3. Résultats et discussions de la partie B: <i>Formation de $P_{syn}ZT$ et $P_{com}ZT$ par voie solide</i>	37
1) Caractérisation structurale par DRX	37
2) Caractérisation morphologique et microstructurale de $P_{syn}ZT$ et $P_{com}ZT$ frittées	41
a) Masse volumique « ρ » ou la densité	41
b) Caractérisation de la microstructure par MEB	42
4. Conclusion	43
Références bibliographiques	44
Conclusion générale	46

Annexe

Liste des figures

<i>N°</i>	<i>Figure</i>	<i>Page</i>
I.1	Structure pérovskite cubique : Unité structurale de base de la pérovskite PZT	4
I.2	Environnement des cations A et B et Charpente tridimensionnelle continu de groupe d'octaèdres BO ₆	5
I.3	Microstructure typique d'une surface céramique PZT polie	6
I.4	Diagramme de phase de la solution solide Pb (Zr _{1-x} Ti _x)O ₃ .	7
I.5	PbTiO ₃ ; Maille pérovskite cubique (hautes températures) et quadratique (basses températures).	8
I.6	Maille unitaire de PbZrO ₃ . En noir les atomes de Plomb, en rouge les atomes d'oxygène, en vert l'atome de zirconium.	8
I.7	Poudres d'oxyde de plomb : α-PbO (rouge) et β-PbO (jaune)	10
I.8	Un trottoir piézoélectrique selon Innovatech.	11
I.9	Portillons d'accès au métro de Shibuya à Tokyo.	11
I.10	Le briquet piézoélectrique.	11
II.A.1	Principales étapes de synthèse d'un matériau par voie sol-gel	18
II.A.2	Nitrate de plomb	19
II.A.3	Acide citrique	19
II.A.4	Principales étapes de synthèse de la poudre PbO à partir de par la méthode sol-gel	21
II.B.1	Procède de préparation de PZT par voie solide	24
II.B.2	Procédé de frittage (utilisant des creusets en alumine)	25
II.B.3	Schéma de cycle de frittage	25
II.3.1	Diffractomètre Miniflex 600 en configuration Bragg/Brentano dite « θ-θ »	26
II.3.2	Schéma du principe du diffractomètre	27
II.3.3	Microscope électronique à balayage de type BRUKER	28
II.3.4	Pulvérisateur cathodique	29
II.3.5	Micromètre Palmer avec afficheur numérique 0 - 25 mm, Lecture: 0.001 mm DIN .863.1	29
II.3.6	Spectrométrie UV-visible type "Perkin Elmer Lambda 25 UV	31
III.A.1	Diffractogramme de PbO synthétisé par Sol-Gel et comparé à ce de la référence	34
III.A.2	Diffractogrammes de : PbO synthétisé et PbO commerciale comparant à ce de la référence (ICSD : 98-004-0180)	35
III.A.3	Micrographe de PbO synthétisé par voie Sol-Gel et son histogramme granulométrique	36
III.A.4	Les micrographes (MEB) : a/ PbO commerciale, b/ PbO synthétisé	36

Liste des figures

III.A.5	Spectre UV-Vis de l'oxyde de plomb synthétisé	37
III.B.1	Diffractogrammes des poudres calcinées à 800°C des deux compositions $P_{\text{syn}}\text{ZT}$ et $P_{\text{com}}\text{ZT}$	38
III.B.2	Diffractogrammes de $P_{\text{com}}\text{ZT}$ et ceux des références : $(\text{PZT})_{\text{T}}$, $(\text{PZT})_{\text{R}}$ et (PT)	39
III.B.3	Diffractogrammes des poudres frittées à 1180°C des deux compositions $P_{\text{syn}}\text{ZT}$ et $P_{\text{com}}\text{ZT}$	40
III.B.4	Triplet de raie présent dans le domaine 2θ (43°, 46°) des deux composés $P_{\text{syn}}\text{ZT}$ et $P_{\text{com}}\text{ZT}$	40
III.B.5	Micrographes MEB des échantillons $P_{\text{syn}}\text{ZT}$ et $P_{\text{com}}\text{ZT}$ calcinées 800°C.	42
III.B.6 (a)	Micrographes MEB de $P_{\text{syn}}\text{ZT}$ frittée à 1800°C	42
III.B.6 (b)	Micrographes MEB de $P_{\text{com}}\text{ZT}$ frittée à 1800°C	43

Liste des Tableaux

<i>N°</i>	<i>Tableaux</i>	<i>Page</i>
II.A.1	Caractéristiques physico-chimiques des produits de départ	18
II.A.2	Les masses et les volumes nécessaires à la préparation des solutions	19
II.B.1	Problème et causes liés à la méthode céramique (voie solide)	22
II.B.2	Nature et pureté des produits de départ utilisés	23
III.A.1	Caractéristiques cristallographiques de PbO_{syn} et PbO_{com} (paramètres et volume de maille).	35
III.B.1	Formule chimique et désignation des deux compositions PZT	38
III.B.2	Paramètres de maille de $\text{P}_{\text{syn}}\text{ZT}$ et $\text{P}_{\text{com}}\text{ZT}$	41
III.B.3	Valeurs de masse volumique (expérimentales et théoriques), de la compacité et de la porosité de $\text{P}_{\text{syn}}\text{ZT}$ et $\text{P}_{\text{com}}\text{ZT}$ frittées à 1180°C.	41

Liste des Abréviations et Symboles

<i>Abréviation</i>	<i>Désignation</i>
PbO_{syn}	Oxyde de plomb synthétisé
PbO_{com}	Oxyde de plomb commercial
PZT	Zircono-titanate de plomb (Pb(Zr _{1-x} Ti _x)O ₃)
P_{syn}ZT	P _{syn} (Zr _{0,52} Ti _{0,48})O ₃
P_{com}ZT	P _{com} (Zr _{0,52} Ti _{0,48})O ₃
PT	Titanate de plomb (PbTiO ₃)
PZ	Zirconate de plomb (ZrTiO ₃)
T	Tétraгонаle
R	Rhomboédrique
FMP	Frontière morphotropique de phase
FE	Ferroélectrique
AF	Anti-ferroélectrique
MC	Méthode conventionnelle (à voie solide)
DRX	diffraction des rayons X
MEB	Microscopie électronique à balayage
UV-Vis	Ultraviolet-visible
t	Facteur de tolérance
Ø	Diamètre
e	Épaisseur
ρ	Masse volumique (densité)
λ	Longueur d'onde.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale

Synthétiser un composé, c'est avant tout identifier ses constituants et définir le procédé d'élaboration utilisé. La solution solide $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ appelée PZT de structure pérovskite (ABO_3), et qui fait l'objet de cette étude, est une céramique largement utilisée et par conséquent bien étudiée, grâce à leurs bonnes propriétés (ferro, piézo, diélectriques,....etc.) [1-8]. Les caractéristiques de ce matériau dépendent de leur microstructure qui, elle-même, est entièrement déterminée par la composition chimique et par le procédé d'élaboration. La formation de telle solution est régie par des réactions à partir de trois oxydes PbO , ZrO_2 et TiO_2 . Ces réactions sont aujourd'hui bien connues et plusieurs travaux les décrivent très bien [9,10].

Dans ce travail, nous étudierons l'effet du type d'oxyde de Plomb, à savoir le PbO_{syn} et le PbO_{com} sur les caractéristiques microstructurale et morphologiques de la solution solide $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ formée,

L'ensemble de ce travail se compose de trois chapitres :

Le chapitre I : est consacré à un rappel bibliographique sur la pérovskite à base de Plomb : nommée PZT.

Le chapitre II : est consacré à la présentation des procédés de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation à savoir :

- Synthèse de l'oxyde de Plomb par la méthode Sol-Gel
- Synthèse des PZT par voie solide: Utilisant l'oxyde de Plomb synthétisé et l'oxyde de Plomb commercial
- Techniques expérimentales de caractérisation par: MEB, DRX, et Uv-Visible.

Le chapitre III : concerne l'étude comparative des caractéristiques structurales des PZT synthétisés.

Enfin dans la **Conclusion générale**, l'ensemble des résultats obtenus sera récapitulé.

Références bibliographiques

- [1] **A. E. ROBINSON and T. A. JOYCE**, Preparation of Lead-Zirconate-Titanate Compositions, *Trans. Br. Mater., Ceram. SOC.*, 61, pp.85-93, (1962).
- [2] **S. MORI, H. MITSUDA, K. DATE, Y. KIOKI, and T. MIYAZAWA.**, Study of Formation Process of $Pb(Zr,Ti)O_3$ Solid Solution With High Temperature X-Ray Diffractometry and Differential Thermal Analysis, *Nat. Tech. Rept.* 10, 32, (1964).
- [3] **MATSUO Y., SASAKI H.**, Formation of Lead Zirconate-Lead Titanate solid solutions, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 48, pp. 289-291 (1965).
- [4] **W. M. SPERI**, Thermal Analysis of Processes Which Occur During The Calcining of Adulterated and Unadulterated Lead Zirconate-Lead Titanate, Thèse Doctorat, Rutgers Univ. New Brunswick, (1969).
- [5] **O. TOMEJI and AL.**, Perovskite Formation Process in $Pb(Zr, Ti)O_3$ Ceramics Containing SiO_2 , Japan, (1973).
- [6] **T. YAMAGUCHI, S. H. SHO, M. HAKOMORI, H. KUNO.**, Effect of Raw Materials and Mixing Methods on the Solid State Reactions Involved in Fabrication of Electronic Ceramics., *Ceramurgia international*, Vol. 2, No. 2, 76-80, (1976).
- [7] **D. L. HANKEY, J. V. BIGGERS.**, Solid state reaction in the system $PbO-TiO_2-ZrO_2$., Univ. of Pennsylvania, Materials research laboratory: Ferroelectric Materials Annual Report, Appendix 9,(1978).
- [8] **N. S. IBRAIMOV, N. E. TROSHIN, I. A. SILENT'EVA, ZH. A. DOLGAYA, and V. A. GOLOVNIN**, On the formation of Lead Titanate-Zirconate, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*; V. 14(2); pp. 276-279, (1978).
- [9] **S. VENKATARAMANI and JAMES V. BIGGERS**, Reactivity of Zirconia in Calcining of Lead Zirconate-Lead Titanate Compositions Prepared from Mixed Oxides, *Ceramic Bulletin*. Vol. 59, No.4,(1980).
- [10] **D. L. HANKEY and J.V. BIGGERS**, Solid state reactions in the system $PbO-TiO_2-ZrO_2$, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, (1981).

CHAPITRE I

RAPPEL SUR LE PZT

1. Introduction

Ce premier chapitre est un rappel bibliographique des notions essentielles à connaître sur le matériau PZT. Dans ce contexte, nous allons aborder d'une manière détaillée ses propriétés physico-chimiques et nous rappelons les applications les plus répandues pour ce type de matériau.

2. Le matériau céramique PZT

L'étude des matériaux céramiques à base d'oxyde de type PZT de formule générale $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ a toujours occupé une place de choix parmi les préoccupations des chercheurs des matériaux solides [1,2]. En effet, l'existence de certaines propriétés (la ferroélectricité, la piézoélectricité, la pyroélectricité) leurs confèrent des propriétés physiques remarquables. En fait, ce sont des matériaux qui se prêtent bien aux investigations expérimentales et qui entrent dans la fabrication industrielle de nombreux composants électroniques ce qui explique l'intérêt dont ils font l'objet [3-11].

Les chercheurs ont mis en évidence l'intense activité ferroélectrique de ce matériau surtout la composition proche de la frontière morphotrope de phase (FMP) dépendant du rapport Zr/Ti, où coexistent les deux phases ferroélectriques : tétragonale et rhomboédrique. Cette composition, proche de la FMP, exhibe les meilleures caractéristiques électriques [12,13].

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 $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$... 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 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, 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].

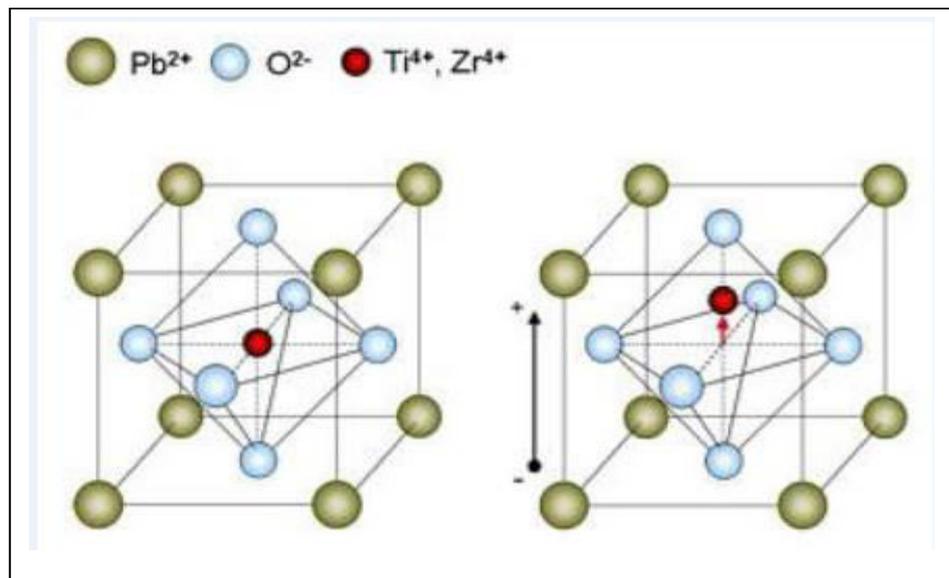


Figure I.1 : Structure pérovskite cubique : Unité structurale de base de la pérovskite PZT.

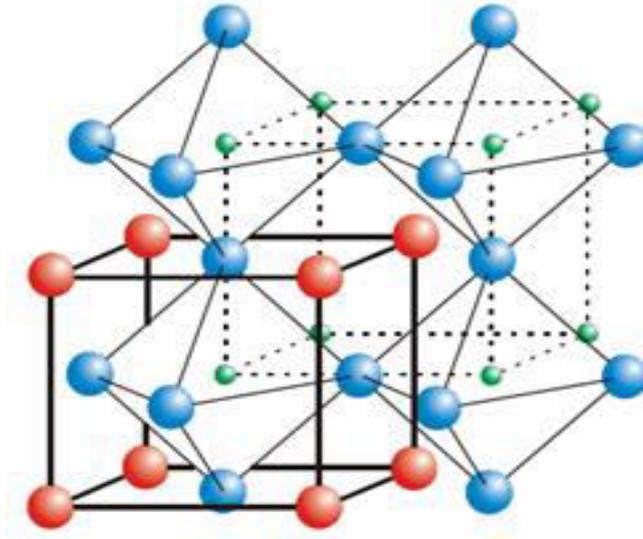


Figure I.2 : Environnement des cations A et B et Charpente tridimensionnelle continu de groupe d'octaèdres BO_6 .

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'électroneutralité**

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**

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

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

☑ **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 ($0,75 \leq t \leq 1,05$) [26,27]. 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.

4. Microstructure du PZT

Les matériaux céramiques polycristallines PZT forment des microstructures complexes de grains et de joints de grains (**Figure I.3**). 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.

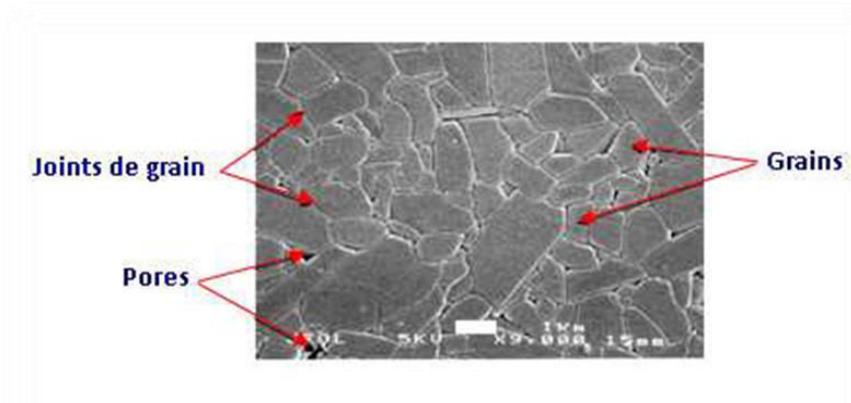


Figure I.3: Microstructure typique d'une surface céramique PZT polie.

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

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 [28,29-35].

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

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) [36,37] 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/tétraгонаle).

La limite entre les deux phases constitue une frontière appelée « frontière de phase morphotropique » (FMP). La **figure I.4** montre le diagramme de phase du système binaire PbZrO_3 - PbTiO_3 [38].

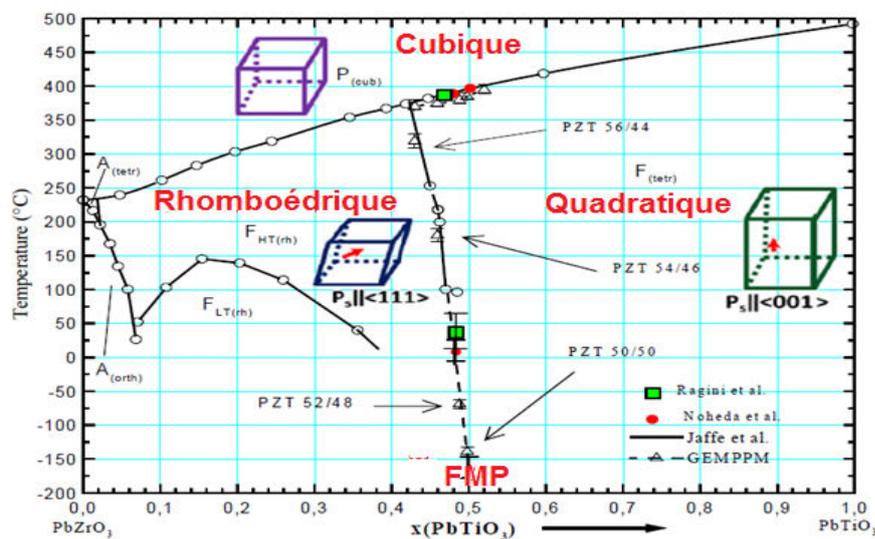


Figure I.4 : Diagramme de phase de la solution solide $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ [38].

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) (**figure I.5**) et une autre riche en zirconium (PZ) de symétrie rhomboédrique (**figure I.6**) laquelle est divisée en deux zones basse et haute température de symétrie R3c et R3m respectivement. La FMP se localise à proximité de $x=0,48$.

Le titanate de Plomb est obtenu selon la réaction:

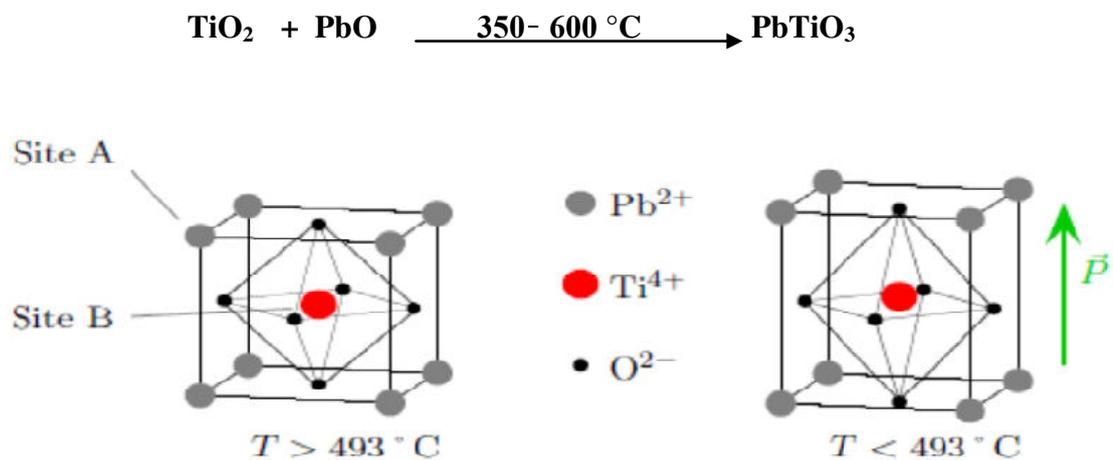


Figure I.5 : PbTiO₃ ; Maille pérovskite cubique (hautes températures) et quadratique (basses températures).

Le Zirconate de Plomb PbZrO₃ est obtenue selon la réaction suivante:

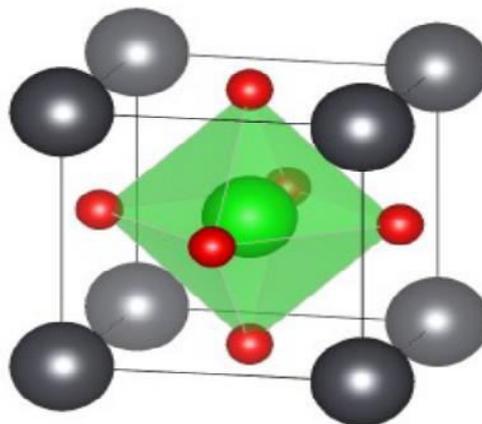
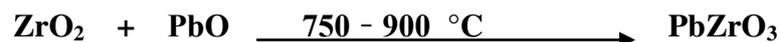


Figure II.6 : Maille unitaire de PbZrO₃. En noir les atomes de Plomb, en rouge les atomes d'oxygène, en vert l'atome de zirconium.

Notons ici que, lors de la synthèse de la solution solide $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, plusieurs paramètres influents sur la formation de la composition cherchée $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ c'est-à-dire la nature de phase en présence et sa morphologie. Parmi ces paramètres, les plus importants sont [33,39].

- ☒ Le choix de la composition (rombohédrique (R), tétragonale (T) ou biphasique (T+R) suivant le taux Zr/Ti).
- ☒ Le choix de procédé de synthèse et ses conditions thermiques (température de formation et de densification, vitesse d'échauffement, temps de maintien).
- ☒ La nature des produits de départ (pureté, densité, taille des grains, structure,...etc).

Dans la présente étude, c'est bien entendu, le dernier paramètre qui nous intéresse plus particulièrement en raison de l'impact important de ce paramètre sur la densité, la taille des grains, ainsi que sur l'homogénéité en composition du matériau. L'idéal est d'obtenir une composition dense constituée de petits grains de l'ordre de quelque μm de diamètre avec une température de formation la plus basse possible.

Par ailleurs, l'oxyde de plomb, le constituant majeure du PZT, est choisi pour notre étude comparative entre les caractéristiques morphologiques des deux solutions solides de PZT, l'une à base d'un oxyde de plomb synthétisé et l'autre à base d'un oxyde de plomb commerciale.

Rappelons que, les oxydes de plomb sont des nanomatériaux industriels importants en raison de leurs propriétés : mécaniques, optiques, électroniques, etc. et ses applications potentielles dans les nano dispositifs et les matériaux fonctionnalisés [40-47]. Ces propriétés découlent de leurs nombreuses forme et phases qui comprennent quatre types fondamentaux ; PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , PbO_2 . Le PbO lui-même a deux formes: α - PbO (structure quadratique) et β - PbO (structure orthorhombique).

Le monoxyde de plomb ou PbO est une poudre cristalline dimorphe, car il subit à environ 490°C [48] une transformation polymorphique qui le fait passer d'une structure quadratique à une structure orthorhombique. On appelle α - PbO (litharge) la variété quadratique, de couleur rouge et β - PbO (massicot) la variété orthorhombique de couleur jaune (**figure I.7**). Les données d'équilibre sur cette transition sont équivoques; la forme orthorhombique est plus stable à des températures élevées et la transition se situe entre 475°C et 585°C . À haute température, le massicot à la densité la plus élevée.

Notons ici, que c'est le mono oxyde de plomb qui est à la base de nos composés.

 α -PbO (Litharge) β -PbO (Massicot)Figure I.7 : Poudres d'oxyde de plomb : α -PbO (rouge) et β -PbO (jaune).

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 [49,50], forment 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 : *ferroélectrique* ; *piézoélectrique* ; *pyroélectrique* ...etc [51].

7. Application des matériaux PZT [52,53]

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 pour leur propriété piézoélectrique:
 - ✓ *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,etc.

Les **figures I. 8-10**, illustres quelques dispositifs à base de PZT.



Figure I.8: Un trottoir piézoélectrique selon Innovatech



Figure I.9: Portillons d'accès au métro de Shibuya à Tokyo.

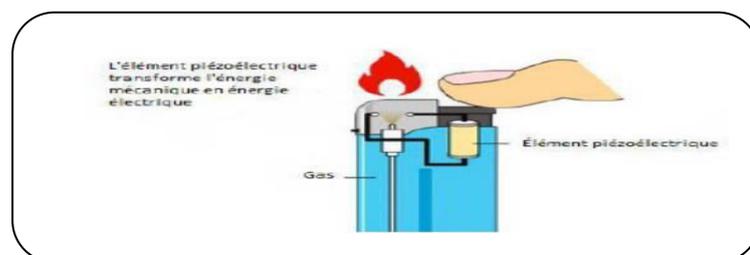


Figure I. 10 : Le briquet piézoélectrique.

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 $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, *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 $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, *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 $(\text{Ca}_{0.85}\text{Nd}_{0.15})\text{TiO}_3$ 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 $(\text{A},\text{A}')(\text{B})\text{O}_3$ et $(\text{A},\text{A}')(\text{BB}')\text{O}_3$, 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] **Z. NECIRA.**, Étude de système quaternaire $x\text{PbZrO}_3$ - $y\text{PbTiO}_3$ - $z\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$ - $z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$ près de la frontière morphotropique de

- phase(FPM), Thèse de Doctorat en Sciences des Matériaux, Université de Biskra, Algérie (2018).
- [29] **A. E. ROBINSON and T. A. JOYCE**, Preparation of Lead-Zirconate-Titanate Compositions, Trans. Br. Mater., Ceram. SOC., 61, pp.85-93, (1962).
- [30] **MATSUO Y., SASAKI H**, Formation of Lead Zirconate-Lead Titanate solid solutions, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 48, pp. 289-291, (1965).
- [31] **D. L. HANKEY and J.V. BIGGERS**, Solid state reactions in the system PbO-TiO₂-ZrO₂, J. Am. Ceram. Soc., 64, (1981).
- [32] **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).
- [33] **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).
- [34] **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).
- [35] **N. ABDESSALEM, Z. NECIRA, M. ABBA, A. BOUTARFAIA**, Etude des séquences réactionnelles de formation de la solution solide : 0,48 PbZrO₃-0,47 PbTiO₃-0,05 Pb (Cr_{1/5}, Zn_{1/5}, Sb_{3/5})O₃, Journal of Fundamental and Applied Sciences, 4(2), p72-78, (2012).
- [36] **V. G.BHIDE, K.G.DESHMUKH and M.S.HEGDE**, Ferroelectric properties of PbTiO₃, Physica 28, 871-876, (1962).
- [37] **E. SAWAGUCHI, H. MANIWA, AND S. HOSHINO**, Antiferroelectric Structure of Lead Zirconate, Phys. Rev., 83, p.1078, (1951).
- [38] **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).
- [39] **A.I.KINGON, P.J. TERBLANCHE and J.B. CLARK**. Effect of reactant dispersion on formation of PZT solid solutions., Ceramic International. Vol.8, n°3, (1982)
- [40] **Shi L, Xu Y, Li Q**, Controlled Growth of Lead Oxide Nanosheets, Scrolled Nanotubes, and Nanorods. Cryst. Growth Des., 8: 3521-3525. (2008).

- [41] **Cao M, Hu C, Peng G, Qi Y, Wang E**, Selected-Control Synthesis of PbO₂ and Pb₃O₄ Single- Crystalline Nanorods, *J. Am. Chem. Soc.*, 125: 4982-4983, (2003).
- [42] **Ghasemi S, Mousavi MF, Shamsipur M, Karami H**, Sonochemical-assisted synthesis of nano- structured lead dioxide, *Ultrason. Sonochem.*, 15: 448-455. (2008).
- [43] **F. Lappe**, Some physical properties of sputtered PbO₂ films, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 23: 1563-1566, (1962).
- [45] **W. Mindt**, Electrical properties of electrodeposited PbO₂ films, *Journal of the Electrochemical Society*, 116: 1076-1080, (1969).
- [46] **Sadeghzadeh H, Morsali A, Retaillieu P**, Ultrasonic-assisted synthesis of two new nano-structured 3D lead (II) coordination polymers: Precursors for preparation of PbO nano structures. *Polyhedron*, 29: 925-933, (2010).
- [47] **I. Mukhopadhyay, S. Ghosh, M. Sharon**, Surface modification by potential delay to obtain a photoactive PbO film, *Materials and Manufacturing Processes*, 12: 925-933, (1997).
- [48] **Masoud Salavati-Niasari, Fatemeh Mohandes, Fatemeh Davar**, Preparation of PbO nanocrystals via decomposition of lead oxalate, Vol. 28, Issue 11, pp. 2263-2267, (2009).
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.04.009>
- [49] **D.D.POLLOCK**, Physical properties of materials for engineers, CRC Press, Boca Raton, (florida), (1982).
- [50] **J.M.DORLOT, J.P.BAILON, J.MASOUNAVE**, Des matériaux, 2^{ème} édition, Montréal, P 386, (1995).
- [51] **A. J. Moulson and J. M. Herbert**, *Electroceramics: Materials, Properties and Applications*. John Wiley & Sons Ltd., New York, (2003).
- [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.**, Piezoelectric ceramic resonators, XVII, 251 p. 111 illus., 43 illus. Hardcover. (2017).
<http://www.springer.com/978-3-319-42480-4>.

Chapitre II

PROCÉDÉS DE SYNTHÈSE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

1. Introduction

Ce chapitre, en deux parties (A et B), expose en premier lieu les techniques de synthèse, de l'oxyde de plomb par le procédé Sol-Gel et les céramiques massives de PZT à voie solide. Il décrit en suite les principales techniques expérimentales de caractérisation à savoir ; la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB), permettant d'explorer leurs propriétés, structurales et microstructurales.

2. Partie A : Synthèse de l'oxyde de plomb PbO

2.1. Choix de la méthode

Il est évident que les diverses propriétés de l'oxyde de plomb [1-4] dépendent de sa structure cristalline. Cette dernière est liée à la technique de synthèse utilisée. Ainsi, la préparation des nano-poudres d'oxyde de plomb a entraîné le développement d'une grande variété de méthode pour préparer des poudres de haute qualité. Ces méthodes font appel au principal procédé de synthèse, à savoir, la chimie douce [5].

En se basant sur des travaux antérieurs [6], nous nous sommes optés au procédé Sol-Gel pour la synthèse de notre oxyde PbO.

a) Procédé Sol-Gel [7,8]

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration des matériaux permettant la synthèse des poudres à partir de précurseurs en solution. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Il offre de nombreux atouts pour produire des matériaux de plus grandes homogénéités et puretés, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles.

Ce procédé ne fait pas appel à la fusion ou au frittage de poudres pour produire des poudres, mais il utilise une solution contenant des précurseurs réactifs tels que les alcoxydes ou les sels métalliques.

Le procédé sol-gel, correspondant à l'abréviation «solution-gélification», est à priori très simple, il s'apparente à celui qu'utilisent les chimistes pour fabriquer un matériau en poudre qui se base sur la transformation en phase solide d'une solution liquide à base de précurseurs.

b) Mécanismes Réactionnels :

La réaction Sol-Gel se fait en deux étapes : la synthèse du « sol » puis la formation du « gel ».

- *La synthèse du « sol »*

Un sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol » par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel ».

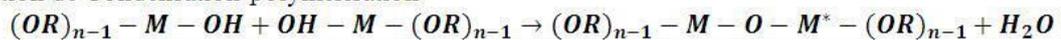
- *La formation du « gel »*

Réaction d'hydrolyse :



Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alcoolgel.

Réaction de Condensation-polymérisation



La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel.

c) Les avantages du procédé sol-gel

- ☺ Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur.
- ☺ Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques.
- ☺ Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- ☺ Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.

d) Les limites du procédé sol-gel

- ☹ Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- ☹ Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.

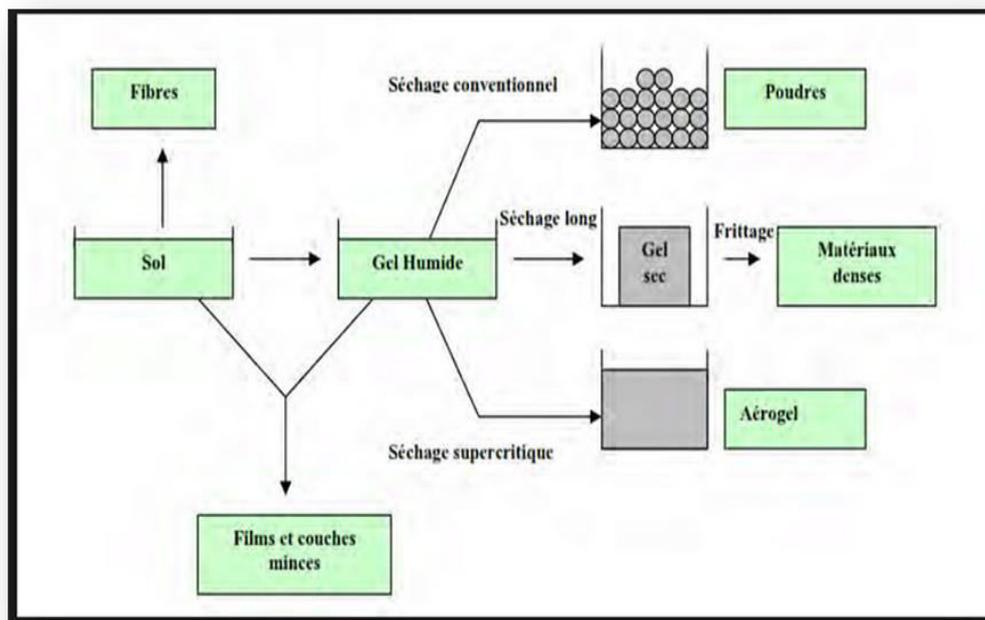


Figure II.A.1 : Principales étapes de synthèse d'un matériau par voie sol gel.

2.2. Procédure expérimentale

• Produits de départ

Les produits de départ utilisés sont tous des produits commerciaux. La masse molaire, la pureté et la provenance des poudres commercialisées sont présentées dans le (tableau A.1).

Tableau II.A.1: Caractéristiques physico-chimiques des produits de départ.

Nom Commercial	Formule Chimique	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)	Etat physique
Nitrate de plomb	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	99	331,20	Solide
Acide citrique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99	192,12	Solide

➤ Nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$:

Le nitrate de plomb, composé chimique, est le sel inorganique de l'acide nitrique et du Plomb. Il s'agit d'une poudre blanche solide et stable. Contrairement à la plupart des autres sels de Plomb (II), il est soluble dans l'eau.

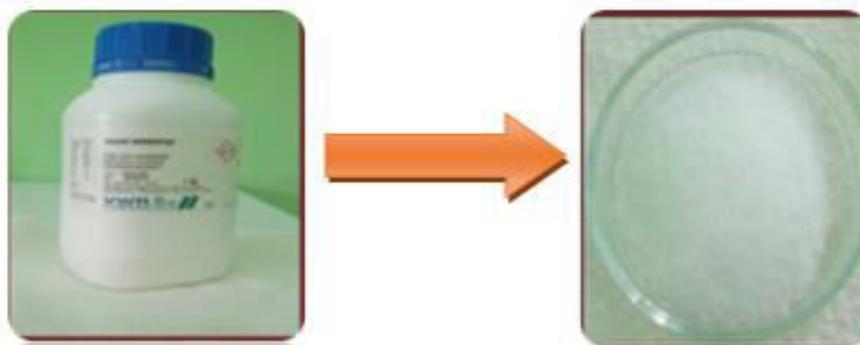


Figure II. A.2 : Nitrate de plomb.

➤ Acide citrique $C_6H_8O_7$

C'est un solide blanc qui peut éventuellement cristalliser avec une molécule d'eau. L'acide citrique est un peu plus fort que la plupart des acides carboxyliques (première acidité : $pK_a = 3,09$).



Figure II.A.3 : Acide citrique.

● Préparation des solutions

Pour cette étape, deux solutions sont préparées par dissolution de chaque réactif dans l'eau distillée. Les masses des réactifs et de l'eau distillée nécessaires à la préparation des deux solutions sont donnés dans le **tableau II.A.2**.

Tableau II.A.2 : Les masses et les volumes nécessaires à la préparation des solutions.

Solution	produite	masse (g)	volume d'eau distillée (ml)
Solution 1	$Pb(NO_3)_2$	8,28	41,4
Solution 2	$C_6H_8O_7$	9,6	48

Ainsi, la préparation des deux solutions se fait comme suite :

La poudre PbO est préparée par la méthode sol-gel à partir de nitrate de plomb et l'acide citrique. Nous avons utilisé l'acide citrique comme agent complexant en raison de sa bonne efficacité en formant un complexe soluble et très stable. Les poudres nécessaires à la synthèse d'un mélange d'environ 5,575 g sont pesées suivant les quantités stoechiométriques prévues par l'équation de réaction, à l'aide d'une balance électronique de sensibilité d'ordre (1/1000) g. Ces réactifs, en poudre, sont dissous dans de l'eau distillée.

Ensuite, l'ajoute de la solution (2) goutte à goutte à la solution (1), la nouvelle solution obtenue est mise sous agitation thermique à 80°C pendant 4heurs, jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux (gel). Le gel est placé dans une étuve à 100°C pendant 24h. En fin, la poudre obtenue, légèrement broyée, subit un traitement thermique de calcination à 600 °C dans un four programmable et sous atmosphère libre avec une vitesse de montée de la température de 2°C /min jusqu'à la formation de la phase finale de l'oxyde de plomb.

Les différentes étapes de la méthode de synthèse de PbO, par sol-gel, sont illustrées dans la **figure II.A.4**.

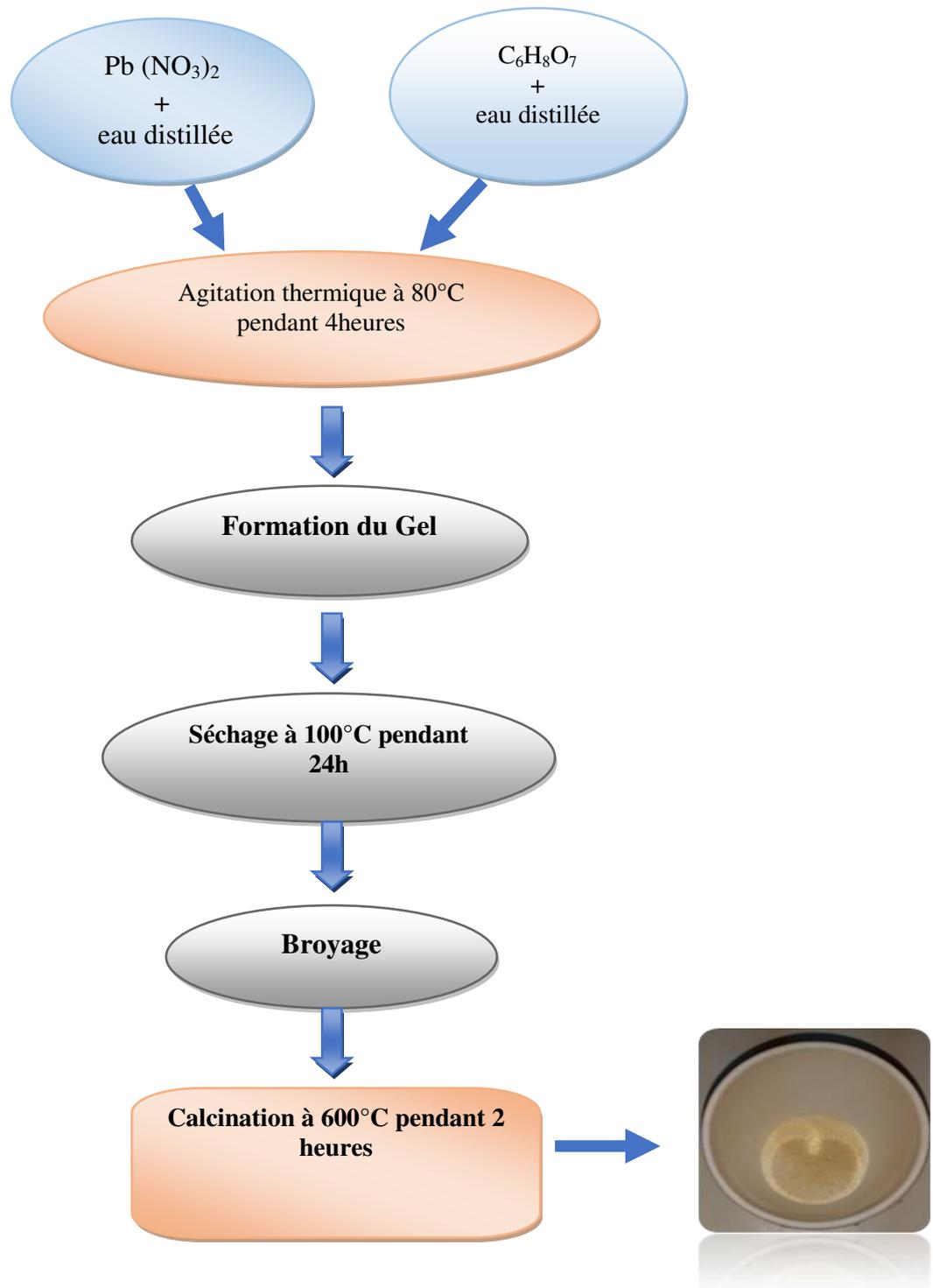


Figure II.A.4 : Principales étapes de synthèse de la poudre PbO à partir de par la méthode sol-gel.

3. Partie B : Synthèse des solutions solides de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$

3.1. Choix de la méthode

Nous avons opté pour la méthode d'élaboration par voie solide, dite méthode conventionnelle (MC), qui consiste à faire réagir, à haute température (vers 800°C), un mélange pulvérulent d'oxydes. Elle est facile à mettre en œuvre, peu coûteuse et nécessite relativement peu de matériels [8].

Un certain nombre de problèmes liés à la synthèse par voie solide peuvent survenir [9]. Ils sont énumérés dans le **tableau II.B.1** :

Tableau II.B.1 : Problème et causes liés à la méthode céramique (voie solide).

Problème rencontré	Cause
Defaults d'homogénéité	Mélange mal préparé, particule de trop grande taille, mauvaise diffusion
Taille de grains trop élevée	Cristallisation des grains avec grossissement
Nombreuse 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	Pollution par le broyeur, four contaminé ou pollué par des oxydes volatils ou réaction l'humidité atmosphérique

3.2. Choix de la composition

Dans cette étude, nous avons choisi une composition de type PZT de formule chimique $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}, \text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$. Cette composition est située dans la zone morphotropique de phase (FMP), où coexistent les deux phases; rhomboédrique (R : PbZrO_3) et tetragonale (T : PbTiO_3), qui présente des propriétés très intéressantes (conf. Chap.I).

Nous allons réaliser la synthèse de deux solutions de PZT, l'une à base d'un oxyde de plomb commerciale (PbO_{com}) et l'autre à base d'un oxyde de plomb que nous avons synthétisé (PbO_{syn}), par sol-gel. Elles sont nommées : $\text{P}_{\text{syn}}\text{ZT}$ et $\text{P}_{\text{com}}\text{ZT}$.

● Produits de départ

Les produits de départ utilisés sont tous des produits commerciaux. La pureté, la masse molaire et la provenance des poudres commercialisées sont présentées dans le **tableau II.B.2**.

Tableau II.B.2 : Nature et pureté des produits de départ utilisés.

Produits commercialisés	Masse molaire (g/mol)	Pureté chimique (%)	Fournisseur
PbO (Massicot)	223.20	99	BIOCHEM
ZrO ₂ (Baddeleyite)	123.22	99	BIOCHEM
TiO ₂ %(Anatase + Rutile)	79.87	99	BIOCHEM

3.3. Synthèse des deux solutions P_{syn}ZT et P_{com}ZT

Les solutions solides étudiées sont synthétisées par réaction chimique à l'état solide. Elles sont pesées dans les proportions stœchiométriques correspondant à la composition (cationique et anionique) nominale désirée. Le procédé de préparation de PZT par voie solide est illustré sur la **figure II.B.1**. Il peut être résumé en cinq étapes:

La première étape consiste à rassembler les matières premières nécessaires à la fabrication de la céramique. Elles se présentent sous la forme de poudres constituées d'oxydes. Pour obtenir un mélange homogène, les poudres de départ sont diluées avec un peu d'acétone et par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique on facilite l'étape d'homogénéisation du mélange et cela pendant deux heures. Le mélange est ensuite séché pendant deux heures à 80 °C dans une étuve. Enfin, la poudre est broyée dans un mortier en verre pendant six heures ; le broyage a pour but d'obtenir une granulométrie la plus fine possible. Il faut noter que notre 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.

La deuxième c'est l'étape de mise en forme, elle permet la formation d'un disque de la céramique étudiée au moyen d'un moule et d'une presse. Les pastilles obtenues à la sortie du moule, sont de forme cylindrique, de diamètre d'environ 11 mm et d'épaisseur variable selon la force appliquée.

Ensuite, la calcination qui consiste à faire subir aux échantillons placés dans des creusets en alumine un cycle thermique au cours duquel les composés vont réagir et former la phase cristalline désirée (PZT). Cette calcination préliminaire à 800 °C est effectuée pendant deux heures dans un four programmable (Nabertherm-D 2804-Lilienthal/Bremen) avec une vitesse de chauffage de 2°C/min.

Après, on effectue à nouveau broyage pendant 6 heures. En presse la poudre de 1,1 g à 3500 Kg/cm² avec l'ajout de quelque goutte d'eau distillée afin d'assurer un bon contact entre les grains et compactée sous forme pastille.

Enfin, vient l'étape de frittage, qui est très importante pour la préparation des céramiques. Elle consiste, une fois de plus, à faire subir un cycle thermique aux pastilles de PZT. A l'issue de cette étape, les pastilles deviennent plus denses et aussi beaucoup moins fragiles. Il est important de noter qu'une perte de plomb est possible par évaporation du PbO qui est très volatil à $T \geq 900$ °C [10]. Donc, pour limiter cet effet, une atmosphère riche en PbO a été maintenue avec la poudre de PbZrO₃ pour réduire au minimum cette perte pendant le frittage.

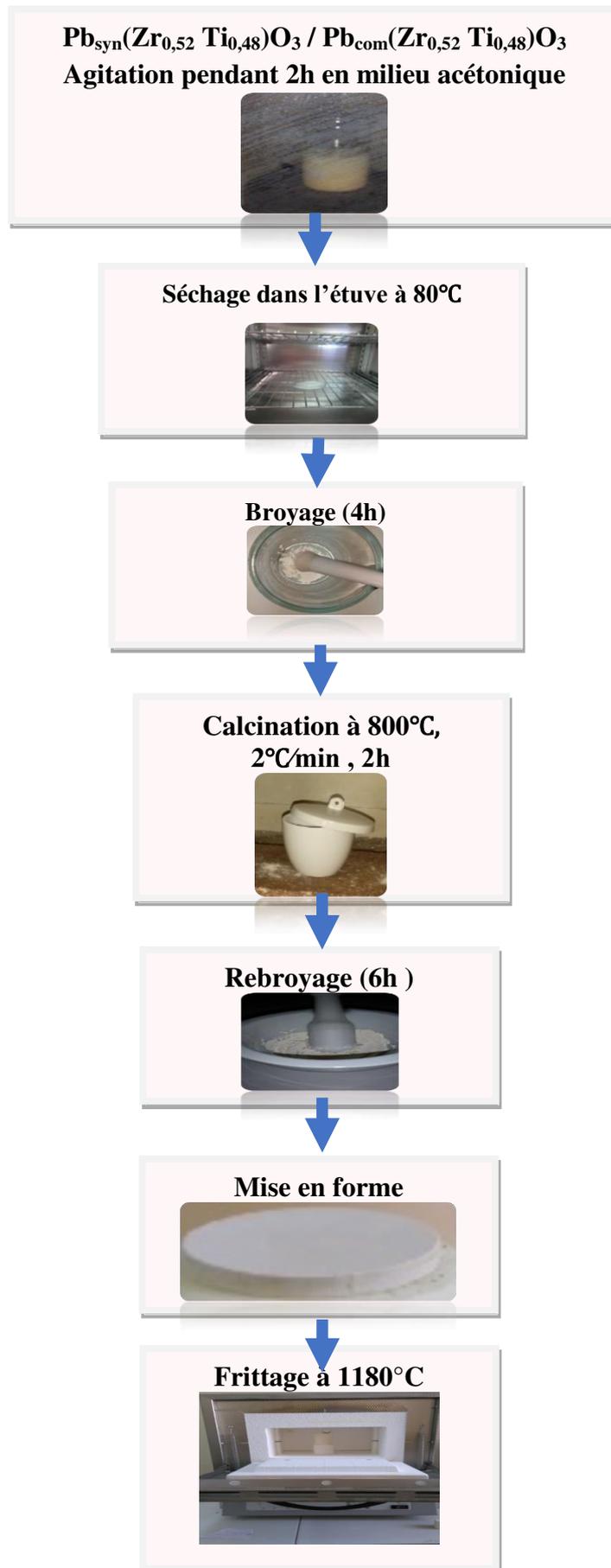


Figure II.B.1 : Procède de préparation de PZT par voie solide.

Notons ici que, la perte de masse pour nos échantillons a été contrôlée en pesant chaque pastille avant et après frittage (elle ne doit pas dépasser les 2 %). Les échantillons à fritter sont placés dans un creuset fermé par un couvercle en alumine. Une petite tranche de PbZrO_3 est placée dans le creuset qui contient de la poudre d'Alumine (Al_2O_3). On isole la tranche de PbZrO_3 de la pastille à fritter pour éviter la diffusion des ions titane du PZT vers PbZrO_3 [11]. La poudre de Al_2O_3 qui entoure l'échantillon sert également de tampon thermique pendant le refroidissement naturel du four (**figure II.B.2** et **figure II.B.3**).

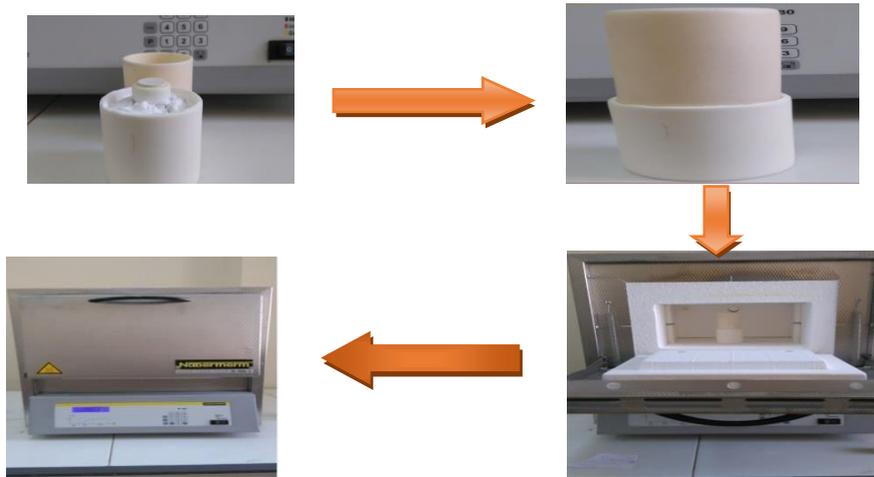


Figure II.B.2 : Procédé de frittage (utilisant des creusets en alumine).

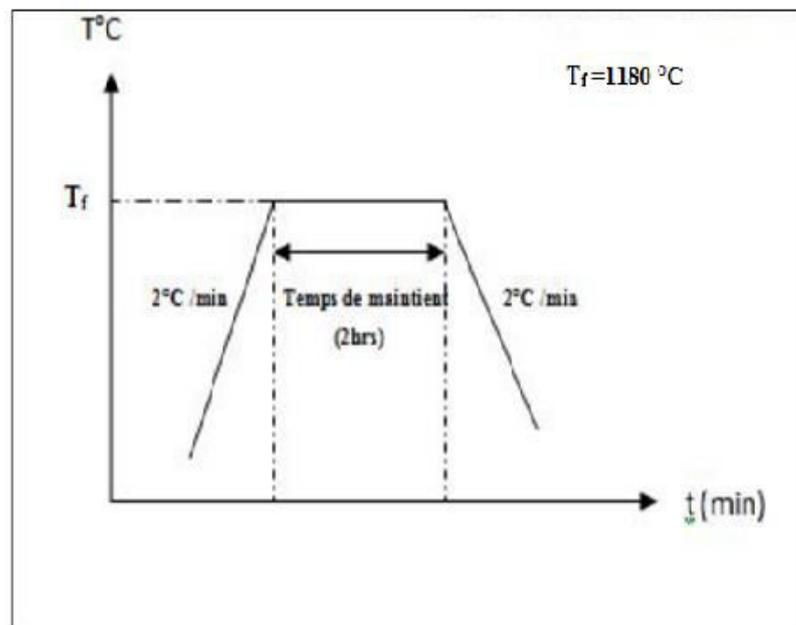


Figure II.B.3 : Schéma de cycle de frittage.

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

Les compositions synthétisées : PbO_{syn} ; $\text{P}_{\text{syn}}\text{ZT}$ et $\text{P}_{\text{com}}\text{ZT}$, sont principalement analysées par DRX et MEB dans le but d'évaluer l'influence de l'oxyde de plomb synthétisé sur la structure et la microstructure de PZT.

3.1. Analyse de la structure par Diffraction des rayons X (DRX)

Dans ce travail, la technique de diffraction des RX est employée pour identifier les différentes phases formées (PbO_{syn} ; $\text{P}_{\text{syn}}\text{ZT}$ et $\text{P}_{\text{com}}\text{ZT}$) et déterminer leurs structures cristallines en utilisant 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. 3.1**).



Figure II.3.1 : Diffractomètre Miniflex 600 en configuration Bragg/Brentano dite « θ - θ ».

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive, elle permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans tout matériau par comparaison avec un fichier de références réactualisé annuellement (fichier J.C.P.D.S: Joint comité pour poudre diffraction standards). Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé :

- **La position:** la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.

- **La forme:** la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- **Intensité relative:** la détermination des intensités relative des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline.

⊙ Principe d'obtention des spectres

La poudre, constituée d'une infinité de grains (cristallites), est bombardée par un faisceau de rayon X monochromatique de longueur d'onde connue produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Sollers) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon (**figure II. 3.2**). Ce dernier est placé sur un porte échantillon qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires (h k l). Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plan donnant lieu à la diffraction, c'est à dire pour lesquels la relation de BRAGG est vérifiée.

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

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 .

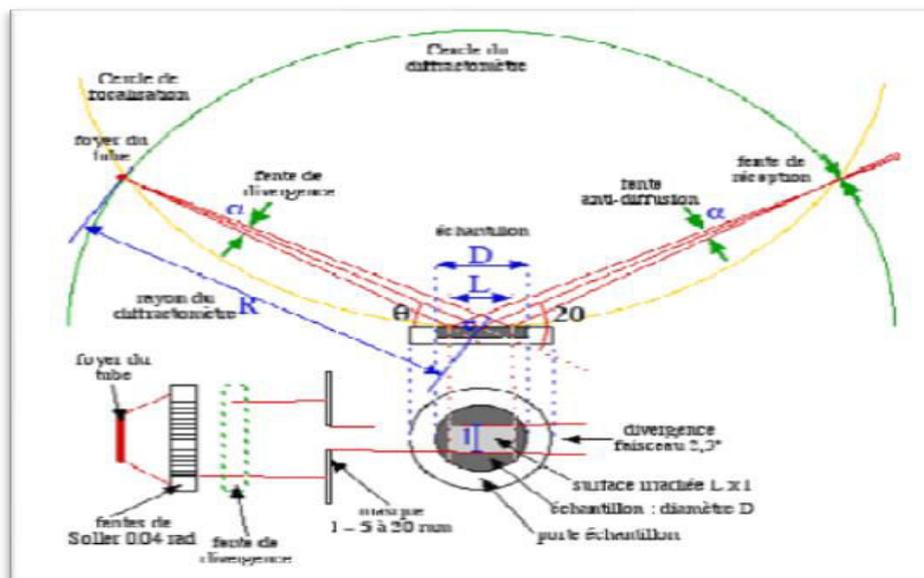


Figure II.3.2 : Schéma du principe du diffractomètre.

3.2. Analyse de la microstructure par MEB

L'analyse par MEB apporte des informations sur la forme et la taille des grains après frittage des échantillons. Elle permet d'évaluer qualitativement la présence de la porosité et les phases secondaires [12]. C'est une technique basée sur la détection des électrons secondaires récoltés par bombardement de l'échantillon. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon, et les électrons réfléchis sont collectés par un détecteur, le signal ainsi obtenu est transformé en un point lumineux sur l'écran d'un tube à rayons cathodiques, la brillance de ce point dépend de l'intensité du signal détecté, et sa position sur l'écran correspond à celle du point frappé par le faisceau d'électrons.

Les micrographies de nos échantillons sont réalisées 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.3.3**).

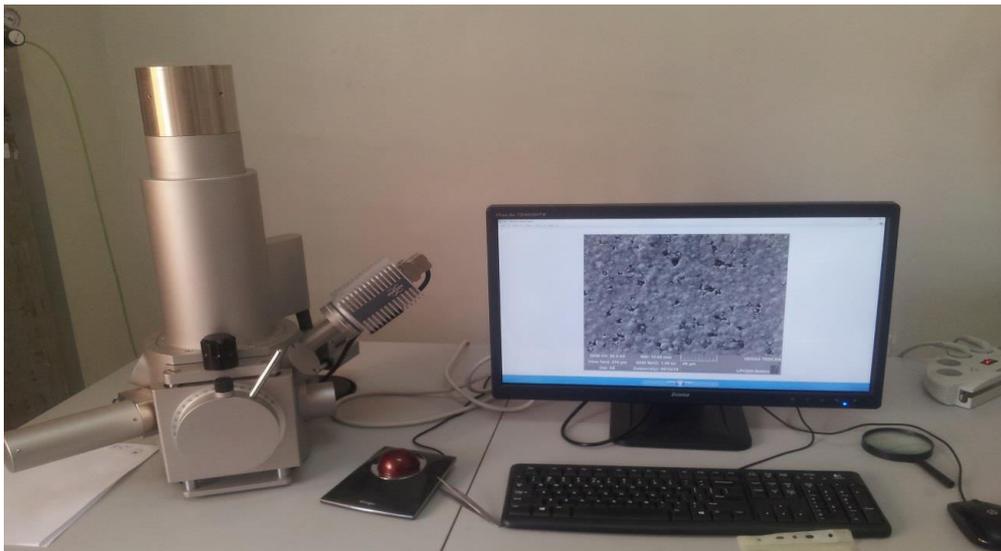


Figure II.3.3 : Microscope électronique à balayage de type BRUKER.

Notons ici que, pour une bonne qualité des images, les surfaces de nos échantillons frittés 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.3.4**). Cette technique permet d'obtenir une meilleure résolution de l'image.

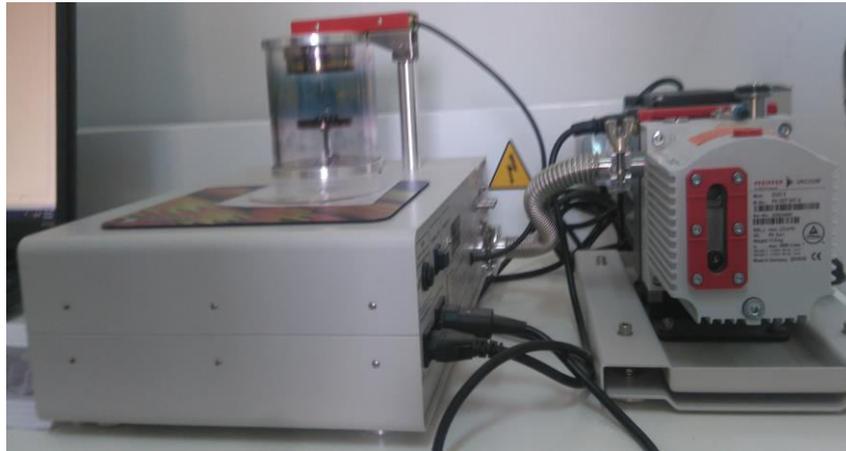


Figure II.3.4: Pulvérisateur cathodique.

3.3. Masse volumique (ρ) ou densité (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. 3.5**).



Figure 3.5. : Micromètre Palmer avec afficheur numérique 0 - 25 mm, Lecture: 0.001 mm DIN .863.1.

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.

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

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 (ϕ) et épaisseur (e)):

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

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:

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

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

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

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 :

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

3.4. Analyse spectroscopique par Uv-Visible

Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour passer d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm.

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la variation de la concentration du constituant de ce milieu. On peut déterminer la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue.

Elle est basée sur la loi de Beer et de Lambert

Donc :

$$\text{Log } I_0 / I = \epsilon c l$$

où:

I_0 = Intensité de la lumière incidente (où l'intensité de la lumière passant par une cellule de référence).

I = Intensité de la lumière transmise à travers la solution échantillon

C = concentration du soluté en mol/l.

L = longueur de trajet de l'échantillon en cm.

E = absorbance molaire du coefficient d'extinction molaire de la substance.

Les analyses pour nos échantillons, en solution, ont été réalisées sur un spectromètre UV Visible de type Perkin Elmer Lambda 25 UV (**figure II.3.6**).



Figure II.3.6: spectrométrie UV-visible type "Perkin Elmer Lambda 25 UV.

Comme conclusion à ce chapitre, on peut dire que malgré tous les obstacles et toutes les difficultés auxquels nous avons été confrontés dans la partie expérimentale de notre travail, on peut dire qu'on a réussi de synthétiser notre oxyde de plomb (PbO) et nos céramiques $P_{\text{syn}}\text{ZT}$ et $P_{\text{com}}\text{ZT}$. L'étude comparative de leurs propriétés structurale et microstructurale fera l'objet du prochain chapitre.

Références bibliographiques

- [1] **Georges Trinquier and Roald Hoffman**, Lead Monoxide. Electronic Structure and Bonding, Department of Chemistry, Cornell University, Ithaca, New York 14853, (1984).
- [2] **N. Mythili, K.T. Arulmozhi**, Characterization Studies on the Chemically Synthesized α and β Phase PbO Nanoparticles, International Journal of Scientific & Engineering Research, Volume 5, (2014).
- [3] **Sarah A. Elawam, Wafaa M. Morsi, Hoda M. Abou-Shady³ and Osiris W. Guirguis**, Characterizations of Beta-lead Oxide “Massicot” Nano-particles, British Journal of Applied Science & Technology ,17(1): 1-10, (2016).
- [4] **Ramin Yousefi, Farid Jamali sheini, Abdolhossein Saaedi & Mohsen Cheraghizade**, Growth and Characterization of PbO Nanorods Grown using Facile Oxidation of Lead Sheet, Sains Malaysiana 44(2): 291–294, (2015).
- [5] **Alla Abramova**, Synthèse par chimie douce et caractérisations microstructurale et électrique du conducteur anionique $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, Thèse de Doctorat, Génie chimique. Université du Maine, France, (2014).
- [6] **Zikem. S.**, Synthèse et caractérisation physico-chimique de l’oxyde de Plomb, Mémoire Master en Chimie, Université de Biskra, (2017).
- [7] **Brincker J, G.W. Scherer**, Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, (1990).
- [8] **A.C. Pierre**, Introduction aux procédés Sol-Gel, p. 8, Editions Septima Paris, (1992).
- [9] **RESCOLL**, Centre Technologique, Dossier Technique : Le Procédé Sol-Gel
- [10] **AZEDDINE HIZEBRY**, Propagation de fissures dans les ceramiques piezo-electriques de type PZT, Thèse de Doctorat, I.N.S.A –LYON, France (2007).
- [10] **AZEDDINE HIZEBRY**, Propagation de fissures dans les ceramiques piezo-electriques de type PZT, Thèse de Doctorat, I.N.S.A –LYON, France (2007).
- [11] **B.CUIFFRD**, Elaboration et caractérisation de céramique ferroélectrique de type PZT fluore ,Thèse de Doctorat, Lyon- France (1999).
- [12] **M. Abba, Z. Necira, N. Abdessalem, A. Meklid, H. Menasra, A. Boutarfaia**. Elaboration et caractérisation diélectrique d'un matériau ferroélectrique de type PZT dope. Journal of Fundamental and Applied Sciences, Vol. 2, pp. 221-230, (2013).

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

1. Introduction

Dans ce chapitre, de deux partie (A et B), nous abordons l'étude détaillée de la formation de l'oxyde de plomb synthétisé par Sol-Gel, ensuite les deux solutions : Pbsy($Zr_{0,52}Ti_{0,48}$)O₃ et Pbcom($Zr_{0,52}Ti_{0,48}$)O₃, synthétisées par voie solide, utilisant le oxyde de plomb synthétisé et commercial. Nous exposons les différents résultats obtenus principalement, par DRX et MEB et par analyse complémentaire UV-Vis. Les résultats sont bien évidemment discutés on les comparant avec celles de la composition PZT synthétisée avec l'oxyde de plomb commerciale.

L'oxyde de Plomb et les deux compositions de PZT, synthétisées suivant le protocole expérimental et les conditions opératoires détaillées dans le chap.II, sont nommées : PbO_{syn} ; P_{syn}ZT et P_{com}ZT.

2. Résultats et discussions de la partie A: Formation de PbO par Sol-Gel

1) Caractérisation structurale par DRX

La phase cristalline de l'oxyde de plomb a été identifiée par analyse des rayons X. Son diffractogramme a été traité à l'aide du programme X'Pert HighScore Plus (**figure A.1**). L'indexation des rais est faite par comparaison avec les valeurs présentées dans les fichiers ICDD PDF-2 du programme Search/Match.

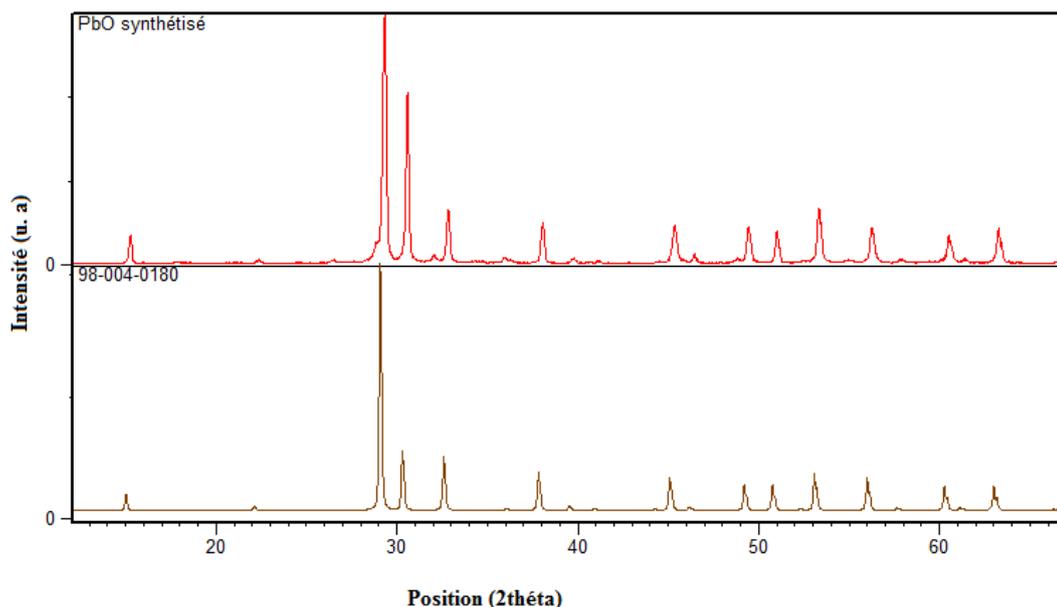


Figure III. A.1 :Diffractogramme de PbO synthétisé par Sol-Gel et comparé à ce de la référence.

Le diffractogramme de la **figure A.1**, comparé à ce de la référence, montre que la phase formée, par le procédé Sol-Gel, est identique à la phase PbO massicot (ICSD : 98-004-0180) et d'une symétrie orthorhombique (Voir Annexe III.A). En constate de plus, que la phase formée est pure (sans phase secondaire). Ceci nous assure de la pureté de notre oxyde synthétisé indiquant ainsi, la fiabilité du procédé Sol-Gel pour la formation de notre oxyde comparant à d'autres procédés [1-3].

Dans la **figure A.2**, les diffractogrammes des deux oxydes PbO_{syn} et PbO_{com} sont présentés et comparés à ce de la référence.

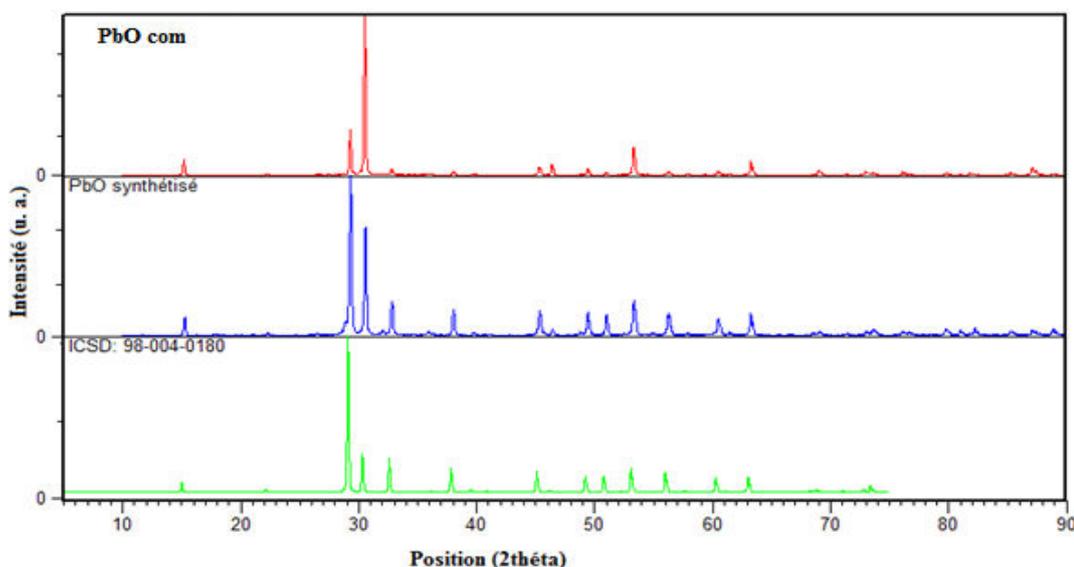


Figure III. A.2: Diffractogrammes de : PbO synthétisé et PbO commerciale comparant à ce de la référence (ICSD : 98-004-0180).

D'après la fiche ICSD : 98-004-0180, on peut dire que les deux oxydes (PbO_{syn}, PbO_{com}) sont identiques au PbO de phase massicot.

Les caractéristiques cristallographiques, calculées à l'aide de logiciel « HighScore Plus » des deux oxydes sont données dans le **tableau III.A.1**.

Tableau III.A.1: Caractéristiques cristallographiques de PbO_{syn}, et PbO_{com} (paramètres et volume de maille).

	Système orthorhombique (Pbcm)				
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$	V(Å ³)
PbO commerciale	5.8890	5.4727	4.7313	90°	152.484
PbO synthétisé	5.8741	5.4795	4.7268		152.142
ICSD : 98-004-0180	5.895	5.493	4.754		153.94

2) Caractérisation microstructurale par MEB

Le résultat de l'analyse, par microscopie électronique à balayage (MEB), de la microstructure de notre oxyde synthétisé est illustré sur la **figure III.A.3**. La taille moyenne des grains est calculée par le logiciel « Image J » [4].

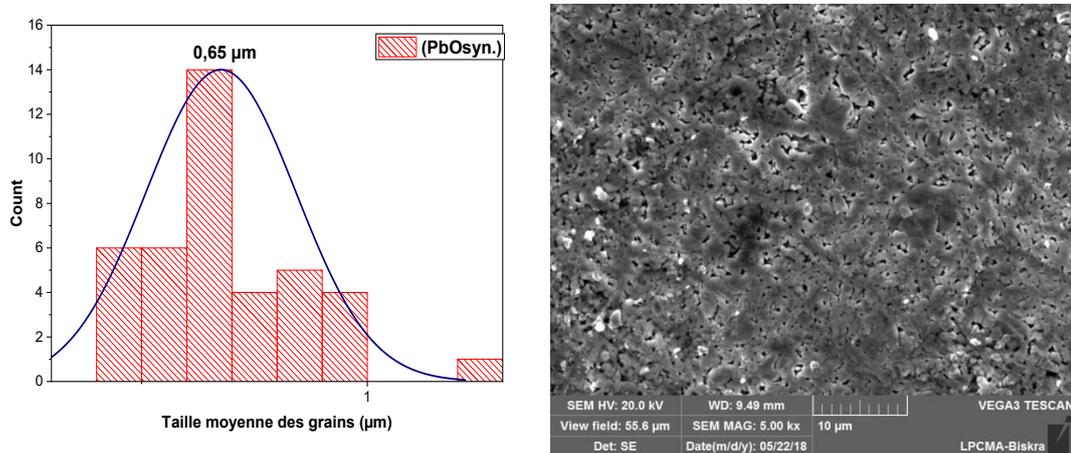


Figure III.A.3: Micrographe de PbO synthétisé par voie Sol-Gel et son histogramme granulométrique.

D'après la **figure III.A.3**, on remarque que la microstructure de l'oxyde de plomb synthétisé est nanométrique ($<1\mu\text{m}$) et elle est de l'ordre de $0.65\mu\text{m}$. Ceci nous laisse dire, que la synthèse de PbO par Sol-Gel fait réduire la taille moyenne des cristallites ce qui améliore les propriétés de notre oxyde et ce dont nous avons besoin pour, de sa part, améliorer le composé PZT.

La microstructure de notre oxyde synthétisé (PbO_{syn}) est comparée avec celle de l'oxyde commerciale (PbO_{com}). Cette comparaison est illustrée sur la **figure III.A.4**.

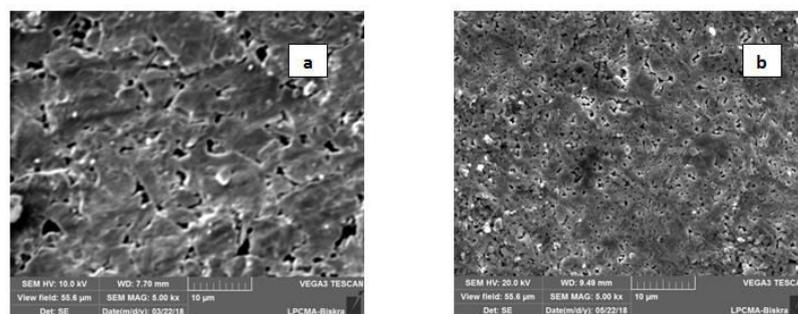


Figure III. A. 4: Les micrographes (MEB) : **a/** PbO commerciale, **b/** PbO synthétisé.

Ces micrographes nous montrent clairement la différence dans la distribution et la taille granulométriques des deux oxydes. Le PbO_{syn} montre une granulométrie homogène, plus compacte et de taille nanométrique que ce de PbO_{com} .

3) Caractérisation spectroscopique par UV-Vis

Pour confirmer la structure nanométrique de notre oxyde synthétisé une analyse spectroscopique a été réalisée par UV-Vis. La **figure III.A.5** illustre le résultat de cette analyse.

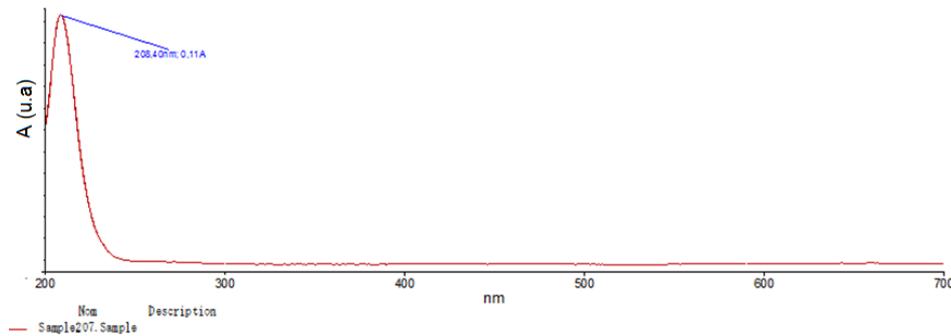


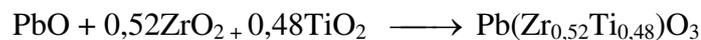
Figure III. A.5 : Spectre UV-Vis de l'oxyde de plomb synthétisé.

D'après cette figure, un seul pic d'absorption UV-Visible a été observé entre 207 et 208nm correspond aux nanoparticules de notre oxyde (PbO_{syn}). Le spectre UV-Vis dépend habituellement de la taille des nanoparticules. La longueur d'onde maximale d'absorption diminue avec la taille des particules. Cette constatation est en accord avec celle retrouvée dans la littérature [5,6].

3. Résultats et discussions de la partie B: Formation de $P_{syn}ZT$ et $P_{com}ZT$ par voie solide

1) Caractérisation structurale par DRX

Dans cette étude, nous avons choisis la solution solide de PZT de formule chimique $Pb(Zr_{0,52}, Ti_{0,48})O_3$ selon la réaction ci-dessous :



Cette composition située dans la zone morphotropique de phase (FMP), où coexiste les deux phases; rhomboédrique (R : $PbZrO_3$) et tetragonale (T : $PbTiO_3$), qui présente des caractéristiques (di-, pyro-, ferro- et piézoélectriques) éminentes [7-9].

Nous avons opté pour une seule approche ; réalisé la synthèse de deux solution de PZT l'une par un oxyde de plomb commerciale PbO_{com} et l'autre par l'oxyde de plomb que nous avons synthétisé PbO_{syn} , dont le but est, de voir l'effet de chacun d'eux sur les caractéristique structurale et microstructurale de la phase PZT résultante.

Les deux compositions, synthétisées par voie solide répondent aux formules chimiques présentées dans le **tableau III.B.1** ainsi que leur désignation.

Tableau III. B.1 : formule chimique et désignation des deux compositions de PZT.

Composition	Formule chimique	Désignation
1	$\text{Pb}_{\text{syn}}(\text{Zr}_{0,52}, \text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$	$\text{P}_{\text{syn}}\text{ZT}$
2	$\text{Pb}_{\text{com}}(\text{Zr}_{0,52}, \text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$	$\text{P}_{\text{com}}\text{ZT}$

Rappelons que, la phase PZT est la forme du matériau qui résulte du processus de calcination et densifiée par le processus de frittage. Pour cela, Nous avons effectué notre analyse de diffraction des rayons X en deux temps :

Dans *un premier temps*, nous avons enregistré les diffractogrammes des deux poudres relatives aux compositions : $\text{P}_{\text{syn}}\text{ZT}$ et $\text{P}_{\text{com}}\text{ZT}$ calcinées à 800°C, du moment qu'on est sûr que cette température est suffisante pour la formation de la phase PZT [10].

La **figure III.B.1** illustre les diffractogrammes des poudres calcinées des deux compositions $\text{P}_{\text{syn}}\text{ZT}$ et $\text{P}_{\text{com}}\text{ZT}$ dans le domaine angulaire $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ qui semble être suffisant pour l'identification de la phase formée.

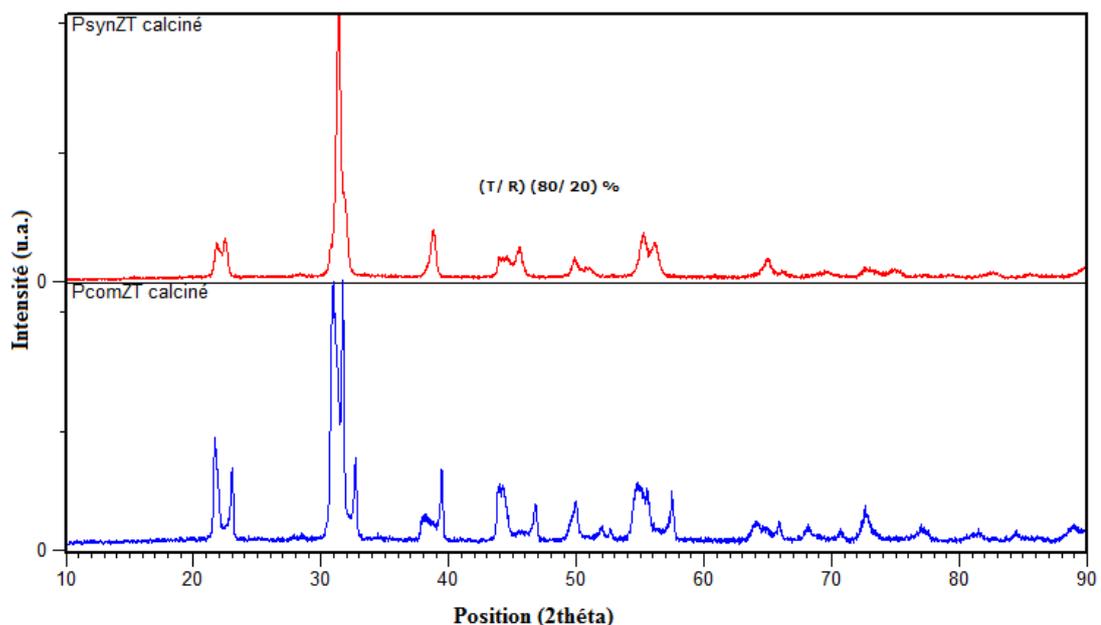


Figure III.B.1: Diffractogrammes des poudres calcinées à 800°C des deux compositions $\text{P}_{\text{syn}}\text{ZT}$ et $\text{P}_{\text{com}}\text{ZT}$.

Les deux diffractogrammes, dans la **figure III.B.1**, nous montre que, la phase caractéristique de PZT (T+R) [11], est totalement formée pour la composition $P_{\text{syn}}\text{ZT}$, et elle n'est pas complète pour la composition $P_{\text{com}}\text{ZT}$. Dans le diffractogramme de cette dernière, des pics supplémentaires ont apparues, qui correspondent peut être aux phases intermédiaires: PbTiO_3 (PT) ; PbZrO_3 (PZ) ; $(\text{PZT})_{\text{T}}$ ou $(\text{PZT})_{\text{R}}$. Pour déceler ces phases apparentes, on a procédé à leur identification par les diffractogrammes des composés : $(\text{PZT})_{\text{T}}$: ICSD n ° 98-009-7057 et $(\text{PZT})_{\text{R}}$: ICOD:01-086-1712 et (PT) : 010-006-0452 respectivement (**figure III. B.2**) (conf. **Annexe III.B.1**).

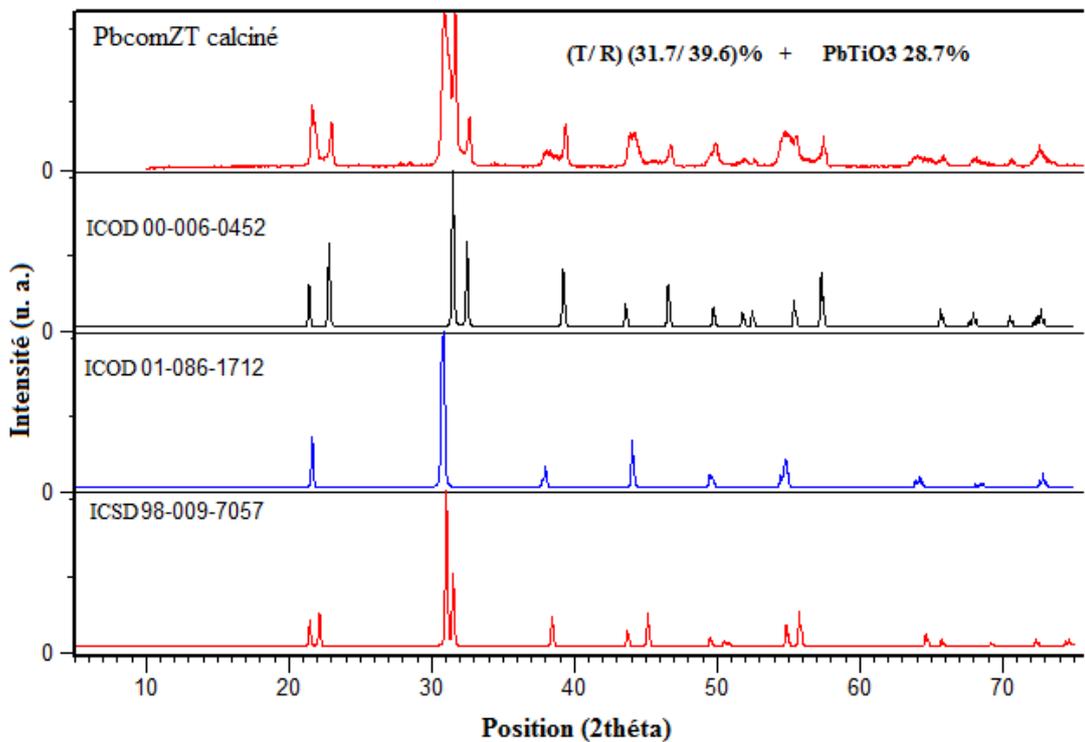


Figure III.B.2 : Diffractogrammes de $P_{\text{com}}\text{ZT}$ et ceux des références : $(\text{PZT})_{\text{T}}$, $(\text{PZT})_{\text{R}}$ et (PT).

Ces résultats préliminaires, sur la formation de la phase PZT, nous laisse prédire que l'oxyde de plomb synthétisé (PbO_{syn}) est plus réactif que l'oxyde commercial (PbO_{com}).

Dans *un deuxième temps*, et pour voir l'influence de la température de frittage sur la stabilité de la phase formé, les diffractogrammes des poudres de $P_{\text{syn}}\text{ZT}$ et $P_{\text{com}}\text{ZT}$, frittées à 1180°C (**figure III.B.3**) sont enregistrés dans le même domaine angulaire $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$. Rappelons que, la température de frittage 1180°C a été choisie d'après des travaux antérieurs [10].

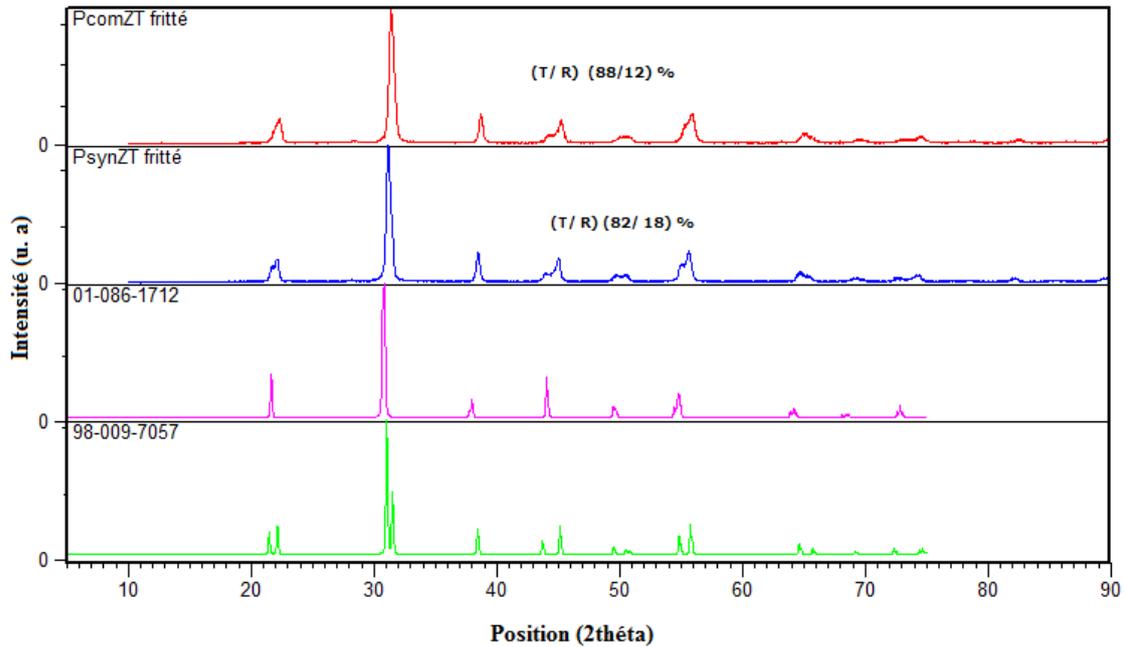


Figure III.B.3: Diffractogrammes des poudres frittées à 1180°C des deux compositions $P_{\text{syn}}\text{ZT}$ et $P_{\text{com}}\text{ZT}$.

De cette figure, on constate que les deux composés $P_{\text{syn}}\text{ZT}$ et $P_{\text{com}}\text{ZT}$ présentent une structure biphasique (T+R) par la présence simultanée d'un doublé de raies $(200)_{\text{T}}$, $(002)_{\text{T}}$ et d'un raie simple $(200)_{\text{R}}$, indiquant la coexistence des deux phase ; tetragonale et rhomboédrique respectivement [12-14]. Pour le PZT, ce triplet de raie présent à $2\theta : 43^{\circ} - 47^{\circ}$ est mieux mis en évidence sur les diffractogrammes des échantillons frittés à 1180 °C, suite à l'éclatement des raies des deux phases T+R indiquant la stabilité de ces phases à cette températures (**figure III.B.4**).

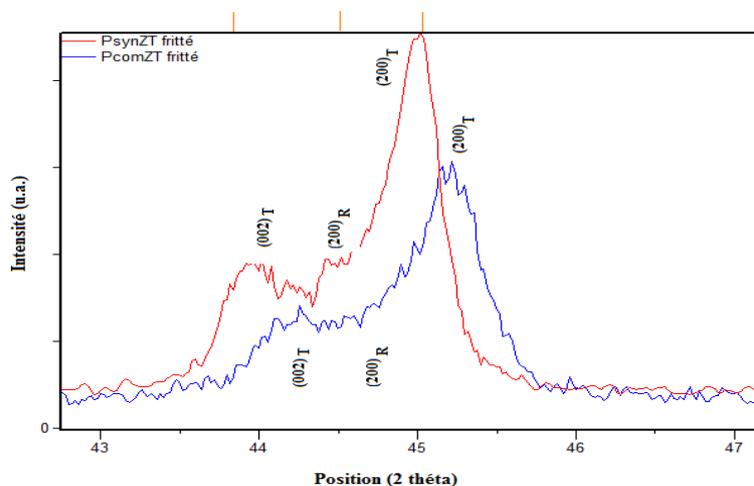


Figure III.B.4 : Triplet de raie présent dans le domaine 2θ (43° , 46°) des deux composés $P_{\text{syn}}\text{ZT}$ et $P_{\text{com}}\text{ZT}$.

Les résultats de l'analyse DRX: les paramètres de maille de $P_{\text{syn}}\text{ZT}$ et $P_{\text{com}}\text{ZT}$, déterminés à l'aide de logiciel « HighScore Plus », sont récapitulés dans le **tableau III.B.2**.

Tableau III.B.2 : Paramètres de maille de $P_{\text{syn}}\text{ZT}$ et $P_{\text{com}}\text{ZT}$.

Composition	$c_T(\text{Å})$	$a_T(\text{Å})$	$a_R(\text{Å})$	T%	R%
$P_{\text{com}}\text{ZT}$	4.10338	4.01462	4.051	88	12
$P_{\text{syn}}\text{ZT}$	4.1271	4.02342	4.0742	82	18

2) Caractérisation morphologique et microstructurale de $P_{\text{syn}}\text{ZT}$ et $P_{\text{com}}\text{ZT}$ frittées

a) Masse volumique « ρ » ou la densité

Les résultats des mesures des masses volumiques expérimentales et théoriques, la compacité et la porosité de $P_{\text{syn}}\text{ZT}$ et $P_{\text{com}}\text{ZT}$ sont récapitulés dans le **tableau III.B.3**.

Rappelons que, la qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité.

Tableau III. B.3: Valeurs de masse volumique (expérimentales et théoriques), de la compacité et de la porosité de $P_{\text{syn}}\text{ZT}$ et $P_{\text{com}}\text{ZT}$ frittées à 1180°C.

Composition	Masse volumique Exp. $\rho_{\text{exp}} (\text{g/cm}^3)$	Masse volumique Thé. $\rho_{\text{th}}^* (\text{g/cm}^3)$	Compacité (densité relative) $C = D_r (\%)$	Porosité (%)
$P_{\text{com}}\text{ZT}$	7.509	8.1693	91.917	8.083
$P_{\text{syn}}\text{ZT}$	7.846	8.0741	97.179	2.821

D'après les valeurs de la masse volumique des deux compositions, l'effet de PbO_{syn} est évident. La masse volumique est augmentée dans le $P_{\text{syn}}\text{ZT}$ conduisant ainsi, à une diminution considérable de la porosité. Cela se traduit par une augmentation de la compacité du composé. Ces constatations vont être confirmées dans le prochain paragraphe.

b) Caractérisation de la microstructure par MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) associé à logiciel « image J » est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces des matériaux. Elle est utilisée pour étudier la morphologie et la taille des grains après traitement thermique. Elle permet aussi d'évaluer qualitativement la présence de la porosité et les phases secondaires [15]. Les figures III. B.5 et III.B.6, présentent les micrographes de MEB des échantillons $P_{syn}ZT$ et $P_{com}ZT$ calcinées à 800 °C et frittées à 1180°C respectivement.

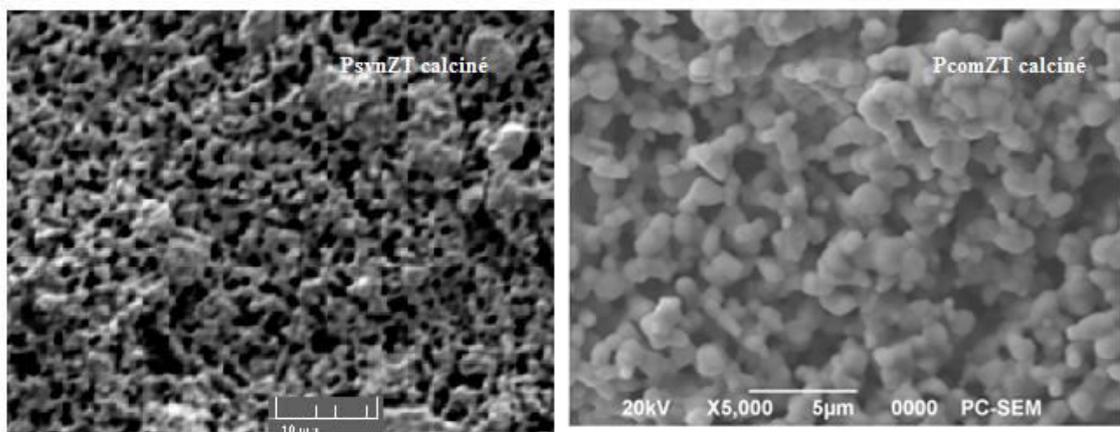


Figure III.B.5 : Micrographes MEB de $P_{syn}ZT$ et $P_{com}ZT$ calcinées à 800°C.

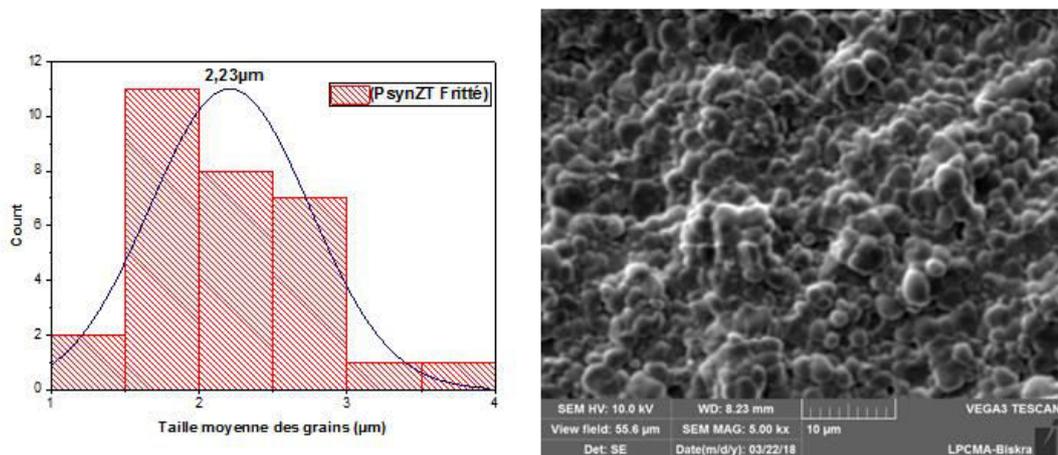


Figure III.B.6 (a) : Micrographe MEB de $P_{syn}ZT$ frittée à 1180°C.

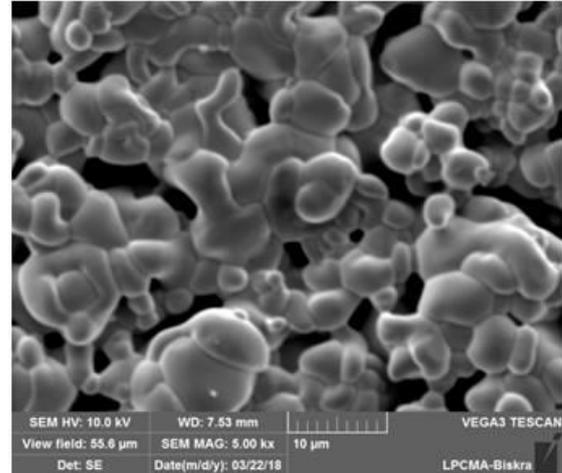
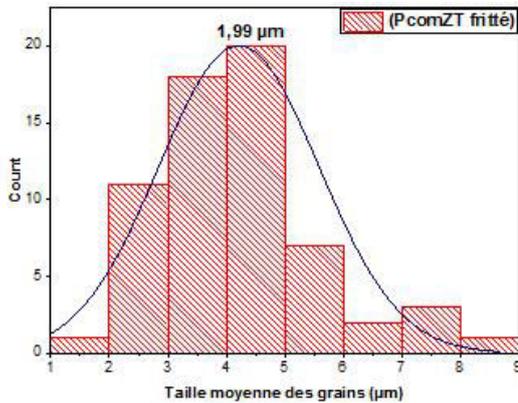


Figure B.6 (b) : Micrographe MEB de P_{com}ZT frittée à 1180°C.

Pour les matériaux PZT, la microstructure la plus considérée est celle frittée.

Ainsi, les micrographes de MEB des composés P_{syn}ZT et P_{com}ZT frittés à 1180°C ont révélés une légère différence dans la morphologie et la taille moyenne des grains.

En fait, la microstructure du P_{syn}ZT a une grande similitude morphologique, une surface plus dense et presque non poreuse constituée de grains aillons une taille moyenne de 2,23 µm (figure III.B.6 (a)). Ces résultats confirment les constatations précédentes sur les caractéristiques morphologiques du composé P_{syn}ZT.

4. Conclusion

Cette étude, nous a permis de conclure, qu'on peut synthétiser un de nos précurseurs, comme l'oxyde de plomb (PbO), par un procédé simple (Sol-Gel) et améliorer les propriétés physique de notre matériau PZT.

Références bibliographiques

- [1] **Yonggang Wang, Xiaohuan Lin, Hao Zhang, Ting Wen, Fuqiang Huang, Guobao Li, Yingxia Wang, Fuhui Liao and Jianhu Lin**, Selected-control hydrothermal growths of a- and b-PbO crystals and orientated pressure-induced phase transition, *Cryst Eng Comm*, , 15, 3513, (2013).
- [2] **Sarah A. Elawam, Wafaa M. Morsi, Hoda M. Abou-Shady and Osiris W. Guirguis**, Characterizations of Beta-lead Oxide “Massicot”, Nano-particles, *British Journal of Applied Science & Technology*, 17(1): 1-10, (2016).
- [3] **Zikem. S.**, Synthèse et caractérisation physico-chimique de l’oxyde de Plomb, Mémoire Master en Chimie, Université de Biskra, (2017).
- [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] **M. Alagar, T. Theivasanthi and A. Kubera Raja**, Chemical Synthesis of Nano-sized Particles of Lead Oxide and their Characterization Studies, *Journal of Applied Sciences* 12(4); 398-401, (2012).
- [6] **Ramin Yousefi, AliKhorsandZak, FaridJamali-Sheini, NayMingHuang, Wan JeffreyBasirune , M.Sookhakian**, Synthesis and characterization of single crystal PbO nanoparticles in a gelatin medium, *Ceramics International*40, 11699–11703, (2014).
- [7] **R. GUO, L. E. CROSS, S.-E. PARK, B. NOHEDA, D. E. COX and G. SHIRANE**. Origin of the High Piezoelectric Response in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, *Phys. Rev. Lett.*84, pp. 5423-5426, (2000).
- [8] **NOHEDA** Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions. *Current Opinion Solid State Mater. Sci.*, 6, pp. 27-34. . (2002).
- [9] **SOARES, M.R., SENOS, A. M. R., MANTAS, P.Q**, Phase coexistence in PZT ceramics, *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol. 19, pp. 1865-1871, (1999).
- [10] **Z. NECIRA.**, Étude de système quaternaire $x\text{PbZrO}_3$ - $y\text{PbTiO}_3$ - $z\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$ - $z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$ près de la frontière morphotropique de phase(FPM), Thèse de Doctorat en Sciences des Matériaux, Université de Biskra, Algérie, (2018).
- [11] **NITU KUMARI, ARUN SINGH and JAGDHAR MANDAL**, Preparation and Structural characterization of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ceramics from solid state reaction method, *IRJES*, Volume 2, Issue 10, pp. 48-50, (2013).

- [12] **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).
- [13] **A. BOUTARFAIA, S.E. BOUAOUD.**, Tetragonal and Rhom- bohedral Phase Co Existence in the System: PbZrO_3 - PbTiO_3 - $\text{Pb}(\text{Fe } 1/5, \text{Ni } 1/5 \text{ Sb } 3/5)\text{O}_3$, *Ceramics International*, Vol. 22, No. 4, pp. 281-286, (1996).
- [14] **FERNANDES J. C., HALL D. A., COCKBURN GREAVES G. N.**, Phase coexistence in PZT ceramic powders, *Nucl. Instr. And Meth. in Phys. Res. B*97, pp.137-41, (1995).
- [15] **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).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion Générale

Les céramiques PZT, de structure pérovskite $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, font partie des céramiques ferroélectriques qui possèdent de bonnes caractéristiques électromécanique, qui explique leur rôle important dans le domaine des matériaux techniques. Les caractéristiques de ces matériaux dépendent de leur structure et microstructure qui, elles-mêmes et entièrement déterminées par la composition chimique (les oxydes de base) et par la méthode de préparation.

L'objectif principal de ce travail repose, sur l'étude comparative entre les caractéristiques structurales des deux solutions solides de formule générale : $\text{Pb}_{\text{syn}}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ et $\text{Pb}_{\text{com}}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ utilisant; l'une un oxyde de Plomb synthétisée (PbO_{syn}), l'autre un oxyde de Plomb commerciale (PbO_{com}).

Pour atteindre cet objectif, Nous avons effectué nos synthèses en deux temps :

Dans *un premier temps*, nous avons réalisé la synthèse de l'oxyde de Plomb par la méthode Sol-Gel.

Dans *un second temps*, nous avons réalisé la synthèse des deux solutions solides: $\text{Pb}_{\text{syn}}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ et $\text{Pb}_{\text{com}}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$, par la méthode conventionnel, dit méthode céramique. La structure pérovskite du PZT est la phase du matériau qui résulte du processus de calcination de la poudre initial. Pour cela, des échantillons de : $\text{Pb}_{\text{syn}}\text{ZT}$ et $\text{Pb}_{\text{com}}\text{ZT}$ ont été calcinés à 800°C pendant 2h. Pour avoir une structure pérovskite la plus dense, un frittage à 1180°C a été réalisé sur ces deux compositions.

Pour voir l'influence des deux oxydes de Plomb (PbO_{syn} et PbO_{com}) sur les caractéristiques morphologiques, microstructurale et la stabilité de la phase pérovskite formée du PZT, différentes techniques d'analyse ont été utilisées telles que, l'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse par diffraction des rayons X (DRX). Des analyses complémentaires comme l'UV-Visible a été réalisée afin d'évaluer et caractériser nos composés finaux.

Toutes ces analyses nous ont révélé que la solution solide de $\text{P}_{\text{syn}}\text{ZT}$ préparée par la méthode céramique on utilisant un oxyde de Plomb synthétisé (par Sol-Gel) frittée à 1180°C , présente une microstructure à l'échelle nanométrique de meilleure densité et une

Conclusion Générale

structure de PZT bi-phasique (T+R) pure, sans phase secondaire, comparant à celle préparée par la même méthode, utilisant un oxyde de Plomb commerciale.

Les résultats ainsi obtenus, nous ont permis de suggérer la préparation par la méthode Sol-Gel de tous les oxydes de base pour une synthèse de nouvelles compositions de PZT de microstructure nanométrique.

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

ANNEXE

Annexe III.A

Fiche ICSD de PbO.

Date: 25/09/2020 Time: 15:30:39

File: nec_p5-1-0812-1_Theta_2-Theta

User: Imad

Name and formula

Reference code: 98-004-0180
Mineral name: Massicot
Compound name: Massicot
Common name: Massicot
Chemical formula: O_1Pb_1

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: P b c m
Space group number: 57
a (Å): 5,8950
b (Å): 5,4930
c (Å): 4,7540
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 9,63
Volume of cell (10⁶ pm³): 153,94
Z: 4,00
RIR: 19,93

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
User Mineral
Quality: User From Structure (=)

Comments

Creation Date: 30/11/1999
Modification Date: 01/08/2007
Original ICSD space group: PBCM. Cell from 3rd ref
(McMurdie et al., National Bureau of Standards): 5.8920(4), 5.4903(4), 4.7520(4)
Stable from 765 to 1023 K (2nd ref., Tomaszewski), 208-765 K: P4/nmm
Cell for mixture E4 with Pb.951 Ti.049 O.1.049: 5.8950(4), 5.4910(3), 4.7553+2, R(Bragg)=0.0382. Mixture E2 with Pb.952 Ti.048 O.1.048, R(Bragg)=0.0292, cf. 40181
Structure type: Massicot. Temperature factors available. Rietveld profile refinement applied
The structure has been assigned a PDF number (experimental powder diffraction data): 38-1477. Neutron diffraction (powder)
Compound with mineral name: Massicot
Structure type: Massicot
Recording date: 11/30/1999
Modification date: 8/1/2007
Mineral origin: synthetic from Merck
ANX formula: AX
Z: 4
Calculated density: 9.63
R value: 0.0952

Annexe III.B

Tableau B.1 : Raies caractéristiques des phases apparentes dans le diffractogramme de $P_{\text{com}}ZT$.

Composé	d_{hkl} (Å)	2θ (°)	(hkl)	N° de la fiche A.S.T.M
PbTiO₃	2.84	31.50	(101)	00-006-452
	2.76	32.40	(110)	
	3.90	22.80	(100)	
	2.30	39.14	(111)	
	1.61	57.20	(211)	
	1.95	46.54	(200)	
	4.15	21.40	(001)	
	1.66	55.30	(112)	
PbZrO₃	2.92	30.60	(122)	00-020-608
	2.94	30.40	(200)	
	1.69	54.16	(162)	
	2.08	43.50	(240)	
	2.39	37.60	(202)	
	1.68	54.55	(044)	
	2.05	44.15	(004)	
	4.15	21.40	(120)	
Pb(Zr_{0.75}Ti_{0.25})O₃	21.6	4.109	(01-086-1712
	05	2.912	100)	
	30.6	2.369	(
	67	2.054	1-10)	
	37.9	1.834	(
	48	1.676	1-11)	
	44.0		(
	30		200)	
	49.6		(
	54		2-10)	
	54.7		(
04		2-11)		

Pb(Zr_{0.2} Ti_{0.8})O₃	21.4	4.132	(01-070-4560
	88	3.594	001)	
	22.4	2.85	(
	68	6	100)	
	31.2	2.795	(
	86	2.315	101)	
	31.9	2.066	(
	85	1.831	110)	
	38.8	1.661	(
	60	1.62	111)	
	43.7		(
	82		002)	
	49.7		(
	54		102)	
	55.2		(
	39		112)	
56.5		(
67		211)		

Name and formula

Reference code: 00-006-0452

Mineral name: Macedonite, syn
Compound name: Lead Titanium Oxide
PDF index name: Lead Titanium Oxide

Empirical formula: O_3PbTi
Chemical formula: $PbTiO_3$

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: $P4/mmm$
Space group number: 123

a (Å): 3,8993
b (Å): 3,8993
c (Å): 4,1532
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 7,97
Measured density (g/cm³): 7,82
Volume of cell (10⁶ pm³): 63,15
Z: 1,00

RIR: 5,12

Subfiles and quality

Subfiles: Common Phase
Corrosion
Inorganic
Mineral
NBS pattern

Quality: Star (S)

Comments

Color: Yellow-brown
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
Color: Yellow-brown
Analysis: Spectroscopic analysis of sample: <0.1% Si; <0.01% Al, B, Ca, Cu, Fe, Mg, Sn; <0.001% Ag. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 26 C. Sample Preparation: Heated in PbO-rich atmosphere for 1/2 hour at 1250 C. Additional Patterns: See ICSD 16621 (PDF 01-072-1135); See ICSD 27949 (PDF 01-074-1947); See ICSD 28624 (PDF 01-074-2495); See ICSD 29117 (PDF 01-075-0438); See ICSD 31152 (PDF 01-075-1605); See ICSD 1610 (PDF 01-070-0744); See ICSD 1611 (PDF 01-070-0745); See ICSD 1612 (PDF 01-070-0746); See ICSD 1613 (PDF 01-070-0747); See ICSD 60188 (PDF 01-077-2002); See ICSD 61168 (PDF 01-078-0298).

Name and formula

Reference code: 01-086-1712
Compound name: Lead Zirconium Titanium Oxide
ICSD name: Lead Zirconium Titanium Oxide
Empirical formula: $O_3PbTi_{0.25}Zr_{0.75}$
Chemical formula: $PbZr_{0.75}Ti_{0.25}O_3$

Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral
Space group: R3m
Space group number: 160

a (Å): 4,1100
b (Å): 4,1100
c (Å): 4,1100
Alpha (°): 89,7300
Beta (°): 89,7300
Gamma (°): 89,7300

Calculated density (g/cm³): 8,02
Volume of cell (10⁶ pm³): 208,27
Z: 1,00

RIR: 9,19

Status, subfiles and quality

Status: Diffraction data collected at non ambient temperature
Subfiles: Corrosion
ICSD Pattern
Inorganic
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 202846
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
ICSD Collection Code: 202846
Temperature of Data Collection: REM TEM 105 C
Temperature Factor: ITF. Crystal Structures of Ferroelectric Phases FR(LT)/FR(HT) In Pb Zr_{0.75} Ti_{0.25} O₃ Solid Solutions and Their Dependence on Temperature. b a₂ (R3MR). ABX₃. High Temperature.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
Structure: Jirak, Z., Kala, T., *Ferroelectrics*, **82**, 79, (1988)

Name and formula

Reference code: 98-009-7057
Compound name: Lead Zirconium Titanium Oxide (1/0.52/0.48/3)
Common name: Lead Zirconium Titanium Oxide (1/0.52/0.48/3)
Chemical formula: $O_3Pb_1Ti_{0.485}Zr_{0.515}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: P 4 m m
Space group number: 99

a (Å): 4,0170
b (Å): 4,0170
c (Å): 4,1420
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 8,08
Volume of cell (10⁶ pm³): 66,84
Z: 1,00

RIR: 11,45

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
Quality: User From Structure (=)

Comments

Creation Date: 01/10/2004
Modification Date: 30/12/1899
Original ICSD space group: P4MM. X-ray diffraction (powder)
Structure type: PbTiO₃. Temperature factors available. Rietveld profile refinement applied
The structure has been assigned a PDF number (calculated powder diffraction data): 01-072-7166
Structure type: PbTiO₃
Recording date: 10/1/2004
ANX formula: ABX₃
Z: 1
Calculated density: 8.08
R value: 0.0531
Pearson code: tP5
Wyckoff code: c b2 a
Structure TIDY: TRANS -x,-y,-z origin 1/2 1/2 .54900
Publication title: Room temperature structure of Pb (Zr_xTi_{1-x}) O₃ around the morphotropic phase boundary region: a Rietveld study
ICSD collection code: 97057
Structure: PbTiO₃
Chemical Name: Lead Zirconium Titanium Oxide (1/0.52/0.48/3)
Second Chemical Formula: Pb (Zr_{0.515}Ti_{0.485}) O₃

ملخص

يستند الهدف الرئيسي لهذا العمل على التخليق ودراسة مقارنة بين الخصائص الهيكلية للمحلولين الصلبين ذوي الصيغة العامة: $Pb_{com}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ و $Pb_{syn}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ (مختصرة: $Pb_{com}ZT$ و $Pb_{syn}ZT$) باستخدام ؛ أكسيد الرصاص المخلق (PbO_{syn}) ، و أكسيد الرصاص التجاري (PbO_{com}) . من أجل هذا ، أنجزنا أولاً تخليق أكسيد الرصاص بواسطة طريقة صول-جال وبعد ذلك ، حضرنا المحلولين الصلبين للمركبين: $Pb_{com}ZT$ و $Pb_{syn}ZT$ ، بطريقة السيراميك . حيث تم تكليسهما عند $800^{\circ}C$ ثم تليدهما عند $1180^{\circ}C$ للحصول على بنية بيروفسكيت الأكثر كثافة. لتقييم وتوصيف مركباتنا النهائية ، تم استخدام تحليلات مختلفة مثل ؛ مسح المجهر الإلكتروني (MEB) وحيود الأشعة السينية (DRX) .

الكلمات المفتاحية: $Pb_{syn}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ، أكسيد الرصاص ، طريقة صول-جال ، طريقة السيراميك ، بنية بيروفسكيت.

Summary

The main objective of this work is based on the synthesis and the comparative study between the structural characteristics of the two solid solutions with general formula: $P_{syn}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ and $P_{com}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ (abbreviated $P_{syn}ZT$ and $P_{com}ZT$) using; a synthesized lead oxide (PbO_{syn}), and a commercial lead oxide (PbO_{com}). For that, firstly we have realized the synthesis of the lead oxide by the Sol-Gel method and after, we have performed the synthesis of the two solid solutions of compositions: $P_{syn}ZT$ and $P_{com}ZT$, by the ceramic method. They were calcined at $800^{\circ}C$ and then sintered at $1180^{\circ}C$; to get a denser perovskite structure. To evaluate and characterize our final compounds, different analyzes were used such as; scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD).

Keywords: $P_{syn}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$, lead oxide, Sol-Gel method, the ceramic method, perovskite structure.

Résumé

L'objectif principal de ce travail repose, sur la synthèse et l'étude comparative entre les caractéristiques structurales des deux solutions solides de formule générale : $P_{syn}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ et $P_{com}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ (abrégée $P_{syn}ZT$ et $P_{com}ZT$) utilisant un oxyde de Plomb synthétisée (PbO_{syn}), et un oxyde de Plomb commerciale (PbO_{com}). Pour cela, premièrement nous avons réalisé la synthèse de l'oxyde de Plomb par la méthode Sol-Gel et après, on a effectué la synthèse des deux solutions solides des composés: $P_{syn}ZT$ et $P_{com}ZT$, par la méthode céramique. Ils ont été calcinés à $800^{\circ}C$ et ensuite, frittés à $1180^{\circ}C$; pour avoir une structure pérovskite la plus dense. Pour évaluer et caractériser nos composés finaux, différentes analyses ont été utilisées telles que; la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX).

mots clés : $P_{syn}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$, oxyde de Plomb, méthode Sol-Gel, méthode céramique, structure pérovskite.