



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Sciences de la Matière
Chimie
Chimie des matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :

MAHBOUB CHOUROUK

ROUAG ROMAÏSSA

Le :2020

Synthèse et caractérisation structurale d'une solution solide de type PZT dopée

Jury :

M^{me}.MALIKA ABBA

M.C.A Université de Biskra

Présidente

M^r.Abdelhek MEKLID

M.C.B Université de Biskra

Rapporteur

*M^{me}*NADIA MADOUÏ

M.C.B Université de Biskra

Examinatrice

Année universitaire : 2019-2020

Remerciement

Mes remerciements vont tout premièrement

À Dieu tout puissant pour la volonté, la santé tft la patience qu'il m'a donné pour Terminer ce mémoire et m'avoir donné la force et la foi d'arriver à ce moment-là.

Je remercie Monsieur «**Abdelhek MEKLID**» qui me fait l'honneur de m'encadrer et aussi mes sincères remerciements aux membres jury

et tous les enseignants du département Sciences de la Matière durant mes années des études.

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

Enfin, dans ces dernières lignes je tiens à remercier mes parents, ma famille pour les conseils et les encouragements qu'ils m'ont toujours prodigués ainsi que pour leur soutien tant moral que financier. Sans eux, je ne serais pas où j'en suis et ce que je suis.

Merci.



Dédicace

*Je souhaite remercier ici tout particulièrement mes parents **Tayeb ET Nadjet** pour leur amour, leur patience, mes surtout pour tout les sacrifices consenties pour Mon Bonheur ET ma réussites professionnelles.*

*A Mon Mari **Mustapha** pour ses encouragements.*

*A mes tendres soeurs **Zahra ET Salsabil**.*

*A mes frères **larbi ET Anes**.*

A toutes mes Amies.

*Enfin, à ma très grande famille aussi bien **mahboub** que **dekhil**.*

*Sans oublier ma douce nièce **tasnim**.*

Chourouk



Dédicace

Je dédie ce modeste travail accompagné d'un profond amour:

A la source d'amour, ma mère Khadija « Tu m'a donné la vie, la tendresse et le courage pour réussir.

Tous ce que je peux t'offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je te porte.

En témoignage, je t'offre cette réussite pour te remercier pour tes sacrifices et pour l'affection dont tu m'as toujours entourée ».

A la source de force, mon père Ali « L'homme qui est sacrifié pour mon bonheur et ma réussite pendant mes études. Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, qu'Allah te préserve et te procure santé et longue vie ».

A la source de joie et bonheur ;

Mon adorable sœur Faiza Et mon fidèle amie Ilhem qui ont toujours été à mes cotés et m'encouragées

Mes grandes frères, Karim, Naser et ses femmes Lamia et Marwa sans oublier mon petit frère Mustapha

Mes chers petites amoureux ; Mira, Ranim, Anas, Seradj et Ishak

A tous ceux qui me sont chers ...

Romaïssa

Sommaire

Sommaire	I
Liste des Figures	IV
Liste des tableaux	VI
Introduction générale	1
Bibliographies	3

Chapitre I : Généralités

I. Généralités sur les céramique PZT	4
I.1. Introduction	4
I.2. Les différents types de céramiques	4
I.2.1. Les céramiques traditionnelles	4
I.2.2. Les céramiques techniques	5
I. 3. Propriétés des céramiques	5
I.3.1. Propriétés Générales	5
I.3.1.1 Liaison chimique	5
I.3.1.2 Microstructure	6
I.3.2. Propriétés physiques des céramiques	7
I.3.2.1. La diélectricité	7
I.3.2.2. La piézoélectricité	7
I.3.2.3. La pyroélectricité	10
I.3.2.4. Ferroélectricité	11
I.4. Les céramiques de structure pérovskites	11
I.4.1. Introduction	11
I.4.2. Description de la structure pérovskite ABO_3 (PZT)	11
I.4.2.1. Les pérovskites simples	14
I.4.2.2. Les pérovskites complexes	14
I.4.3. Conditions de stabilité	14
I.4.3.1. Condition d'électroneutralité	14
I.4.3.2. Condition stœchiométrique	15
I.4.3.2. Condition géométrique	15
I.5. La classification des céramiques piézoélectriques	16
I.5.1. Titanate de Baryum $BaTiO_3$	16

Titanate de Plomb $PbTiO_3$	16
I.5.3. Zirconate de Plomb $PbZrO_3$	16
I.5.4. Zirconate – Titanate de Plomb PZT	17
I.6. Diagramme des phases de la solution solide PZT	17
I.7. Réaction chimique de formation PZT	19
I.8. Effet du dopage dans les céramiques de PZT	20
I.8.1. Dopants de valence égale à celle de l'ion substitué (dopants isovalents)	20
I.8.2. Dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué (dopants accepteurs)	21
I.8.3. Dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué (dopants donneurs)	21
I.9. Quelques applications des matériaux piézoélectriques	23
Bibliographies	26

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1. Introduction	29
II.2. Méthode céramique	29
II.3. Procédure expérimentale	31
II.3.1. Produits de départ	31
II.3.1.1. Les oxydes de bases	31
II.3.1.2 Les dopants	32
II.3.2. Mode de préparation des échantillons	35
II.3.2.1. Pesée et agitation	35
II.3.2.2. Etuvage	36
II.3.2.3. Broyage	37
II.3.2.4. Calcination	37
II.3.2.5. Rebroyage	38
II.3.2.6. La mise en forme	38
II.3.2.7. Frittage	39
II.4. Analyses de la morphologie et la microstructure	41
II.4.1. La densité des céramiques (d)	41
II.4.2. Mesure de la porosité	42
II.4.3. Technique de diffraction des rayons X sur poudres	43
II.4.4. Spectroscopie infrarouge (IR)	45

Bibliographies	47
Chapitre III: Etude structurale et morphologique de la solution solide	
<i>PBZT-FZS</i>	
III.1. Introduction	50
III.2. Synthèse	50
III.3. Etude des critères de stabilité de la structure pérovskite	51
III.3.1. Condition d'électroneutralité	52
III.3.2. Condition Stœchiométrique	52
III.3.3. Condition géométrique	53
III.4. Résultats et discussions	54
III.4.1. Etude morphologique des céramiques PBZT-FZS	54
III.4.1.1. La densité	54
III.4.1.2. La porosité	57
III.4.2. Caractérisation structurale des céramiques PBZT-FZS	58
III.4.2.1. Analyse par diffraction des rayons X	58
III.4.2.2. Analyse des phases par spectrométrie infrarouge (IR)	66
Bibliographies	68

Liste des Figures

Figure (I-1) :	Exemple des céramiques traditionnelles	4
Figure (I-2) :	Illustration des différents types de liaisons, ainsi la zone des liaisons concernant les céramiques et les verres	5
Figure (I-3) :	Microstructure typique d'une surface céramique	7
Figure (I-4) :	Effet piézoélectrique directe	8
Figure (I-5) :	Effet piézoélectrique inverse	8
Figure (I-6) :	Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité	9
Figure (I-7) :	Organisation des 32 classes cristallines.	10
Figure (I-8) :	Quelques éléments occupent les sites A et B	12
Figure (I-9) :	Structure de la maille pérovskite cubique	12
Figure (I-10) :	Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.	13
Figure (I-11) :	Diagramme de phase du $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$, la région grise est la phase morphotropique	18
Figure (I-12) :	Les déformations possibles de la structure PZT	18
Figure (I-13) :	Diagramme de phase dans le système $PbO : TiO_2 - PbO : ZrO_2$ en fonction de la température	19
Figure (I-14) :	Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs	22
Figure (I-15) :	Effets piézoélectriques, directs et inverses.	23
Figure (I-16) :	Brique piézoélectrique	24
Figure (I-17) :	Produire de l'énergie en marchant	24
Figure (II-1) :	Les oxydes de bases	31
Figure (II-2) :	Les dopants du site A et site B	33
Figure (II-3) :	Les principales étapes de préparation des céramiques de PZT	35
Figure (II-4) :	pesée et agitation	36
Figure (II-5) :	Etuve	37
Figure (II-6) :	Un mortier en verre	37
Figure (II-7) :	Cycle thermique de calcination	38
Figure (II-8) :	Rebroyage après la calcination	38
Figure (II-9) :	La presse et le moule utilisée pour la préparation des pastilles	39
Figure (II-10) :	Dispositif de frittage	40

Figure (II-11) :	Schéma des cycles de frittage	40
Figure (II-12) :	Les étapes de frittage	41
Figure (II-13) :	Pied à coulisse électronique	42
Figure (II-14) :	Principe de la loi de Bragg	44
Figure (II-15) :	Principe du diffractomètre à poudre	44
Figure (II-16) :	Diffractomètre MiniFlex 600 type Rigaku	45
Figure (II-17) :	Schéma de principe du spectrophotomètre FTIR et Spectromètre infrarouge FTIR utilisé	47
Figure (III-1) :	Evolution de la densité en fonction de la température de frittage	56
Figure (III-2) :	Evolution de la densité en fonction du taux de Zirconium (Zr)	57
Figure (III-3) :	variation de la porosité en fonction de la température de frittage	58
Figure (III-4) :	Evolution de la porosité en fonction de la concentration de Zirconium (Zr)	59
Figure (III-5) :	Spectres typiques de DRX des phases: a) Rhomboédrique (R) ;b) Tétraogonale (T)	60
Figure (III-6) :	Les spectres typiques de DRX des phases Tétraogonale +Rhombohédrique (T+R)	60
Figure (III-7-a) :	Diffractogramme de PBZT-FZS (2/49/49) frittés à 1200 °C	62
Figure (III-7-b) :	Diffractogramme de PBZT-FZS (2/50/48) frittés à 1200 °C	62
Figure (III-7-c) :	Diffractogramme de PBZT-FZS (2/51/47) frittés à 1200 °C	63
Figure (III-7-d) :	Diffractogramme de PBZT-FZS (2/52/46) frittés à 1200 °C	63
Figure (III-8) :	Diffractogrammes des céramiques PBZT-FZS frittées à 1200 °C	64
Figure (III-9) :	Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en Fonction du taux de Zirconium pour tous les échantillons frittés à 1200°C	67
Figure (III-10-a):	Spectre d'absorption IR de la composition $Pb_{0.95}Bi_{0.05}[Zr_{0.50}Ti_{0.48}(Fe_{1/5}Zn_{1/5}Sb_{3/5})_{0,02}]O_3$ avant calcination	68
Figure (III-10-b):	Spectre d'absorption IR de la composition $Pb_{0.95}Bi_{0.05}[Zr_{0.50}Ti_{0.48}(Fe_{1/5}Zn_{1/5}Sb_{3/5})_{0,02}]O_3$ frittée à 1200 °C	68

Liste des tableaux

Tableau (I-1):	Propriétés des céramiques en fonction de liaison iono-covalente	15
Tableau (I-2):	Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance	32
Tableau (II-1):	Les principales caractéristiques cristallographiques de monoxyde de plomb PbO	32
Tableau (II-2):	Caractéristiques des produits de départ	34
Tableau (III-1):	Différentes compositions préparées pour notre étude	52
Tableau (III-2):	Rayons ioniques et pourcentage des éléments composant les Matrices Préparés	52
Tableau (III-3):	Les conditions d'électroneutralité	53
Tableau (III-4):	La condition stœchiométrique	54
Tableau (III-5):	La condition géométrique	54
Tableau (III-6):	Les masses nécessaires des oxydes pour les différentes compositions	55
Tableau (III-7):	Région de coexistence des phases Tétraгонаle –rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant	61
Tableau (III-8):	Nature des phases cristallographiques de tous les échantillons fritté à 1200°C	64
Tableau (III-9):	le pourcentage de la phase pyrochlore dans les diffractogramme des céramiques PBZT-FZS	65

Introduction GENERALE

Introduction Générale

Depuis un demi-siècle, une activité de recherche importante a été dédiée aux matériaux à structure de type pérovskite ABO_3 présentant des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, en vue d'applications dans les dispositifs électromécaniques ou ultrasonores. Dans ce domaine, la majorité des travaux concerne des pérovskites à base de plomb. A titre d'exemple, parmi les composés ferroélectriques, les solutions solides $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT) constituent les matériaux de référence en ce qui concerne les propriétés piézoélectriques.

Les familles de titanate zirconate de plomb ont fait l'objet de très nombreuses études, thèses et publications en raison de leurs intéressantes propriétés piézoélectriques, diélectriques,... Ces diverses propriétés sont à l'origine de multiples applications performantes de ces matériaux à l'état massif, sous forme de couches minces ou sous forme des fibres monocristallines dans des domaines aussi variés que l'électronique (condensateurs) [1].

Il est possible de moduler ces propriétés et d'obtenir des caractéristiques spécifiques pour des applications précises en réalisant des substitutions cationiques dans le réseau cristallin de la pérovskite PZT [2].

Ces composés sont de loin les plus étudiés. Deux raisons peuvent expliquer cet état de fait : la première réside dans la simplicité de cette structure et la seconde dans la grande flexibilité des substitutions ioniques envisageables. Il est ainsi possible de modifier aisément les propriétés physiques de ces composés, par des substitutions appropriées : une substitution sur le site A ($AA'BO_3$) ; une substitution sur le site B ($ABB'O_3$) ou bien une substitution couplée sur les deux sites $AA'BB'O_3$ [3,4]. En fin, le contrôle de la granulométrie des matériaux synthétisés, car les propriétés des céramiques sont granulo-dépendantes [5,6].

Les caractéristiques de ces matériaux dépend de leur microstructure qui, elle-même, est entièrement déterminée par la composition chimique et par le procédé d'élaboration [7]. Les propriétés du titanate zirconate de plomb sont très sensibles au dopage sur le site A ou site B, de leur structure pérovskite ABO_3 . Le rôle des dopants est généralement l'amélioration des propriétés de ces matériaux en vue de leurs adaptations à des applications bien spécifiques [8,9].

De nombreux travaux effectués ces dernières années sur les céramiques piézoélectriques PZT attestent de l'importance de ces matériaux au voisinage de la frontière morphotropique de phase (FMP, où coexistent les deux phases et exhibent les

valeurs les plus élevées de la constante diélectrique et du facteur de couplage. Cette frontière sépare les deux phases ferroélectriques, l'une tétragonale et l'autre rhomboédrique. Des études ont montré que les dopants conduisent au déplacement de cette frontière. En fait, un changement quelconque par dopage au moyen d'oxydes métalliques ou par substitution des éléments, déplace la frontière morphotropique vers la droite ou vers la gauche. Cependant la zone de coexistence des deux phases ferroélectriques est sensible aux additifs[10].

L'objectif de cette étude est de synthétiser une nouvelle céramique piézoélectrique : en déterminant la zone de coexistence des deux phases ferroélectriques par la méthode d'analyse de diffraction des rayons X (méthode d'addition géométrique).

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

Le chapitre I nous donnera quelques généralités sur les céramiques piézoélectriques et leurs propriétés structurales et physiques, particulièrement les céramiques piézoélectriques de type PZT.

Le deuxième chapitre est un exposé des étapes de préparation des échantillons en céramiques PBZT-FZS par voie solide, ainsi une présentation des méthodes de caractérisations morphologiques : microscope à balayage (**MEB**), analyse structurale par diffraction des rayons X (**DRX**), la spectrométrie infra rouge (**IR**) et les différentes techniques expérimentales pour les caractérisations physiques.

Le troisième chapitre s'intéressera à l'étude de l'évolution de la phase structurale dans le système $Pb_{1-y}Bi_y [Zr_xTi_{0.98-x} (Fe_{1/5}, Zn_{1/5}, Sb_{3/5})_{0.02}] O_3$, tel que $x = 0.49$, $x = 0.50$, $x = 0.51$ et $x = 0.52$. Dans ce chapitre, nous décrivons d'abord la phase Tétragonale, Rhomboédrique et la frontière morphotropique de phase (FMP) dans les solutions solides PZT ensuite nous essayerons de déterminer la phase cristallographique de notre échantillon par la méthode d'addition géométrique. L'intérêt récemment suscité par ce type de matériaux nous a conduits à envisager l'étude des propriétés physiques de ces matériaux telles que la densité, la porosité et les paramètres de maille.

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

Références bibliographiques

- [1] **Karima. Bounab**, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT, Thèse de doctorat. Univ. biskra .Algérie, 2015.
- [2] **Abdelhek.Meklid**. Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type ZirconateTitanate de plomb (PZT).(Thèse Doctorat). Université Mohamed Khider-Biskra, 2018.
- [3] **X. P. Jiang, J. W. Fang, H. R. Zeng, B. J. Chu, G. R. Li, D. R. Chen, Q. R. Yin**, Elsevier, Materials Letters 44,219-222, 2000.
- [4] **A.Boutarfaia , S. E.Bouaoud** , Ceram. Int.22,p281-286, 1996.
- [5] **C. Palmonari, G. Timellini**, Special ceramics, Ceramica (Florence), 39(1) 2-14,1986.
- [6] **J.M. Haussonne**, Céramiques pour composants électroniques, Techniques de l'ingénieur E1820,1996.
- [7] **Kribaa Oum keltoum**. Etude des caractéristiques microstructurales et électriques de la solution solide $Pb_{1-x-y}Sm_xNd_y [(Zr_{0.55}, Ti_{0.45})_{1-z} z(Y_{2/3}, Mo_{1/3})_{1/2}, z(Y_{2/3}, Ni_{1/3})_{1/2}] O_3$ Dans le système quaternaire. (Thèse De Doctorat).Université Mohamed Khider Biskra, 2015.
- [8] **C. Huber**, Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences, thèse, Université Bordeaux I, 2003.
- [9] **R. Bouregba, G. Poullain, B. Vilquin, H. Murray**, Orientation control of textured PZT thin films sputtered on silicon substrate with TiO_x seeding, Materials research bulletin, 35(9). 1381-1390, 2000.
- [10] **Malika, Abba**. Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-ectriques des céramiques de type PZT : $Pb_{1-y} La_y [Zr_x Ti_z (Mo_{1/3} In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4} O_3$. (Thèse de Doctorat). Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.

CHAPITRE 1 :
GENERALITES sur les
CERAMIQUE PZT

I. Généralités sur les céramique PZT

I.1. Introduction

Le terme céramique échelonné souvent des objets rustiques comme les argiles, les briques et les tuiles mais le terme de céramique signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir des poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage) [1,2].

Les céramiques selon l'Académie des sciences des Etats-Unis sont donc des matériaux non métallique et non organique obtenue par cuisson, frittage ou calcination des composés au moins de deux éléments et souvent d'avantage [3].

Pour la British Céramique Society (1979), les céramiques sont des matériaux ni métalliques ni organiques et qui font appel à des traitements thermiques pour l'élaborer [3].

I.2. Les différents types de céramiques

On distingue deux types des céramiques

I.2. 1. Les céramiques traditionnelles

Les céramiques traditionnelles sont obtenues par une mise en forme à l'état plastique auquel on additionne de l'eau, puis il est soumis à une cuisson.

Exemples : Briques, Carreaux, ...etc.



Figure (I-1): Exemple des céramiques traditionnelles

I.2.2. Les céramiques techniques

Les céramiques techniques regroupent les matériaux développés récemment dans les laboratoires de recherche en raison de leurs propriétés chimiques ou physiques exceptionnelles. Elles sont obtenues le plus souvent par frittage dans des fours spéciaux, qui provoque la cohésion de granulés de poudre avec un aggloméré préparé à froid) ou par électrofusion (les oxydes sont coulés directement dans un moule) [4].

I. 3. Propriétés des céramiques

Les propriétés des céramiques dépendent de la structure du matériau (nature des atomes et de type de liaison) et de la méthode de leur fabrication.

I.3.1 Propriétés Générales

I.3.1.1 Liaison chimique

Ces liaisons assurent la cohésion du matériau et jouent un rôle principal dans la détermination des certaines propriétés physiques et dans la classification des céramiques [5]. La cohésion entre les éléments constituant ces céramiques est assurée par des liaisons fortes, covalentes et/ou ioniques [6,7], forment ainsi des composés hétéropolaires (réseaux d'anions et de cations).

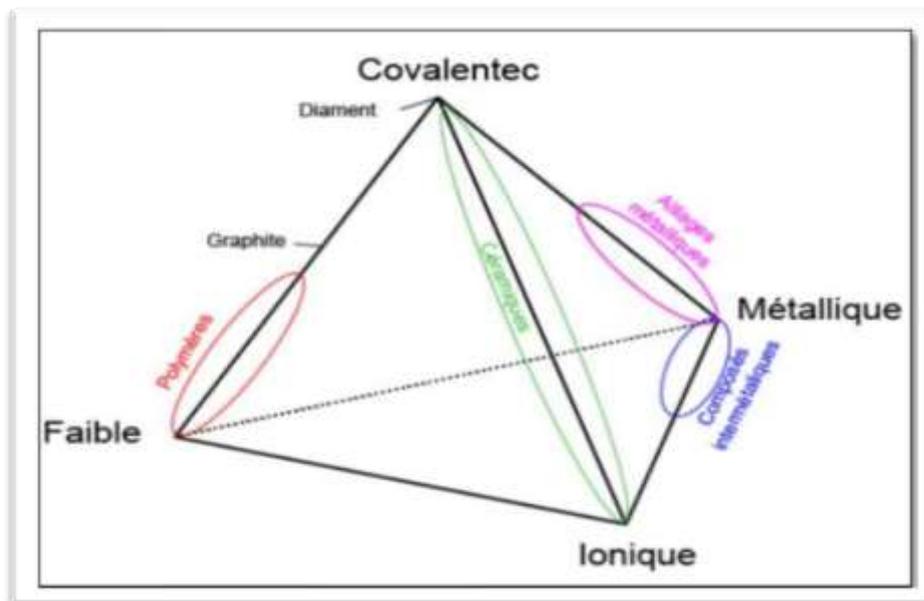


Figure (I-2) : Illustration des différents types de liaisons, ainsi la zone des liaisons

concernant les céramiques et les verres[8].

Les propriétés générales qui découlent de ces liaisons sont :

- ✚ Les liaisons ioniques et covalentes impliquent une bande de valence remplie et une bande de conduction entièrement vide. Ceci permet d'expliquer la mauvaise conductivité de l'électricité et de la chaleur par les céramiques. Donc on les utilise comme diélectriques et comme isolants thermiques.
- ✚ Les liaisons ioniques et covalentes sont des liaisons particulièrement stables et, ce qui rend les températures de fusion des céramiques très élevées. Donc on les utilise largement comme matériaux réfractaires [8].

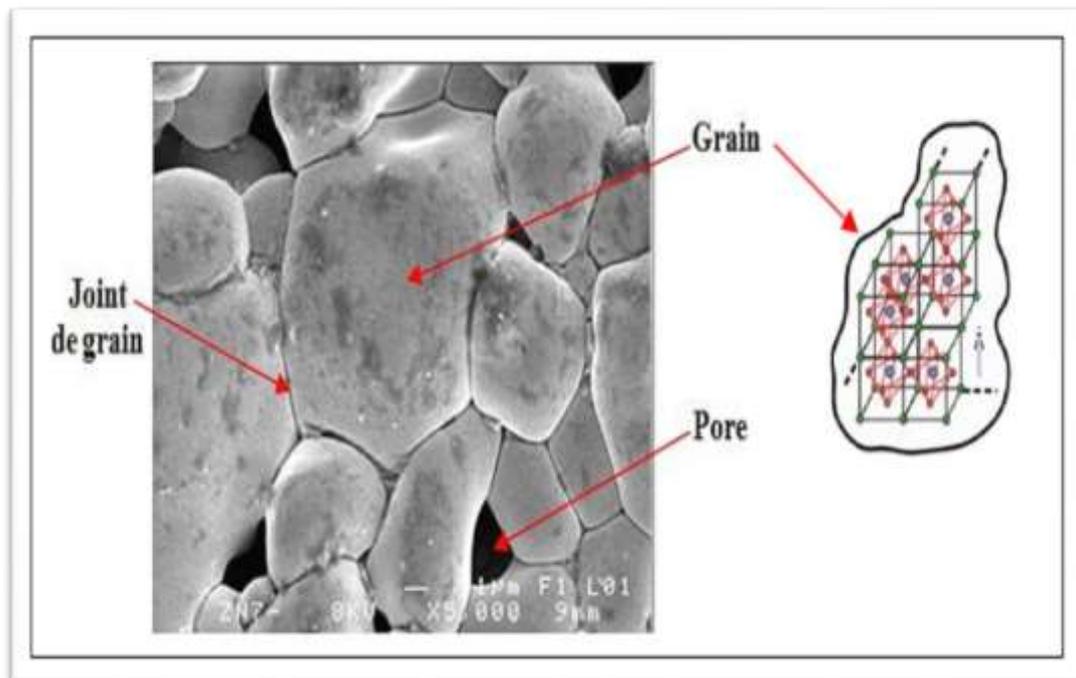
Le schéma ci-dessous présente le développement de quelques propriétés des céramiques qui dépendent de la liaison forte de type iono-covalente, comme le montre tableau (I-1). [9,10].

Tableau (I-1) : Propriétés des céramiques en fonction de liaison iono-covalente.

<u>Covalente et\ou ioniques fortes</u>	
• Dureté ↗	• Transition fragile ductile ↗
• Fragilité ↗	(à HT)
• M. Young ↗	• Fluage HT
• T fusion ↗	• Dilatation Thermique(α) ↘
• Isolant elect. ↗	• Résistance corrosion ↗
• Isolant ther. ↗	oxydation

I.3.1.2. Microstructure

On définit la microstructure d'un matériau par la distribution et l'arrangement des phases comportant un grand nombre de microstructure bien ordonnées (grains) qui sont reliés entre eux par des zones moins ordonnées (joint de grains) (figure I-3). Ainsi, il existe toujours une proportion plus ou moins importante de porosité, ce dernier qui est une discontinuité dans les matériaux, est responsable en parti de leur fragilité [8].



Figure(I-3) : Microstructure typique d'une surface céramique [11].

I.3.2. Propriétés physiques des céramiques

I. 3.2.1 La diélectricité

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

Malgré l'impossibilité des milieux diélectriques à conduire le courant, ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques. En effet, et sous l'effet d'un champ électrique extérieur, il se produit un très faible déplacement des charges négatives et positives. Les électrons présents dans un milieu diélectriques ne peuvent pas, par définition, se déplacer sur des grandes distances. Ils peuvent par contre présenter des mouvements d'amplitude très petite à l'échelle macroscopique, mais qui peuvent être à l'origine de nombreux phénomènes. Ces mouvements sont souvent des mouvements d'oscillation autour du noyau : le nuage électronique peut être déformé et ainsi créer un dipôle électrostatique. Il en va de même pour le déplacement global des atomes au sein du matériau (ils créent également des dipôles) [12].

I.3.2.2. La piézoélectricité

On appelle piézoélectricité la propriété que possèdent certains matériaux (cristaux, céramiques ou polymères) à pouvoir transformer une énergie mécanique en une énergie électrique, c'est l'effet piézoélectrique direct (Figure I-4). Une polarisation électrique est alors

induite par une déformation mécanique (contrainte mécanique). Cette polarisation est proportionnelle à la déformation et change de signe avec elle. Il existe un effet réciproque encore appelé effet piézoélectrique inverse (Figure I-5). Dans ce cas, l'application d'un champ électrique externe provoquera une déformation mécanique du matériau. Ce sont les frères Curie qui ont observé et expliqué l'effet direct en 1880. Lippmann a ensuite déterminé théoriquement l'effet inverse (qui a finalement été confirmé expérimentalement par les frères Curie [13]). Les effets piézoélectriques direct et inverse sont schématisés ci-dessous.

Effet piézoélectrique direct

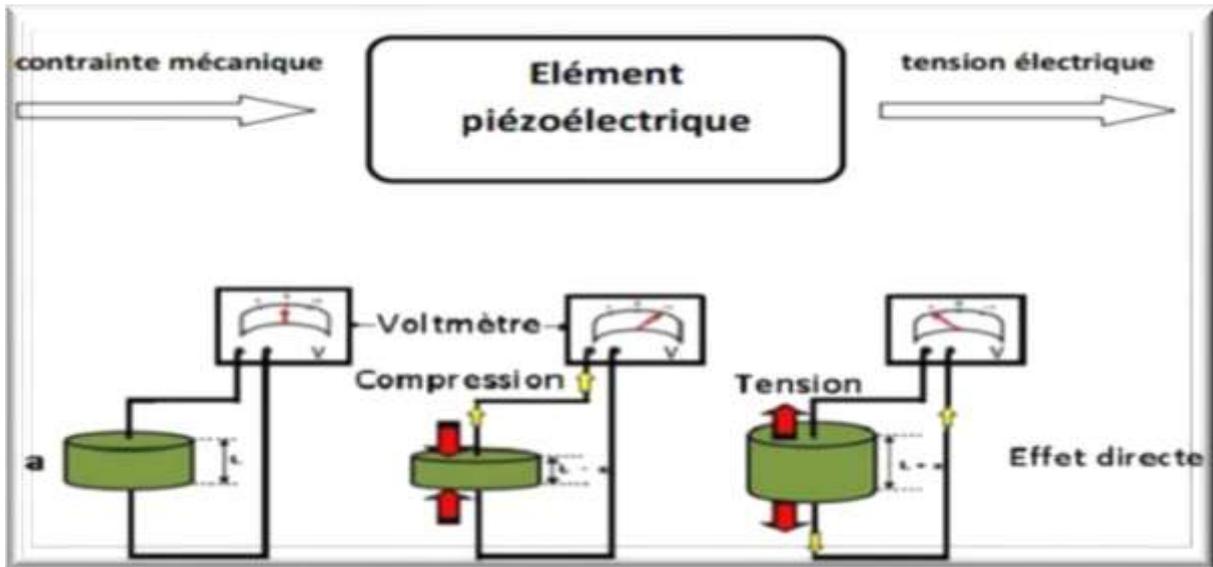


Figure (I-4) : Effet piézoélectrique directe

Effet piézoélectrique inverse

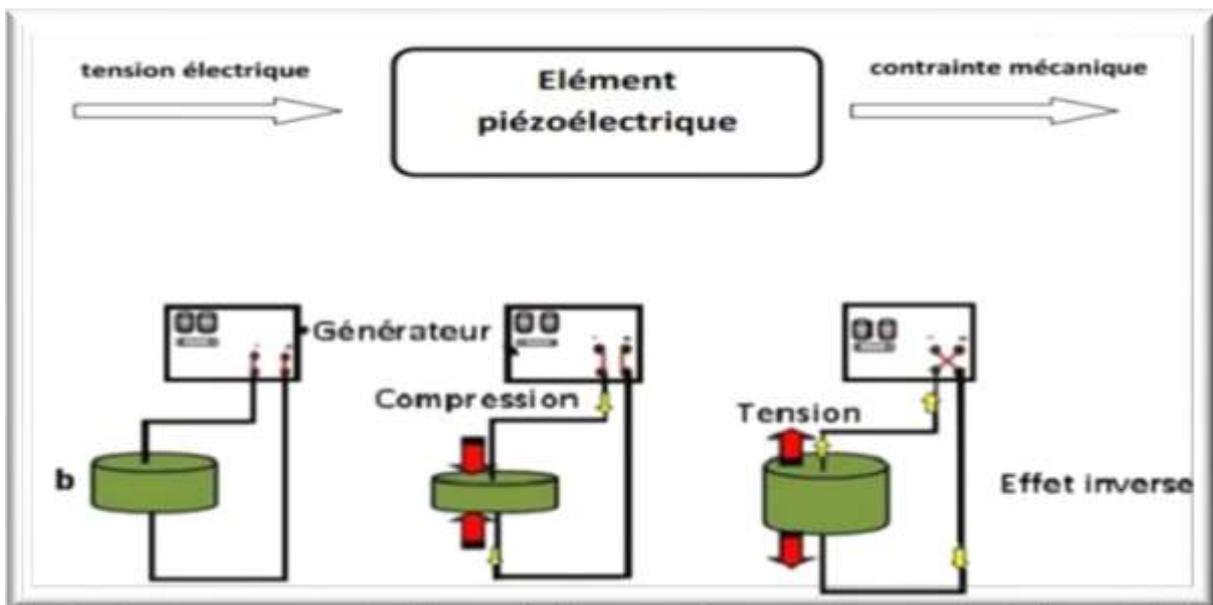
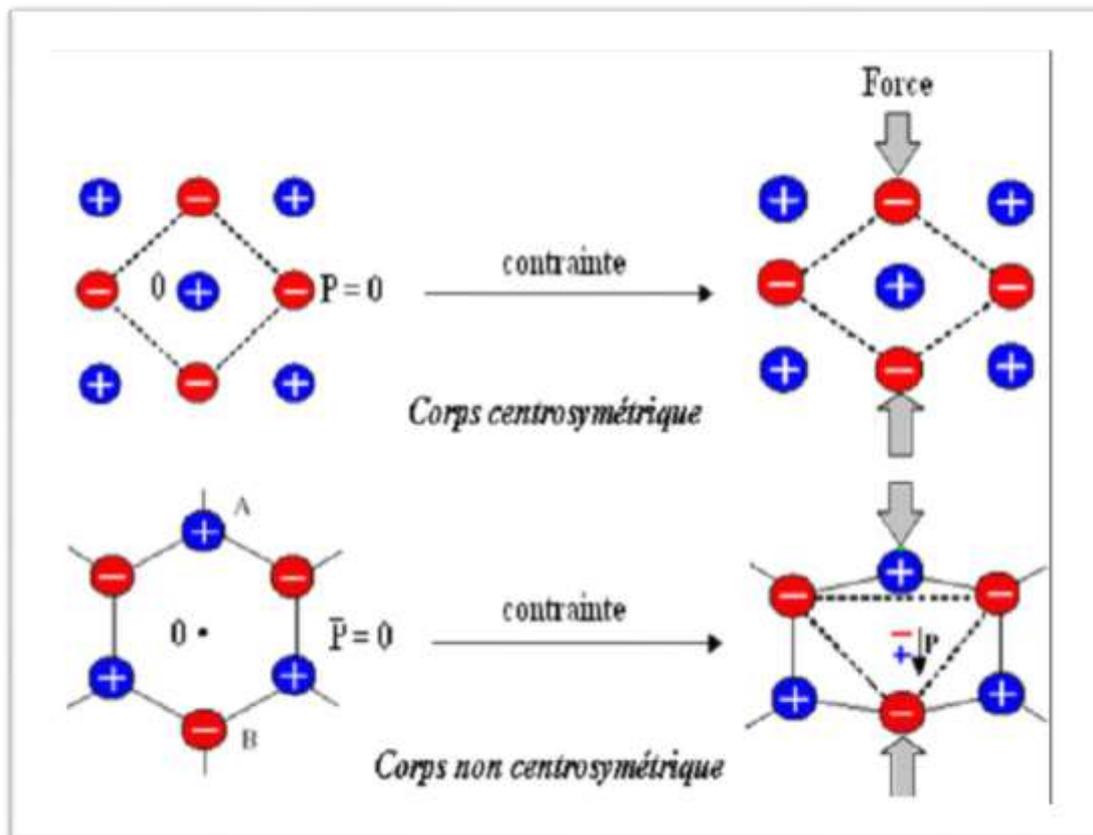


Figure (I-5) : Effet piézoélectrique inverse [14].

- Symétrie et piézoélectricité

Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale pour l'existence ou non de la piézoélectricité. Tous corps présentant un centre de symétrie ne peut pas être piézoélectrique alors que les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent l'être figure (I-6).



Figure(I-6) : Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité

Sur les 32 classes cristallines, 21 sont dépourvues de centre de symétrie. Parmi celles ci 20 sont piézoélectriques (figure I-7) [15].



Figure (I-7) : Organisation des 32 classes cristallines.

I.3.2.3. La pyroélectricité

L'effet pyroélectrique a été découvert la première fois dans la tourmaline par Théophraste et ainsi appelé par Brewster en **1824 [8]**.

Dix des 20 classes cristallines piézoélectriques possèdent une polarisation spontanée (ou moment dipolaire permanent) [16]. en l'absence d'un champ électrique ou d'une contrainte extérieure. Les cristaux appartenant à ces 10 classes sont dits pyroélectriques en raison de la variation de leur polarisation en fonction de la température. L'amplitude du moment dipolaire étant en fonction de la température, on peut observer la variation de la polarisation spontanée de

ces cristaux en mesurant les charges écoulées dans un circuit fermé extérieur lorsqu'on fait varier la température. Ce sont des cristaux pyroélectriques [17].

I.3.2.4. Ferroélectricité

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

Un matériau ferroélectrique possède un moment diélectrique permanent. C'est-à-dire que, même en l'absence du champ électrique appliqué, le centre de gravité des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives et conduit à l'existence d'un moment dipolaire permanent implique en particulier que le cristal ne possède pas de centre de symétrie [18].

I.4. Les céramiques de structure pérovskites

I.4.1. Introduction

L'étude du comportement ferroélectrique des matériaux a réellement débuté dans les années 1940 mais certains de ces matériaux étaient déjà connus quelques décades auparavant: le sel de Rochelle en 1921 et le phosphate de potassium en 1935 sont deux exemples qui ont été très étudiés.

Aujourd'hui les matériaux piézoélectriques et ferroélectriques classiques ou relaxeurs sont toujours très étudiés, particulièrement sous la structure pérovskite, comme les composés de type BZT ($\text{BaTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$) et les titano-zirconates de plomb PZT ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) qui sont principalement utilisés comme générateurs d'impulsion, transducteurs ultrasonores, condensateurs,... etc.

Les zircono-titanates de plomb de structure pérovskite $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ dites PZT, ont été élaborés dès 1952 par le groupe de chercheurs Y. Takagi, G. Shirane et E. Sawaguchi à l'université de technologie Tokyo- Japan, mais leurs excellentes propriétés piézoélectriques et coefficient de couplage électromécaniques ont été mise en évidence par **Jaffe, Roth** et **Manzello**.

I.4.2. Description de la structure pérovskite ABO_3 (PZT)

Les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d'un minéral naturel: le titanate de calcium (CaTiO_3) identifié par le minéralogiste russe L.

A.Perovski. On désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 [19]. La maille prototype contient une seule molécule ABO_3 avec:

- ❖ A, un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K,) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égal à 12).
- ❖ B, un cation de rayon ionique plus faible (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égale à 6).
- ❖ O est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B).

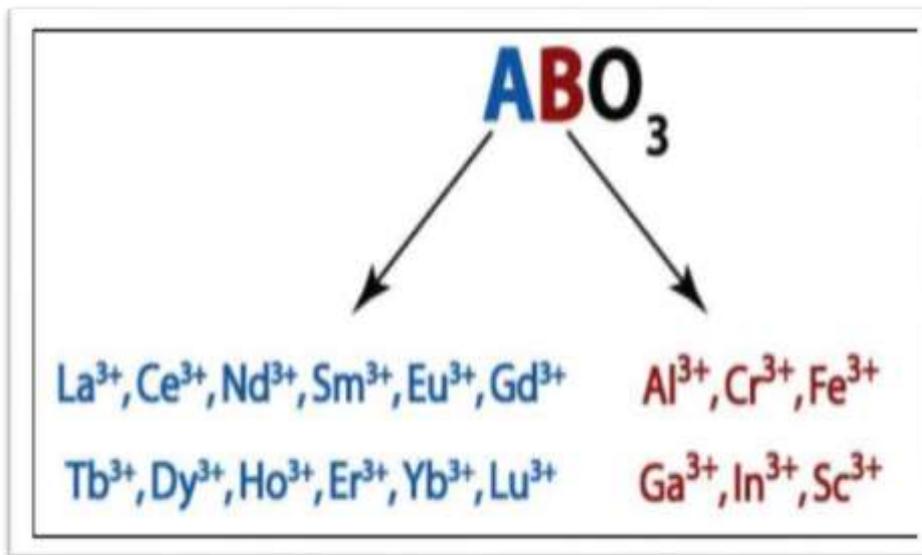


Figure (I-8) : Quelques élément occupes les sites A et B

Dans le cas du PZT , le cation A est Pb^{2+} , le cation B est soit un ion Zr^{4+} soit un ion Ti^{4+} . La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple dans le groupe d'espace $Pm3m^4$ où:

- ❖ les atomes A occupent les sommets des cubes,
- ❖ les atomes B occupent les centres des cubes,
- ❖ les atomes d'oxygène O occupent les faces des cubes.

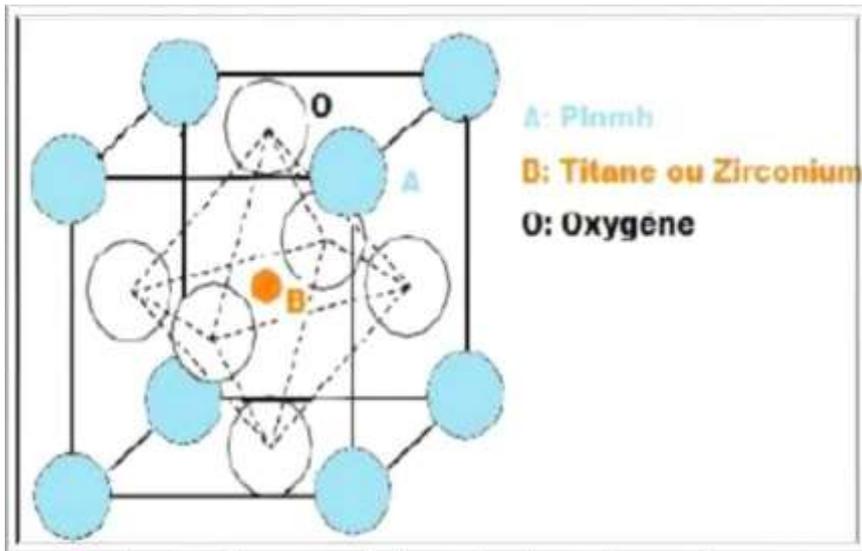


Figure (I-9) : Structure de la maille pérovskite cubique

La figure (I-9) est une représentation de la maille pérovskite cubique avec le plomb à l'origine. Dans ce système, l'ion B se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygènes BO_6 . Ces derniers sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6 (figure I-10). [11, 20].

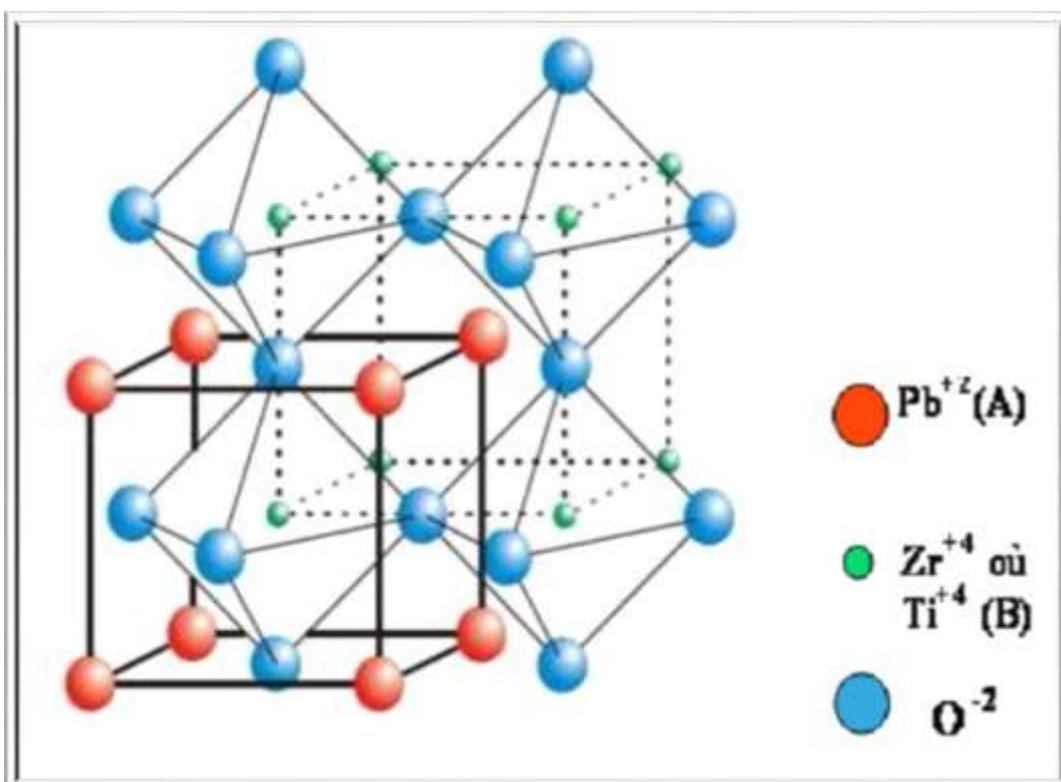


Figure (I-10) : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.

On distingue généralement deux types de structures pérovskites suivant l'occupation des sites A et B:

I.4.2.1. Les pérovskites simples

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

I.4.2.2. Les pérovskites complexes

Contrairement aux pérovskites simples, les pérovskites complexes doivent avoir le site A et / ou B occupés par au moins deux atomes différents. La distribution des cations peut être soit aléatoire, soit partiellement ou totalement ordonnée. Selon leur caractère ordonné ou désordonné, ces composés se comportent comme des ferroélectriques classiques, des ferroélectriques à caractère relaxeur ou des relaxeurs [20].

I.4.3. Conditions de stabilité

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

I.4.3.1. Condition d'électroneutralité

$$\sum_{i=1}^k X_{Ai} Z_{Ai} + \sum_{j=1}^l X_{Bj} Z_{Bj} = + 6$$

Où :

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

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

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

Z_{Bj} : nombre de valence du cation B_j

I.4.3.2. Condition stœchiométrique

$$\sum_{i=1}^n X_{Ai} = 1 \quad , \quad 0 \leq X_{Ai} \leq 1$$

$$\sum_{j=1}^m X_{Bj} = 1 \quad , \quad 0 \leq X_{Bj} \leq 1$$

I.4.3.3. Condition géométrique

Goldschmidt [21] a défini un critère géométrique, appelé facteur de tolérance t ou de Goldschmidt, qui tient compte de la distance entre les ions pour définir les différentes structures dérivées de la structure pérovskite, suivant l'équation :

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2} \times (R_B + R_O)} \quad \text{ou} \quad t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} \times d_{B-O}}$$

R_A , R_B , R_O sont les rayons ioniques des atomes A, B, O respectivement d_{A-O} , d_{B-O} sont les distances cation- oxygène.

D'après ce critère, l'empilement de la structure pérovskite est parfait (cubique) si t égale 1, les distorsions de la phase pérovskite sont remarquables si le facteur de tolérance est situé entre les deux valeurs 0,75 et 1 **J. B. phillip and al.[22]** ont résumés l'évolution des structure cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance comme suit:

Tableau (I-2): Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.

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

Mais d'autres auteurs limitent la distorsion de la pérovskite selon le facteur de tolérance et l'expérience par :

- ❖ $t \geq 1$ une pérovskite ferroélectrique

- ❖ $t \leq 1$ une pérovskite antiferroélectrique
- ❖ $t = 1$ une pérovskite idéale

I.5. La classification des céramiques piézoélectriques

I.5.1. Titanate de Baryum BaTiO_3

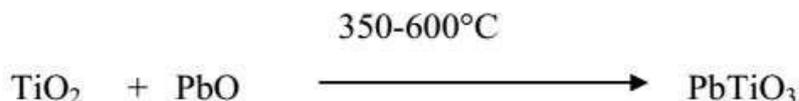
Le Titanate de Baryum est le plus étudié des composés ferroélectriques. BaTiO_3 est un composé chimiquement et mécaniquement très stable qui possède des propriétés ferroélectriques dans un domaine de températures incluant la température ambiante. BaTiO_3 fait partie de la famille des pérovskites ABO_3 , il possède des propriétés piézoélectriques. Il est largement utilisé dans les condensateurs à cause de son constant diélectrique élevé (supérieur à 1000). Sa température de Curie est de 393°C , il est préparé par chauffage à haute température.



Sa classe de symétrie à température ambiante est de 4mm .

I.5.2. Titanate de Plomb PbTiO_3

Le titanate de Plomb est obtenu selon la réaction :



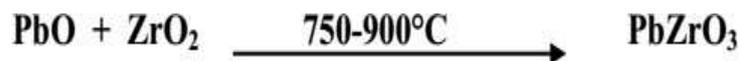
La réaction est accompagnée d'un faible dégagement de la chaleur. PbTiO_3 Possède une température de Curie située à 490°C , il est ferroélectrique comme le BaTiO_3 .

Au-dessus de la température de Curie il est paraélectrique et de symétrie cubique avec le paramètre de maille : $a = 3.96 \text{ \AA}$ à $T = 535^\circ\text{C}$, alors qu'il est ferroélectrique à une température inférieure à la température de Curie et possède une symétrie quadratique et les paramètres de maille sont:

$$a = 3.894 \text{ \AA}, c = 4.14 \text{ \AA} \text{ et } c/a = 1.132$$

I.5.3. Zirconate de Plomb PbZrO_3

Le Zirconate de Plomb est obtenu selon la réaction :



Le Zirconate de Plomb subit une transformation allotropique à 230°C qui sépare le domaine de stabilité de la variété antiferroélectrique et la variété ferroélectrique, donc cette température est définie comme la température de Curie.

La variété antiferroélectrique est orthorhombique alors que la variété paraélectrique est cubique.

Les paramètres de maille de la variété orthorhombique sont :

$$a = 5.87 \text{ \AA}, b = 11.74 \text{ \AA}, c = 8.10 \text{ \AA}$$

I.5.4. Zirconate – Titanate de Plomb PZT

Les Zircono-Titanates de Plomb (PZT) sont préparés à partir d'un mélange binaire de PbTiO_3 (ferroélectrique) et de PbZrO_3 (antiferroélectrique). Il faut savoir que ce mélange est miscible en toutes proportions. Les caractéristiques piézoélectriques et diélectriques des solutions solides $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ sont nettement supérieures à celles des composés initiaux. Les propriétés de ces PZT sont optimales au voisinage de la composition $\text{Zr/Ti} = 0.48-0.52$ qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques [23].

I.6. Diagramme des phases de la solution solide PZT

On peut considérer que la solution solide de PZT est un mélange binaire de PbTiO_3 matériau ferroélectrique et PbZrO_3 matériau non ferroélectrique. Le mélange de ces compositions miscibles en toutes proportions, forme une solution solide de PZT. La (Figure I-11) montre le diagramme binaire de phase du PbTiO_3 et PbZrO_3 proposé par Jaffe en fonction de pourcentage et de la température. La maille pérovskite peut être variée suivant la température et le rapport Zr/Ti . Au-dessus de la température de Curie, c'est dans la phase cubique que le PZT cristallise quel que soit la composition, la ligne de température de Curie (T_c) représente la frontière entre la phase para électrique cubique de groupe ponctuelle $m\bar{3}m$ et la phase ferroélectrique où le PZT possède un moment dipolaire permanent. Ces distorsions dans la structure sont schématisées sur la (Figure I-12). Nous pouvons classer cette phase en fonction du taux de zirconium noté x dans la formule générale : $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ [24,25].

- Pour $x > 0,55$, nous sommes dans le domaine riche en zirconium et la phase de cristallisation a une structure rhomboédrique de groupe ponctuel $R3m$.
- Pour $x < 0,45$, nous sommes dans le domaine riche en titane et cette fois la phase de cristallisation présente une structure quadratique de groupe ponctuel $P4mm$.
- Pour une valeur de x entre 0,45 et 0,55 nous avons un mélange des deux structures (quadratique / rhomboédrique) qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques, cette phase se nomme la frontière morphotropique de phase (FMP), dans cet intervalle les propriétés piézoélectriques du PZT sont les meilleures, et cette frontière dépend du procédé d'élaboration.

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

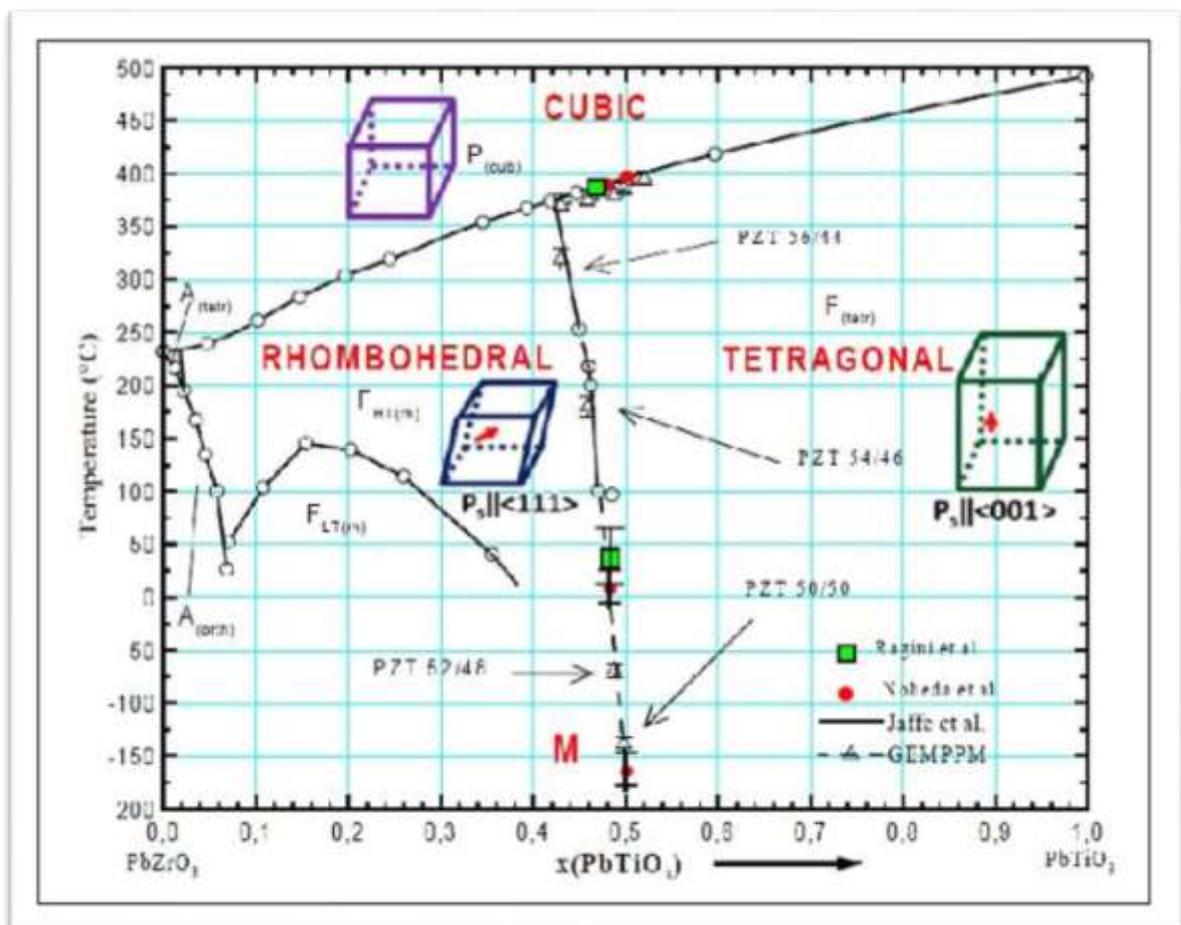


Figure (I-11) : Diagramme de phase du $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$, la région grise est la phase morphotropique[11].

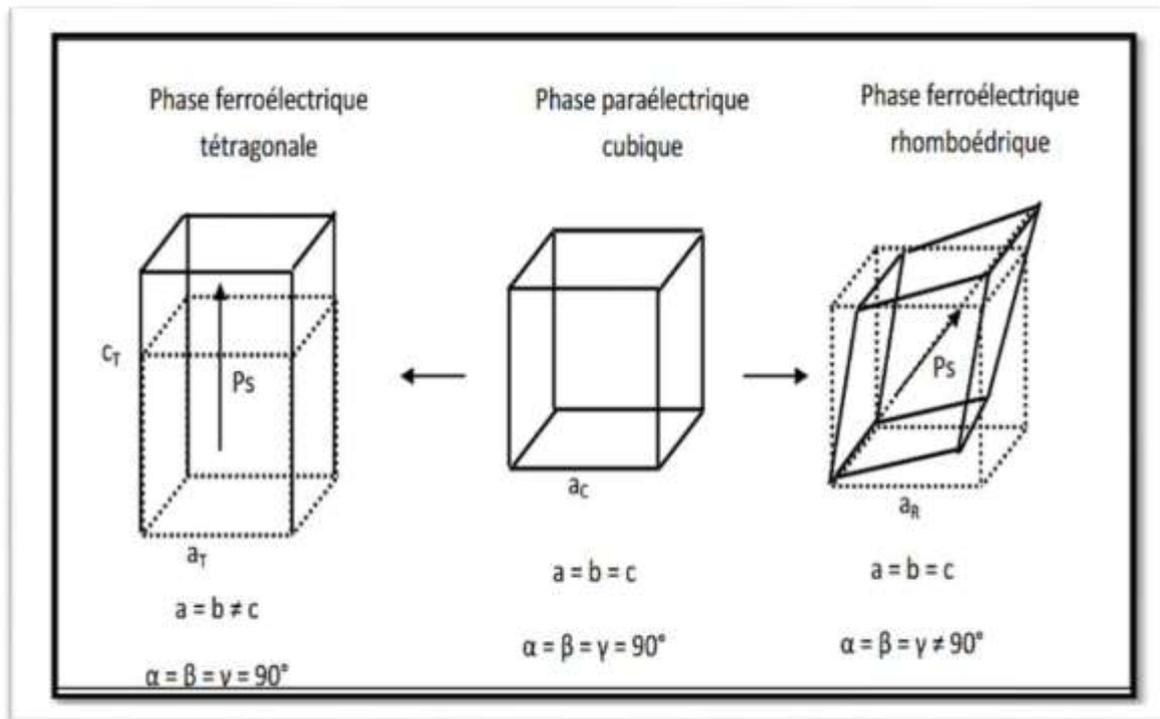


Figure (I-12): Les déformations possibles de la structure PZT [23].

I.7. Réaction chimique de formation PZT

Matsuo et Sazaki ont proposé le diagramme de la (Figure I-13) [26] qui décrit la séquence des réactions chimiques qui ont lieu en fonction de la température de frittage. Tout commence par la formation de la solution solide PbTiO_3 de structure quadratique avec laquelle réagissent ensuite PbO et ZrO_2 pour former $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$. Malgré le fait que la réactivité chimique se déroule sous une atmosphère de PbO vapeur, la teneur en monoxyde du Plomb dans la solution solide $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ est estimée varier entre 48% et 51% moléculaire. A cause de la forte volatilité de PbO aux températures supérieures à 1000°C , lors de la consolidation du matériau, le produit final se trouve déficitaire en Pb , ce qui conduit à des fluctuations de la composition et à la présence, presque toujours de ZrO_2 libre [27].

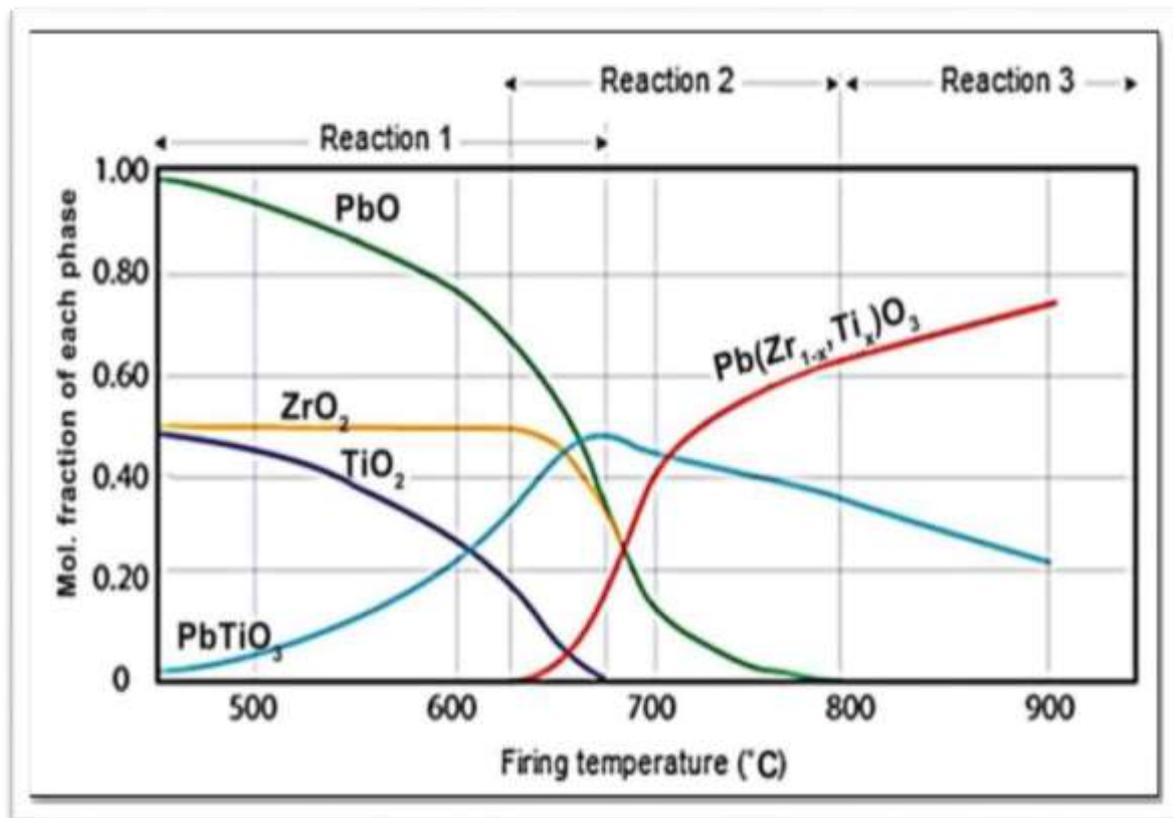
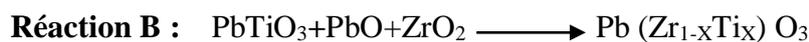
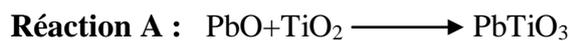


Figure (I-13) : Diagramme de phase dans le système PbO : TiO₂ – PbO : ZrO₂ en fonction de la température



Dans la première réaction qui se produit entre 350 et 680 °C, PbO diffuse dans TiO₂. A ce stade, les quantités de PbO et TiO₂ diminuent progressivement et une nouvelle phase, à savoir la phase PbTiO₃, est formée, tandis que la quantité de ZrO₂ est constante.

Dans la seconde réaction, qui se produit entre 620-800 °C, la quantité de phase PbTiO₃ diminue et Pb(Zr_{1-x}, Ti_x)O₃ (PZT) lorsqu'une nouvelle phase est formée. Avec l'augmentation de la température, la quantité de cette phase augmente. A la fin de cette étape, le PbO, le TiO₂ et le ZrO₂ disparaissent totalement. Dans la troisième réaction qui commence à 800 °C, la quantité de phase Pb(Zr_{1-x}, Ti_x)O₃ augmente, alors que la phase de PbTiO₃ diminue [28].

I.8. Effet du dopage dans les céramiques de PZT :

Les céramiques PZT sont rarement utilisées pour des applications techniques ou très spécifiques dans leur formulation simple, elles sont généralement modifiées par l'ajout d'un ou plusieurs cations étrangers qui vont se substituer au Pb^{2+} en sites-A de la structure pérovskite (ABO_3) ou au couple (Zr^{4+}/Ti^{4+}) en sites-B, On parle alors de dopage du matériau.

Le rayon ionique du dopant doit être voisin de celui de l'ion auquel il se substitue.

Les dopants sont généralement classés en trois catégories selon leurs valences et celle de l'ion substitué [29]:

- ❖ Dopants de valence égale à celle de l'ion substitué (dopants isovalents)
- ❖ Dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué (dopants accepteurs), les PZT ainsi dopés sont dites “**dures**”.
- ❖ Dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué (dopants donneurs), les PZT ainsi dopés sont dites “**doux**”.

I.8.1. Dopants de valence égale à celle de l'ion substitué (dopants isovalents)

Dans les PZT, une partie des ions Pb^{2+} , Zr^{4+} et Ti^{4+} peut être remplacée par un ou plusieurs autres cations de même valence et de rayon ionique voisin de l'ion substitué. C'est le cas par exemple de Ba^{+2} , Sr^{+2} , Ca^{+2} en sites- A et Ce^{+4} en sites- B de la pérovskite, ces dopants provoquent une augmentation de la permittivité diélectrique du PZT à température ambiante et une diminution du point de Curie.

I.8.2. Dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué (dopants accepteurs)

Les matériaux PZT dopés avec des dopants accepteurs sont dits durs car ils se dépolarisent difficilement sous l'action d'une contrainte, donc On peut citer K^+ et Na^+ en site A et Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Cr^{3+} et Sc^{3+} en site B de la structure pérovskite.

L'électroneutralité des PZT est assurée par l'apparition de lacunes d'oxygène qui rendent le matériau non stœchiométrique.

Les dopants accepteurs entraînent un vieillissement des propriétés du PZT et donc la présence d'un champ interne Ils provoquent également

Une augmentation :

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

Une diminution :

- de la permittivité,
- des pertes diélectriques,
- des coefficients de couplage,
- de la taille des grains de la céramique.

I.8.3. Dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué (dopants donneurs)

Les matériaux PZT dopés avec des dopants donneurs sont dits doux car facilement dépolarisables et ne sont pas ou peu affectés par le vieillissement. Donc on peut citer La^{3+} , Nd^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} et d'autres terres rares en site A, ainsi que Nb^{5+} , Sb^{5+} et W^{6+} en site B.

Cependant, l'excès de charge positive apporté par les dopants donneurs est compensé par des lacunes cationiques comme des lacunes de plomb, ou un changement de valence de Ti^{4+} en Ti^{3+} Les dopants donneurs entraînent généralement :

Une augmentation :

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

Une diminution :

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

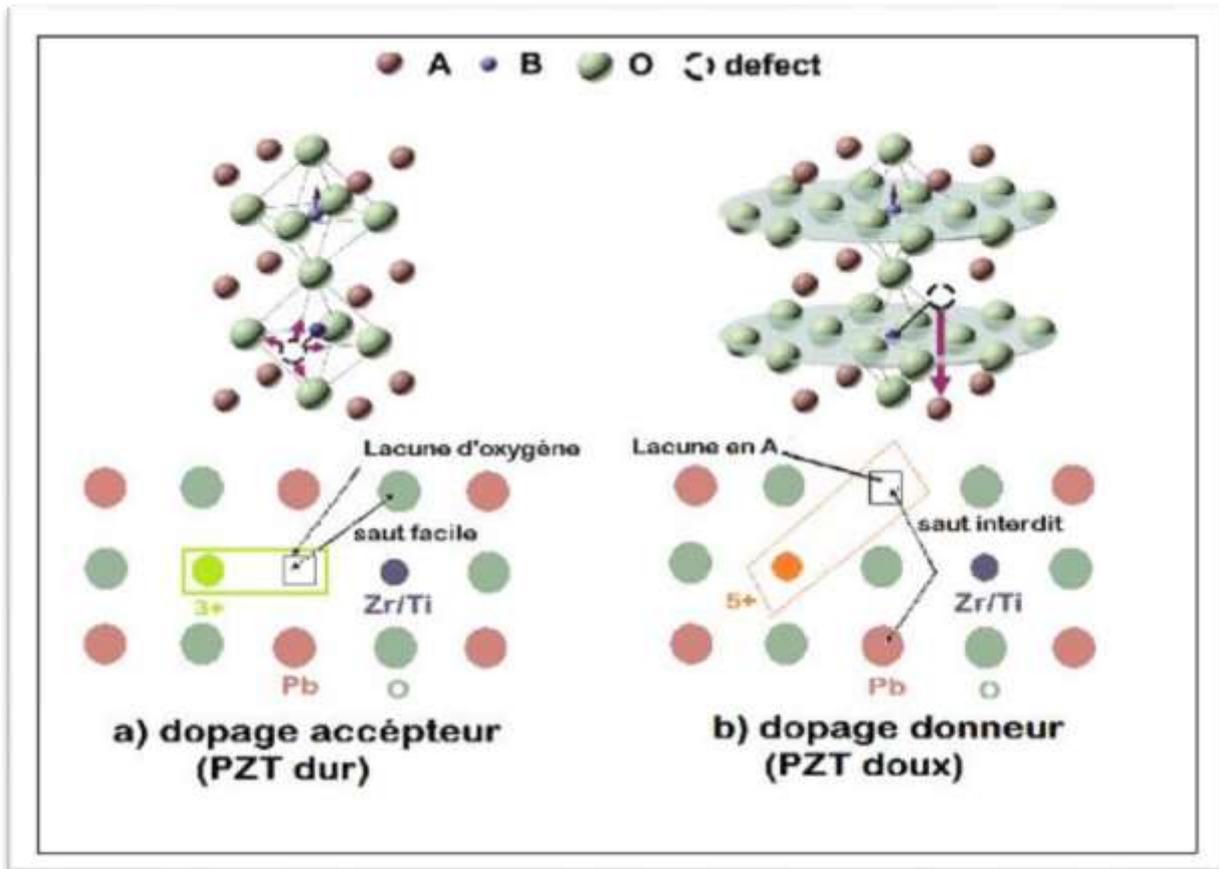


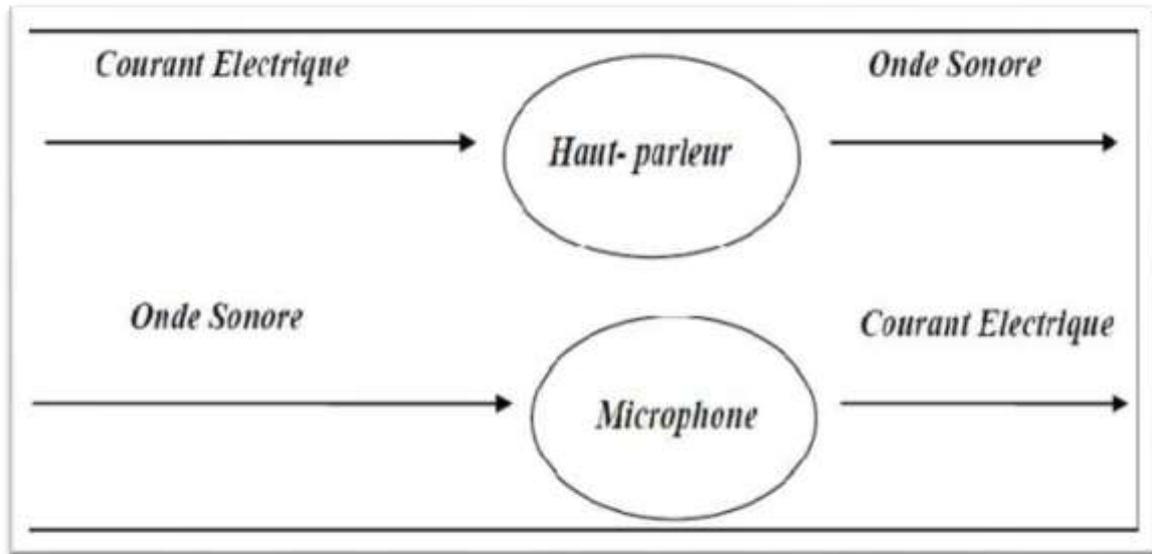
Figure (I-14): Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs[11].

I.9. Quelques applications des matériaux piézoélectriques

Le domaine d'application des matériaux piézoélectriques est très vaste car il est possible d'exploiter soit l'effet direct, soit l'effet inverse, soit les deux alternativement. Ces matériaux permettent de convertir une onde acoustique en signal électrique et inversement.

Ils constituent le cœur des transducteurs acoustiques utilisés pour émettre ou détecter des ondes acoustiques dans toutes les gammes de fréquences. Dans les gammes de fréquences audibles, on réalise des microphones et des haut-parleurs, dans les sonars, mais aussi

dans l'automobile pour la détection d'obstacles et en médecine, ou pour les échographies, qui nécessitent l'émission et la détection d'ondes ultrasonores.



Figure(I-15) :Effets piézoélectriques, directs et inverses.

L'allume-gaz et le briquet électronique sont des exemples de la manière dont les matériaux piézoélectriques permettent de produire de fortes tensions.

L'effet piézoélectrique direct permet de générer de très fortes tensions, supérieures à la tension de claquage de l'air (30 kV/cm) pour un écartement de quelques millimètres, générant ainsi une étincelle de décharge mise à profit pour allumer le gaz du briquet ou de la gazinière .

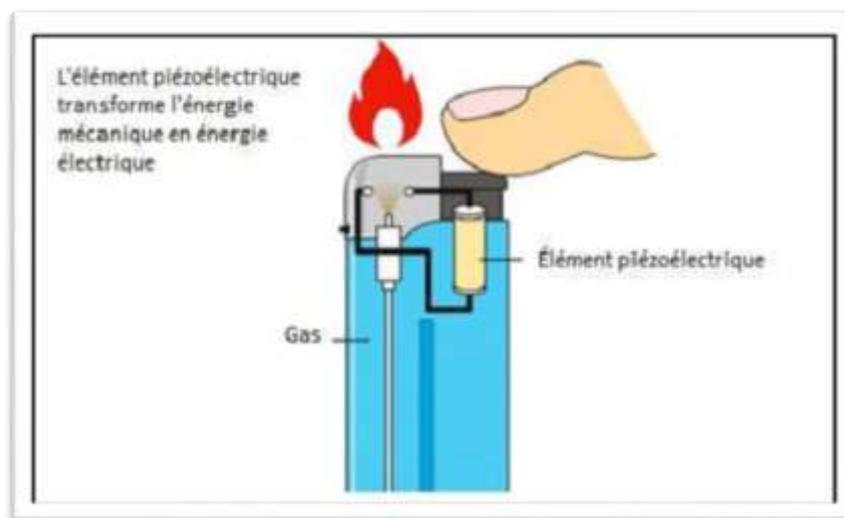
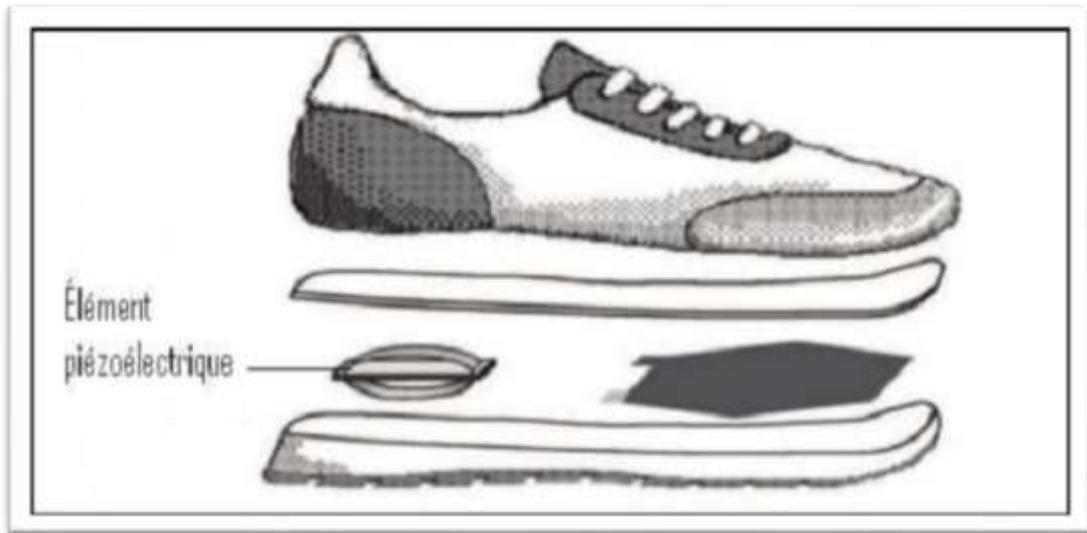


Figure (I-16) :Briquet piézoélectrique.

Les matériaux piézoélectriques sont aussi au cœur d'applications visant à récupérer l'énergie présente dans notre environnement sous différentes formes ou effectuées par des mouvements quotidiens.

L'incorporation d'un film piézoélectrique dans les chaussures permet de produire de l'énergie grâce à la pression du talon pendant la marche. Les faibles puissances produites pourraient suffire à terme à alimenter certains dispositifs électroniques .



Figure(I-17) : Produire de l'énergie en marchant .

Pour rendre le trajet lumineux et clair quand il fait noir, il existe des chaussures de course équipées de polymères électroluminescents alimentés par des générateurs piézoélectriques. Conçus par le designer industriel mexicain Alberto Villarreal, ces chaussures aident les sportifs à éclairer leurs chemins sans avoir à transporter quoi que ce soit [30]

Bibliographies

- [1] Les céramiques industrielles applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes. Rapport. Octobre , 1999.
- [2] Les céramiques techniques. Rapport .Avril ,2002.
- [3] **W.D.KINGREY, H.K.BOWEN and D.R UHLMN** «Introduction To Ceramics» 2nd Ed, John Willey, and sons .New York p : 540-560,1975.
- [4] **Kourat. Djedjiga**, (Thèse de Magister), Université de TIZI-OUZOU, 2012.
- [5] **J.PHILIBERT** « Recueil de Communication » Deuxième Séminaire Des Sciences Des matériaux, université de Constantine, p.2-16 ,1985.
- [6] **D.D. POLLOCK**, physical properties of materials for engineers, CRC Press, Boca Raton, (Florida), 1982.
- [7] **J.M.DORLOT, J.P.BAILON, J.MASOUNAVE**, des matériaux, 2^{em} édition, Montréal P386, 1995.
- [8] **Kribaa Oum keltoum**, Etude des caractéristiques microstructurales et électriques de la solution solide $Pb_{1-x-y}Sm_xNd_y [(Zr_{0.55}, Ti_{0.45})_{1-z}]$ Dans le système quaternaire, (Thèse De Doctorat).Université Mohamed Khider Biskra, 2015.
- [9] **S.SOMIYA, F.ALDINGER, N.CLAUSSEN, R. SPRIGGS, K. UCHINO**. Handbook of Advanced Ceramics: Processing and their Applications, Elsevier. Vol.II p. 511, 2003.
- [10] **F.JAMES SHACKELFORD, H. ROBERT, S.DOREMU**. Ceramic and Glass Materials Structure, Properties and Processing, Springer.p209, 2008.
- [11] **Zelikha, NECIRA**. Étude de système quaternaire $xPbZrO_3-yPbTiO_3-zPb(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{1/2}O_3-zPb(Ni_{1/3}, Sb_{2/3})_{1/2}O_3$ près de la frontière morphotropique de phase(FPM), (Thèse Doctorat). Université Mohamed Kheider Biskra, 2018.
- [12] **Hoffmann, Najla Fourati et Patrick**. Leçon n°3 : Milieux diélectriques Condensateurs. Electromagnétisme Electre.
- [13] **Bounab. Karima**, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT, (Thèse Doctorat), Université Mohamed Khider Biskra, 2018.
- [14] **L. EYRAUD, P. EYRAUD AND B. CLAUDEL**, Influence of simultaneous heterovalent substitutions in both cationic sites on the ferroelectric properties of PZT type ceramics, J.Sol. St. Chem., Vol. 53, p.266-272,1984.

- [15] **G. Shirane, G. Danner, R. Pepinsky**, Phys. Rev, Vol 105, p865, 1957.
- [16] **A. Benayad**, matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique : élaboration, caractérisation et application, thèse doctorat, université de Lyon, France, 2005.
- [17] **D.Kobor**, synthèse dopage et caractérisation de monocristaux ferroélectriques type PZT-PT par la méthode du flux,(thèse doctorat), université de Lyon, France, 2005.
- [18] **Khachane, Manar**. Étude des matériaux ferroélectriques (céramiques et couches minces à base de niobates alcalino-terreux) et multicouches ferroélectriques-catalytiques pour capteur de gaz, (Thèse Doctorat), Université Du Sud Toulon Var, 2007.
- [19] **Hayet, Menasra**. Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: $Pb_{0.95} (La_{1-z} ; Bi_z)_{0.05} [(Zr_{0.6}, Ti_{0.4})_{0.95}(Mn_{1/3}, Sb_{2/3})_{0.05}]O_3$, (Thèse Doctorat), Université Mohamed Khider Biskra, 2015.
- [20] **Abdelhek, Meklid**. Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate Titanate de plomb (PZT), (Thèse Doctorat), Université Mohamed Khider-Biskra, 2018.
- [21] **V. M. Goldschmit, Geochem, Vert. Elem**, pp.7, 81927.
- [22] **J.B. Phillip, P. Majewski, L. Alff, A.Erb, R. Gross**, Structural and dopping effects in the half-metallic double perovskite A_2CrWO_6 (A= Sr, Ba, and Ca“, Phs. Rev., B28,1444 (13 pages) , 2003.
- [23] **Malika, Abba**. Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT : $Pb_{1-y} La_y [Zr_x Ti_z (Mo_{1/3} In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4} O_3$, (Thèse de Doctorat), Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [24] **S. ELee, J.M Xue, D.M Wan, J Wang**. Effects of mechanical activation on the sintering and dielectric properties of oxide-derived PZT, Acta Materialia, Vol. 27, pp. 2633-2639, 1999.
- [25] **Amel, khariief**. Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}La_zCa_x [(Zr_Y ; Ti_{1-Y})_{0.75}(Sb)_{0.25}] O_3$, (Mémoire de Magistère), Université Mentouri de Constantine, 2012.
- [26] **Zelikha Necira, Ahmed Boutarfaia, Malika Abba, Hayet Menasra, Nora Abdessalem**. Effects of Thermal Conditions in the Phase Formation of Undoped and Doped $Pb (Zr_{1-x}Ti_x) O_3$ Solid Solutions, Materials Sciences and Applications, Vol. 4, pp. 319-323, 2013.

- [27] **Kahoul, Fraes.** Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP). (Thèse Doctorat). Université Mohamed Khider –Biskra, 2013.
- [28] **Ali Mirzaei, Maryam Bonyani, Shahab Torkian.** Effect of Nb doping on sintering and dielectric properties of PZT ceramics , Processing and Application of Ceramics, Vol. 10, pp. 175–182, 2016.
- [29] **Meklid Abdelhek,** Étude de la transition de phase de la solution solide de céramiques piézoélectrique dans le système ternaire : $(0.80-x) \text{Pb} (\text{Cr}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3 - 0.20\text{PbZrO}_3$, (thèse de magistère) , Université Ouargla, 2011.
- [30] **M. Domenjoud,** « Caractérisation des propriétés électroacoustiques de structures piézoélectriques soumises à une contrainte statique de type électrique ou mécanique », thèse de doctorat, Université François Rabelais, Tours, France ,2012.

CHAPITRE 2 :
Techniques
EXPERIMENTALES

II.1. Introduction

Ce chapitre expose en premier lieu les techniques de synthèse et de mise en forme employées lors de la préparation des céramiques de structure pérovskite. Il décrit ensuite les techniques de caractérisation physico-chimiques permettant d'explorer leurs propriétés chimiques, structurales, microstructurales, électriques et électromécaniques [1].

De nombreuses voies de synthèse existent pour la formation de structures pérovskites. Le choix d'une de ces voies dépend de l'utilisation de ces oxydes car il affecte directement la morphologie du solide et donc ses propriétés [2].

Il existe deux grandes voies de fabrication des céramiques:

- la voie solide (méthode céramique).
- la voie liquide ou chimique.

La préparation des poudres est une étape importante des procédés de mise forme. L'objectif est d'obtenir une poudre qui permet, d'une part, l'obtention de la microstructure recherchée, généralement dense et homogène, pendant la mise en forme et d'autre part, qui assure une densification satisfaisante au frittage [3].

Dans cette étude, nous nous intéressons à la méthode céramique la plus utilisée au laboratoire et en l'industrie à cause de sa simplicité et son faible coût de revient. La synthèse de la céramique avec cette méthode fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être rassemblées en quatre parties.

- Synthèse ou préparation de poudre
- Calcination ou chamottage
- Mise en forme
- Frittage

Ces étapes d'élaboration de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes cruciales dans le procédé de fabrication de la poudre PZT par la méthode classique (solide –solide) [4].

II.2. Méthode céramique

Dans sa forme la plus simple, la méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides (produits de départ) pour les faire réagir et former ainsi le produit désiré. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire.

La méthode céramique est caractérisée par le fait que les solides ne sont pas portés à leur température de fusion et les réactions s'effectuent à l'état solide. Une telle réaction ne se produit qu'à l'interface entre les grains des solides. Lorsque la couche de surface a réagi, la réaction ne peut se poursuivre que si les réactifs diffusent depuis le cœur vers l'interface.

L'élévation de la température accélère la réaction car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'à température ordinaire [5]. La méthode céramique présente quelques inconvénients et quelques avantages [6-8].

Les inconvénients

- Elle met en jeu des hautes températures qui nécessitent des grandes quantités d'énergie.
- Techniquement difficile à produire des particules fines.
- Large distribution de taille.
- Mauvaise homogénéité et pureté.
- Difficultés à éviter les secondes phases.
- Mélange mécanique laborieux.
- Possibilité de vaporisation de composés toxiques.
- La lenteur des réactions à l'état solide ; le temps de réaction se mesure en heures et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique (vitesse d'échauffement et temps de maintien).

Les Avantages

- Connue comme la méthode la plus simple pour la préparation solide
- Précurseurs d'oxyde facilement disponibles.
- Méthode bien établie pour la préparation de pérovskites.

Afin d'éviter ces inconvénients et synthétiser un produit avec la composition désirée, il est donc important que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des particules et qu'il soient très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximum et réduire la distance de diffusion des réactifs, souvent le mélange réactionnel est prélevé

après une calcination préliminaire et rebroyé à nouveau pour renouveler les surfaces en contact et ainsi accélérer la réaction .

II.3. Procédure expérimentale

II.3.1. Produits de départ

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

II.3.1.1 Les oxydes de bases

La préparation des solutions solides a basé trois oxydes. L'oxyde de plomb PbO, Oxyde de Zirconium ZrO₂ et Oxyde de titane TiO₂ (Figure II-1).



Figure (II-1) : Les oxydes de bases

➤ Oxyde de plomb PbO

Le monoxyde de plomb de formule PbO est une poudre cristalline jaune obtenue par chauffage du plomb en présence d'air. Sa forme naturelle est la litharge [9]. Etant donnés les différents procédés de fabrication du pigment, les deux polymorphes de PbO sont susceptibles de rentrer dans la composition du Minium du commerce. Conformément à la nomenclature internationale, α -PbO désigne la variété quadratique du monoxyde de plomb, ou

litharge, β -PbO désigne la variété orthorhombique, ou massicot. Leurs principales caractéristiques cristalochimiques sont présentées dans le (Tableau II-1) [10].

Tableau (II-1) : Les principales caractéristiques cristalochimiques de monoxyde de Plomb PbO

Espèce	Formule	Couleur	Système	Paramètres de maille (Å)
litharge Jaune	α -PbO	orangé	Quadratique	a=3,96 c=5,01
massicot Jaune	β -PbO	Vert	Orthorhombique	a=5,476 b=5,486 c=4,743

➤ **Oxyde de Zirconium(Zircon) ZrO_2**

C'est une poudre blanche , il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion, une conductivité thermique basse [11]. La structure est de type fluorine. La maille est monoclinique de paramètres $a = 5,14\text{Å}$, $b = 5,20\text{Å}$ et $c = 5,21\text{Å}$, $\beta = 80,45^\circ$. Sa température de fusion est de 2700°C [12].

➤ **Oxyde de titane TiO_2**

C'est une poudre blanche au froid et jaune au chaud .Il présente un point de fusion à 2000°C et un point d'ébullition à 3000°C . Le rutile TiO_2 est de structure quadratique et de paramètres $a= 4,59\text{ Å}$ et $c= 2,96\text{ Å}$ [13].

II.3.1.2. Les dopants

Dans notre travail, nous allons doper dans le site A par l'oxyde de Bismuth Bi_2O_3 et le site B par l'oxyde de fer Fe_2O_3 , l'oxyde de Zinc ZnO et Trioxyde d'Antimoine Sb_2O_3 (Figure II-2). Les caractéristiques des produits de départ dont les puretés données par les fournisseurs sont rassemblées dans le tableau (II-2).

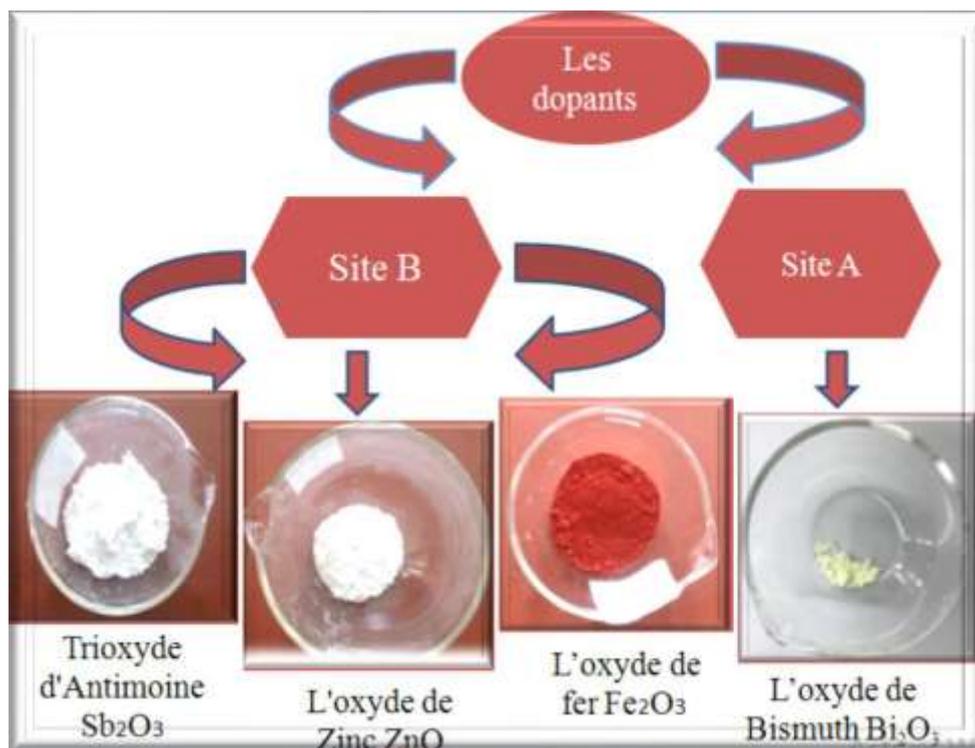


Figure (II-2) : Les dopants du site A et site B

➤ **L'oxyde de fer Fe_2O_3**

Il est obtenue par le chauffage du FeO (H_2O) à la température de 200°C , sa couleur est rouge-brun et est utilisé dans les pâtes à basse température et les émaux [12].

➤ **L'oxyde de Zinc ZnO**

L'oxyde de zinc est une poudre blanche .C'est un matériau polyvalent occupant une place de choix dans des domaines très différents. Au niveau structural, l'oxyde de zinc est un cristal de forme wurtzite [14].

➤ **Trioxyde d'Antimoine Sb_2O_3**

Le trioxyde d'antimoine est sous forme d'une poudre cristalline blanche . Le trioxyde d'antimoine est un composé inorganique de formule Sb_2O_3 . C'est le plus important composé d'antimoine dans le commerce. Sa forme minérale est la valentinite et la sénarmontite.

On obtient le trioxyde d'antimoine en fondant la stibnite, oxydée à brut Sb_2O_3 , dans des fourneaux à des températures allant de 850 à 1000°C [15].

➤ L'oxyde de Bismuth Bi_2O_3

Le bismuth de numéro atomique 83, découvert par Claude Geoffroy le Jeune en 1753, est un métal blanc avec des teintes roses, cristallin, fragile et relativement lourd ($d=9,780$). Il présente quatre degrés d'oxydation différents : les degrés II, III, IV et V avec respectivement Bi^{2+} , Bi^{3+} , Bi^{4+} , Bi^{5+} , dont le degré le plus stable est III. Il existe quatre phases différentes pour cet oxyde. Les phases α , β , γ et δ . Les phases α et δ sont les deux phases stables de l'oxyde de bismuth. La phase α , de type monoclinique, est stable à basse température et la phase δ , de structure cubique à face centrées, est stable à haute température la transition α vers δ s'effectue à une température de 729°C [16].

Tableau(II-2) : Caractéristiques des produits de départs

Produits commercialisés		Masse molaire (g/mol)	Pureté chimique* (%)	Fournisseur Référence
Produits de base	Oxyde de Plomb: PbO	223.20	99	BIOCHEM
	Dioxyde de Zirconium : ZrO_2	123.22	99	BIOCHEM
	Dioxyde de Titane : TiO_2	79.87	99	BIOCHEM
Dopants (modificateurs)	L'oxyde de fer : Fe_2O_3	159,69	98	Fluka
	L'oxyde de Zinc: ZnO	81,38	99	Biochem
	Trioxyde d'Antimoine : Sb_2O_3	291,42	99	Biochem
	L'oxyde de Bismuth : Bi_2O_3	465,95	99	Biochem

Les différentes étapes de la méthode de synthèse par cette voie sont illustrées dans la Figure (II -3).

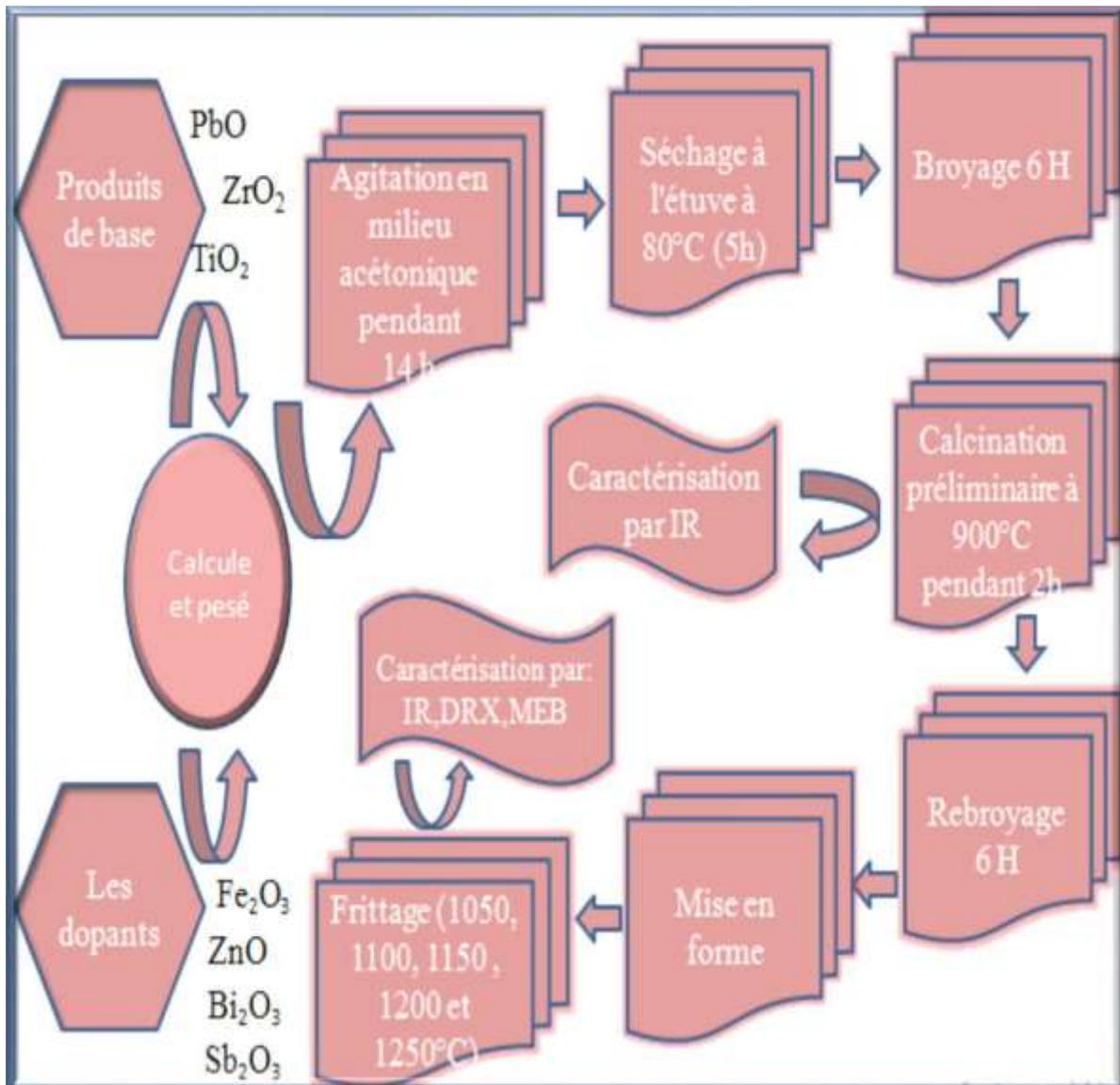


Figure (II-3) : Les principales d'étapes de préparation des céramiques de PZT.

II.3.2. Mode de préparation des échantillons

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

II.3.2.1. Pesée et agitation

Il s'agit d'une phase essentielle du cycle de fabrication d'une céramique. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. La pesée des oxydes, dont les proportions stœchiométriques, est effectuée à l'aide d'une balance

à précision de $\pm 0,0001$ gr .Puis l'étape d'homogénéisation de nos poudres est réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique avec la présence d'acétone ($T_{eb}= 56,05^{\circ}\text{C}$). Il faut noter que le choix de l'acétone s'est basé sur le fait que celui-ci possède un point d'évaporation basse, donc un séchage rapide.

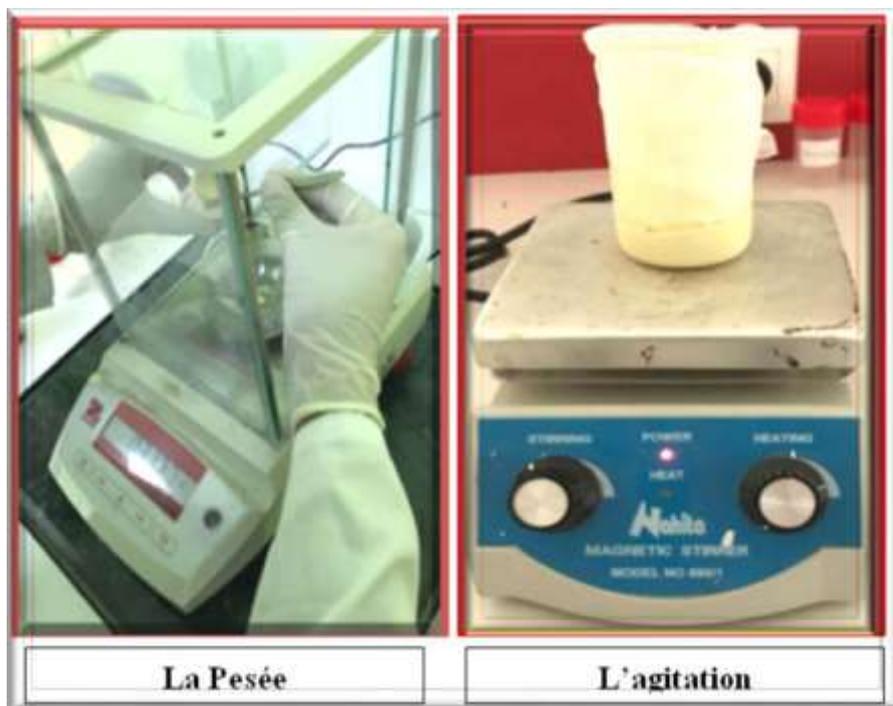


Figure (II-4) : pesée et agitation

II.3.2.2. Etuvage

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



Figure (II-5) : Etuve

II.3.2.3. Broyage

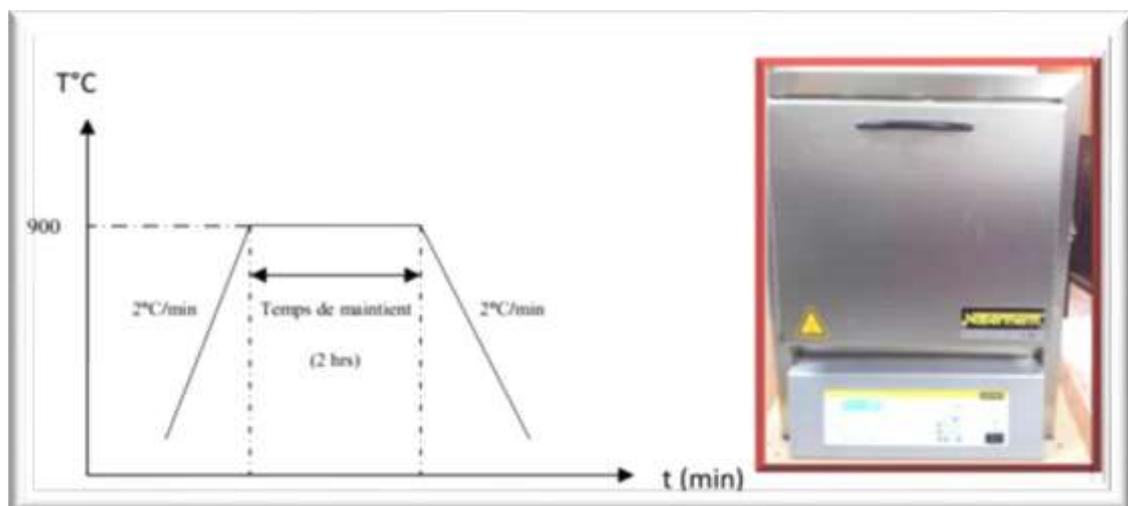
On fait le broyage dans un mortier en verre pendant six heures. Ceci permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la formation de phase par diffusion solide /solide plus rapide.



Figure (II-6): Un mortier en verre.

II.3.2.4. Calcination

Cette opération a pour but de transformer le mélange de poudre en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, ce matériau étant l'élément constitutif principal ou unique de la future céramique [17, 18]. On fait la calcination pour la formation de la phase pérovskite. Dans ce but là, les échantillons, sont placés sur une plaque en céramique soumis à un cycle thermique au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée[19]. La calcination se fait dans un four (*Nabertherm-D*) à régulation programmable. On note que le cycle thermique de calcination de la solution solide PBZT-FZS broyée est motionné dans la (Figure II-7).



Figure(II-7) : Cycle thermique de calcination

II.3.2.5. Rebroyage

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



Figure (II-8) : Rebroyage après la calcination.

II.3.2.6. La mise en forme

La mise en forme de nos échantillons de masses 1.2 g est faite dans une matrice cylindrique, moule en acier, sous pression uni-axiale en utilisant une presse hydrostatique avec une pression variant de 1,5 à 3,5 tonnes par cm^2 (Figure II-9). Un liant organique, (solution aqueuse d'alcool polyvinylique APV à 5% en masse dans l'eau), est ajouté, en quelques gouttes, pour favoriser le glissement des grains les uns par rapport aux autres et homogénéiser la pression lors de cette mise en forme. Ce liant est ensuite éliminé par traitement thermique [20].



Figure (II-9) : La presse et le moule utilisée pour la préparation des pastilles.

II.3.2.7. Frittage

Le frittage de nos pastilles de PZT (pure et dopée) est effectué dans le même four programmable utilisé précédemment pour le traitement thermique de calcination. Le frittage se fait, en utilisant des creusets en alumine, sous une atmosphère saturée de plomb pour éviter la volatilisation de l'oxyde de plomb qui est très volatile à $T \geq 900^\circ\text{C}$ mais, qui forme une phase liquide et rend la diffusion de matière plus facile et accélère le frittage. Pour cela, une poudre de PbZrO_3 , choisie comme poudre d'enrobage en maintenant une tension de vapeur en PbO supérieur à celle de la céramique à fritter, est introduite en sandwich dans le creuset de frittage qui contient de la poudre d'oxyde d'Aluminium (Al_2O_3) (Fig II-10). Cette dernière sert également de tampon thermique pendant le refroidissement du four.

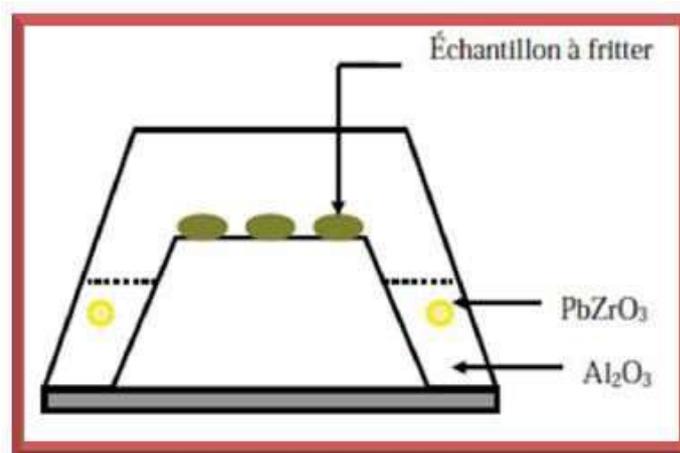
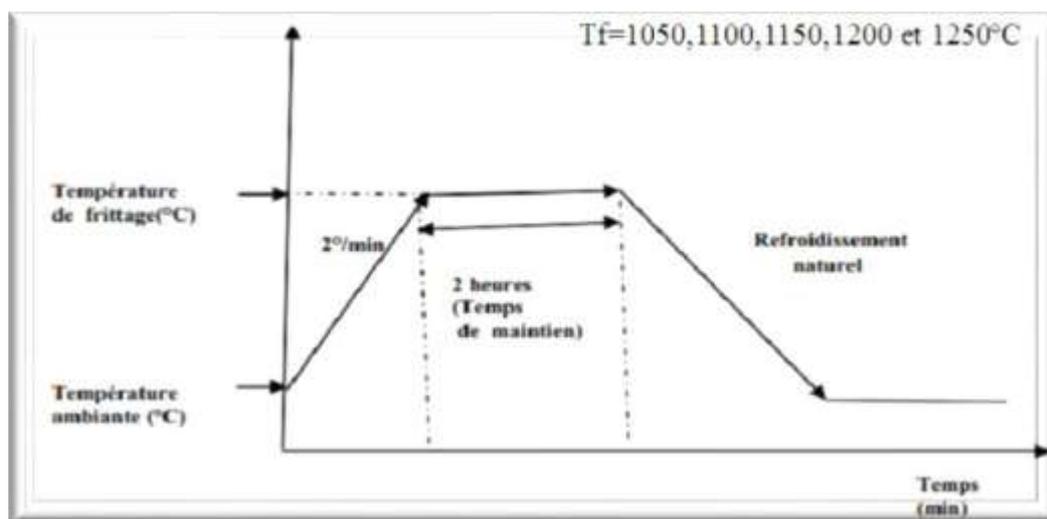


Figure (II-10) : Dispositif de Frittage.

La température optimale de frittage de nos échantillons est déterminée par des essais sur des pastilles frittées à des températures comprises entre 1050°C et 1250°C. Le cycle de frittage comporte une montée lente en température de 2°/min jusqu'à la température définie.

La durée du palier est de 2 heures sous atmosphère d'air. La descente s'effectue avec une cinétique très lente par refroidissement naturel lié à la coupure du chauffage du four.



Figure(II-11) : Schéma des cycles de frittage.

La perte de masse pour nos échantillons est contrôlée en pesant chaque pastille avant et après frittage (Δm), elle ne doit pas dépasser les 2 %. L'étude de la densité de ces échantillons nous permet de déterminer la température optimale de frittage. Il est utile de noter qu'une diminution des dimensions ou retrait, subie par la pastille, est observée. Le retrait traduit une augmentation de compacité de la pastille qui atteint au moins 95%. Cette dernière se définit comme le rapport de la densité effective à la densité théorique (calculée à partir des résultats de la diffraction des rayons X) [20].



Figure (II-12) : Les étapes de frittage

Le frittage peut dépendre de plusieurs facteurs

- la nature et les quantités des constituants chimiques,
- la granulométrie des poudres,
- la température et le temps de frittage,
- la vitesse de chauffe et de refroidissement,
- l'atmosphère de frittage (oxydante (O_2), réductrice (H_2), inerte (gaz rare) [21].

II.4. Analyses de la morphologie et la microstructure

II.4.1. La densité des céramiques (d)

La densité des céramiques est définie comme la masse par unité de volume. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [22]. Les propriétés structurales et physiques d'une céramique sont liées à sa densité.

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



Figure (II-13) : Pied à coulisse électronique.

La densité (d) est calculée par la formule :

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

Où

m : Masse du pastille (g).

ϕ : Diamètre de la pastille (cm).

e : Epaisseur du pastille (cm).

II.4.2. Mesure de la porosité

Les propriétés mécaniques des céramiques sont influencées par la porosité, donc l'intérêt de l'étude de la porosité c'est d'aboutir à des échantillons de céramiques moins poreux, présentant des bonnes propriétés mécaniques.

La porosité est calculée comme suit :

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

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

Avec :

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

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

M : Masse molaire de l'échantillon.

Z : Nombre d'unités formulaires par maille.

N : Nombre d'Avogadro.

V : Volume de la maille.

II.4.3. Technique de diffraction des rayons X sur poudres

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre est une méthode commode pour identifier, différencier les diverses phases d'un mélange et déterminer leur domaine d'existence.

La préparation des échantillons semble être un des paramètres essentiels à l'obtention des résultats reproductibles et de bonnes qualités, car les trois informations principales obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par l'échantillon [19,23] :

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

La diffraction des rayons X par les cristaux a été découverte par Friedrich, Knipping et von Laue en 1912. Son principe s'articule sur la loi de Bragg. La (Figure II-14) illustre le principe de la loi de Bragg. Le cristal constitué de plans atomiques séparés d'une distance « d » reçoit un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde « λ ». Les mesures de diffraction de rayons X ont été effectuées en positions des plans diffractés sont données par la relation de Bragg comme suit [24] :

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

Avec :

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

λ : longueur d'onde des rayons X ;

θ : angle de diffraction ;

n : ordre de diffraction.



Figure (II-14) : Principe de la loi de Bragg.

Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme $I = f(2\theta)$, La (Figure II-15) [5].

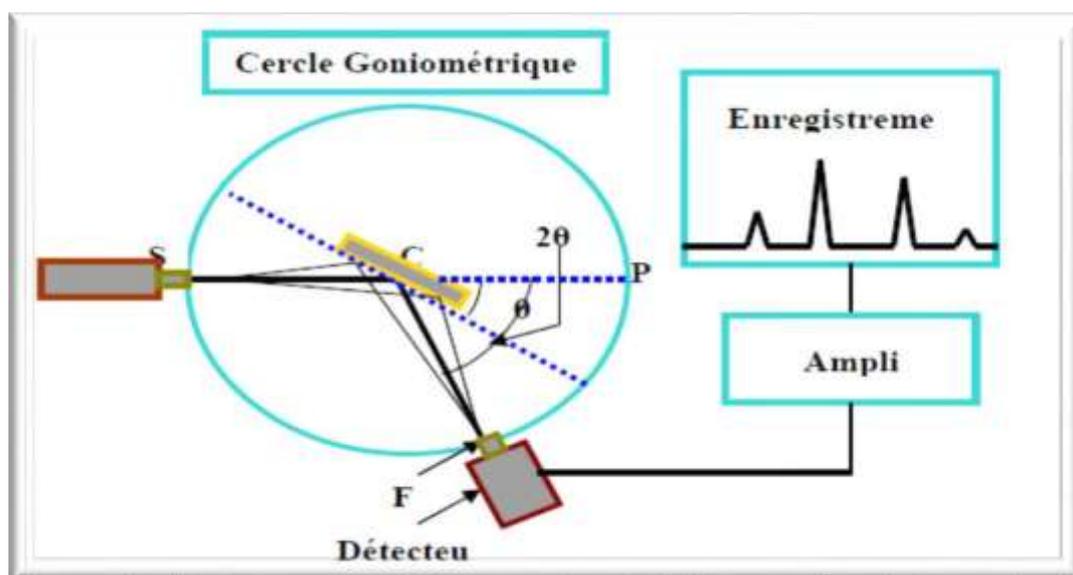


Figure (II-15) : Principe du diffractomètre à poudre

➤ **Diffractomètre MiniFlex 600 type Rigaku**

L'analyse radiocristallographique des échantillons à température ambiante a été réalisée à l'aide du diffractomètre **MiniFlex 600 type Rigak** qui est installé aux niveaux de l'université de Biskra (Figure II-16).



Figure(II-16): Diffractomètre MiniFlex 600 type Rigaku.

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

II.4.4. Spectroscopie infrarouge (IR)

L'absorption des infrarouges (IR) (Figure II-18) résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire. Elle permet de montre la présence de groupements atomiques spécifiques dans une phase donnée. Nous avons utilisé la technique d'analyse spectrale infrarouge par transformée de Fourier, désigné dans la suite par FTIR (Fourier Transform Infrared spectroscopy). Les mesures des spectres FTIR ont été effectuées avec l'appareil IR (Shimadzu) opérant dans la gamme $400-4000\text{cm}^{-1}$, avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} . Cependant, chaque échantillon a été pastillé dans du bromure potassium avec une proportion de 1 à 3 unité en masse, les spectres obtenus dans la gamme 4000 à 500cm^{-1} .



Figure (II-17) : Schéma de principe du spectrophotomètre FTIR et Spectromètre infrarouge FTIR utilisé.

Bibliographies

- [1] **Bounab. Karima**, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT, (Thèse Doctorat), Université Mohamed Khider Biskra, 2018.
- [2] **Benoit. Levasseur**, Effet des cations A et B dans la structure pérovskite, (Thèse de doctorat), Département De Génie Chimique, Université Laval Québec, 2009.
- [3] **Niepc. Philippe Boch Jean-Claude**, "Matériaux et processus céramiques" and "Propriétés et applications des céramiques". France: HERMES Science Europe Ltd, 2001.
- [4] **L.J. Zivkovic, B. Stojanovic, C. R. Foschini, V. Paunovic, D. Mancic**, Effects of Powder preparation and Sintering Science of sintering procedure on microstructure and dielectric properties of PLZT ceramics, 35, pp.133-140, 2003.
- [5] **Fares KAHOUL**, Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP), (thèse de doctorat), Université Mohamed Khider –Biskra, 2013.
- [6] **Malika, Abba**. Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT : $Pb_{1-y} La_y [Zr_x Ti_z (Mo_{1/3} In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4} O_3$, (Thèse de Doctorat), Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [7] **Athayde Daniel, Dornellas, Belo Horizonte**, Synthesis and characterization of pérovskite materials for production of mixed ionic and electronic conduction membranes, Universidad Federal de Minas Gerais, 2015.
- [8] **R. Makhloufi**, (Thèse de Magister), Université de Biskra, 2000.
- [9] **Lide, David R.** CRC Handbook of Chemistry and Physics, American Chemical Society, , Vol. 1, 2008.
- [10] **Boden, D. P.** improved oxides for production of lead/acid battery plates, Journal of Power Sources, Vol. 73, pp. 56-59, 1998.
- [11] **S. Kalpakjian, S.R. Schmid**. Manufacturing Processes for Engineering Materials.
- [12] **Fraes, Kahoul**. Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP), (Thèse Doctorat), Université Mohamed Khider – Biskra, 2013.
- [13] **Angenault. Jacques**, Symétrie [et] structure : cristalochimie du solide. vuibert, 2001.
- [14] **Garsi. Souad Bencharif et Marwa**, Etude de l'effet tunnel dans une heterostructure

- semiconductrice ZnO / (Zn, Mg) O. (projet). Nice, France : Au Centre De Recherche Sur L'heteroEpitaxie Et Ses Applications (Université Nice-Sophia-Antipolis), 2013-2014.
- [15] Feuille de produit. TODINI AND CO. S.P.A, 2018.
- [16] **Berrahal. Mohamed**, Élaboration et caractérisation d'un composite oxyde de fer/pyrochlore de formule $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_{1.5}\text{Sb}_{1.5}\text{CuO}_7$: Application catalytique,(Thèse de Magister), Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf,.....
- [17] **J. M. Hassonne**, Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique, French Edition, Oct, pp. 98- 99,2002.
- [18] **J. M. Hassonne, J. L. Barton, P. Bowen, C. P. Carry**, Céramiques et verres, Presses polytechniques et universitaires, EPFL (Lausanne- Suisse), Oct. 2005.
- [19] **Hayet.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), Biskra : Université Mohamed Khider Biskra, 2015.
- [20] **Zelikha, NECIRA**. Étude de système quaternaire $x\text{PbZrO}_3\text{-yPbTiO}_3\text{-zPb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3\text{-zPb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$ près de la frontière morphotropique de phase (FPM), (Thèse Doctorat), Université Mohamed Kheider– Biskra, 2018.
- [21] **Djahida. Talantikite**, synthèse et caractérisations de phases oxyfluorées dérivées de pérovskites $\text{A}(\text{BO}_3)_3$: a = Ca, Sr, Ba, (thèse doctorat), université des sciences et de la technologie houari boumediene d'alger, 2008.
- [22] **T.B.Weston, A.H.Webster**, *Variation in properties with composition in lead zirconate Titanate ceramics*, J. Canad. Ceram. Soc, Vol.36, pp.15-20 ,1967.
- [23] **Giovanni Berti, Rob Delhez, S. Norval, B. Peplinski, E. Tolle, J. Verollet** .Standardisation of X-Ray Powder Diffraction Methods. [éd.] Eric J. Mittemeijer and Udo Welzel Yvonne Andersson. Materials Science Forum, 2004, pp. 31-34.
- [24] **I. Rahmani1, H. Meradi1, H. Merabet1, R. Graine1Bedoud, Khoulood**. L'effet Thermique sur les Couches Minces du TiO_2 Déposé par la Méthode de Pulvérisation Cathodique. 2018, 5ème Conférence Internationale des Energies Renouvelables (CIER), Vol. 30, pp. 43-46,2017.
- [25] **J. P. Eberhart**, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod (Paris- France) ,1997.

- [26] **J. Lynch**, *Analyse Physico- Chimique des catalyseurs industriels : Manuel pratique de caractérisation (Cambridge)*, pp.133- 136, 2001.

CHAPITRE 3 :
Etude STRUCTURALE et
morphologique de LA
solution solide PZT

III.1. Introduction

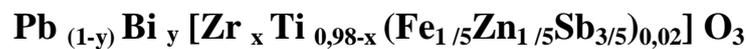
Les céramiques de la solution solide Zircono-Titanate de plomb (PZT) sont bien connues comme des céramiques piézoélectriques de structure pérovskite. La nature ferroélectrique et piézoélectrique de la céramique PZT a rendu aujourd'hui la technologie de fabrication de ces matériaux de plus en plus intéressante. Ceci est justifié par l'intense activité piézoélectrique de ces céramiques pour des compositions proches de la frontière morphotropique de phase (FMP) séparant deux phases ferroélectriques: la phase tétraédrique et la phase rhomboédrique [1].

Dans ce chapitre, nous allons voir les résultats d'étude structurale et morphologique des différents nouveaux matériaux à base de PZT synthétisés par voie solide, dopée au site A de la pérovskite par Bi^{+3} et le site B par Zn^{+2} , Fe^{+3} et Sb^{+3} .

III.2. Synthèse

L'objectif principal de cette étude est de localiser la frontière morphotropique de phase (FMP) séparant les deux phases dans la solution solide PZT dopée. La synthèse de nos échantillons a été faite par la méthode céramique (la voie solide), définie de façon détaillée dans le chapitre II.

La formule chimique de nos échantillons que nous avons choisie pour cette étude est :



Avec $\left\{ \begin{array}{l} \text{X prend les valeurs } 0.49; 0.50 ; 0.51 ; 0.52 \text{ successivement} \\ \text{Y est fixée et prend la valeur } 0.05 \text{ toujours} \end{array} \right.$

La formule chimique est abrégée dans le texte comme suite PBZT-FZS

Nous limiterons notre étude expérimentale à une série, on faisant varier :

- ❖ Le rapport Zr/Ti et le dopage au site B du PZT
- ❖ Les températures de frittage (1050, 1100, 1150, 1200 et 1250 °C).

Le tableau ci-dessous (**Tableau III-1**) résume les différentes compositions que nous allons synthétiser.

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

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

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

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

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

	Rayon ionique (Å)	N° De Valence	Composition			
			N°1	N°2	N°3	N°4
Pb⁺²	1.49	2	95	95	95	95
Zr⁺⁴	0.72	4	49	50	51	52
Ti⁺⁴	0.605	4	49	48	47	46
Zn⁺²	0.74	2	0.4	0.4	0.4	0.4
Fe⁺³	0.77	3	0.4	0.4	0.4	0.4
Sb⁺³	0.645	3	1.2	1.2	1.2	1.2
Bi⁺³	1.17	3	5	5	5	5
O⁻²	1.40	2	100	100	100	100

III.3. 1. Condition d'électroneutralité

Le **Tableau III-3** représente les résultats de la condition d'électroneutralité de chaque échantillon de PBZT-FZS étudié.

Tableau (III-3): Les conditions d'électroneutralité.

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

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

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

III.3. 2. Condition Stœchiométrique

Le **Tableau III-4** représente les résultats de la condition stœchiométrique de chaque composition de PBZT-FZS étudié.

Tableau (III-4) : La condition stœchiométrique.

	X	$\sum_{i=1}^k X_{Ai}$	$\sum_{j=1}^l X_{Bj}$
Composition N°1	0.49	1	1
Composition N°2	0.50	1	1
Composition N°3	0.51	1	1
Composition N°4	0.52	1	1

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

III.3.3. Condition géométrique

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

Tableau (III-5) : La condition géométrique.

	X	T
Composition N°1	0.49	0,8991
Composition N°2	0.50	0,8986
Composition N°3	0.51	0,8981
Composition N°4	0.52	0,8976

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

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

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

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

Les oxydes	Composition			
	N°=1	N°=2	N°=3	N°=4
PbO	9.9555	9.9420	9.9285	9.9151
ZrO₂	2.8348	2.8887	2.9425	2.9962
TiO₂	1.8374	1.7975	1.7577	1.7180
ZnO	0.0151	0.0151	0.0151	0.0151
Fe₂O₃	0.0149	0.0148	0.0148	0.0148
Sb₂O₃	0.0816	0.0815	0.0814	0.0812
Bi₂O₃	0.2604	0.2600	0.2597	0.2593

III.4. Résultats et discussions

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

III.4.1. Etude morphologique des céramiques PBZT-FZS

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

III.4.1.1. La densité

L'étude de la densité est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage optimale. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [2].

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

Evolution de la densité en fonction de la température de frittage

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

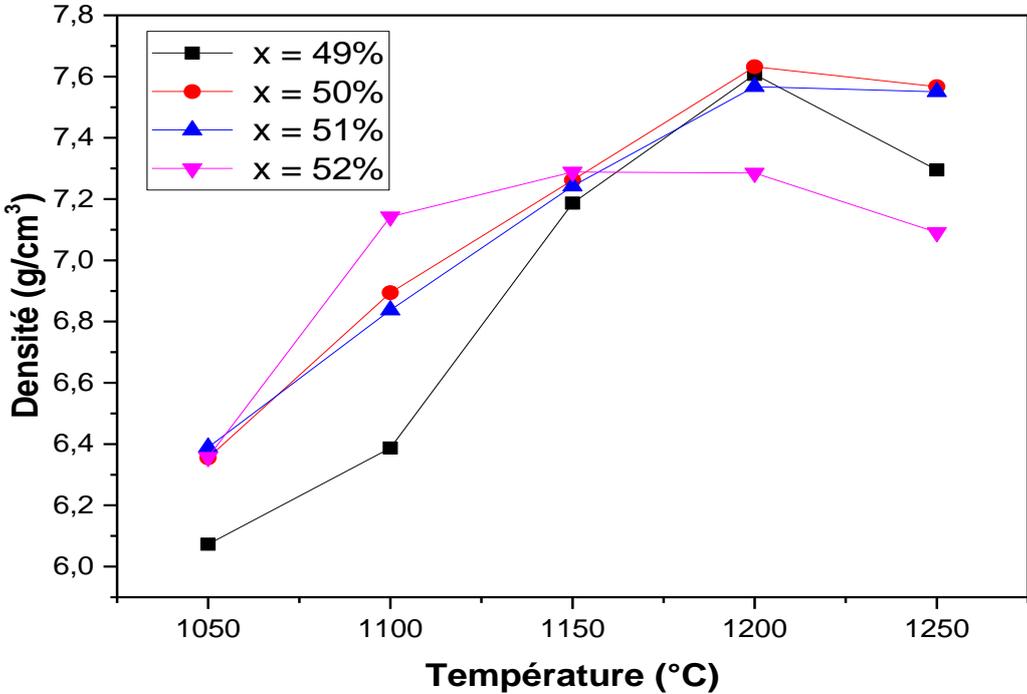


Figure (III-1) : Evolution de la densité en fonction de la température de frittage.

On observe la même allure pour l'ensemble des courbes : la densité est minimale pour une température de frittage $T_F = 1050 \text{ °C}$, elle commence à croître jusqu'à atteindre une valeur maximale à une température de frittage $T_F = 1200 \text{ °C}$, au de cette température la densité commence à diminuée une autre fois pour les échantillons frités a la température $T_F = 1250 \text{ °C}$. Donc, on peut dire que la température de frittage 1200 °C est la température de frittage optimale.

L'augmentation de densité implique une diminution du nombre des pores, donc le volume de la maille diminue et par conséquent la structure devient plus compacte [3].

La croissance de la densité signifie qu'on a une structure compacte cela veut dire un volume de maille plus petit et une décroissance du nombre et de dimension des pores.

La température de frittage optimale dépend de plusieurs facteurs tels que : l'addition des impuretés, la vitesse de frittage, le temps de maintien ainsi que la quantité de $PbZrO_3$ ajoutée pour minimiser la volatilisation de PbO [4].

Evolution de la densité en fonction de la composition

La figure (III-2) représente l'évolution de la densité des différents échantillons de PBZT-FZS frittés à 1050, 1100, 1150, 1200 et 1250 °C en fonction de la concentration de Zirconium (Zr). Il est clair d'après cette figure que la densité des échantillons est maximale à une température de frittage égale à 1200°C (la température de frittage optimale). On constate aussi que pour la composition (2/50/48) à 1200 °C la densité prend la valeur maximale de 7,632 (g/cm^3) (95,37 % de la densité théorique) à Zr = 50% (l'échantillon N°2).

On peut prétendre que cette composition a les meilleures propriétés par rapport aux autres.

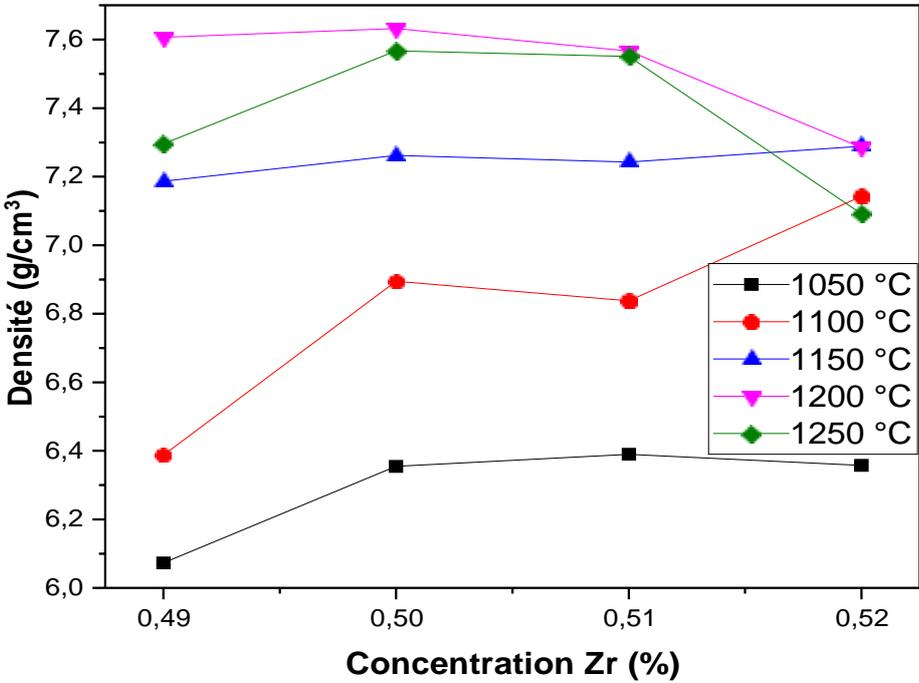


Figure (III-2) : Evolution de la densité en fonction du taux de Zirconium (Zr).

III.4.1.2 La porosité

✚ Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage

Le suivie de la variation de la porosité en fonction de la température de frittage pour tous les échantillons est rapportée sur la courbe de la **figure (III-3)**.

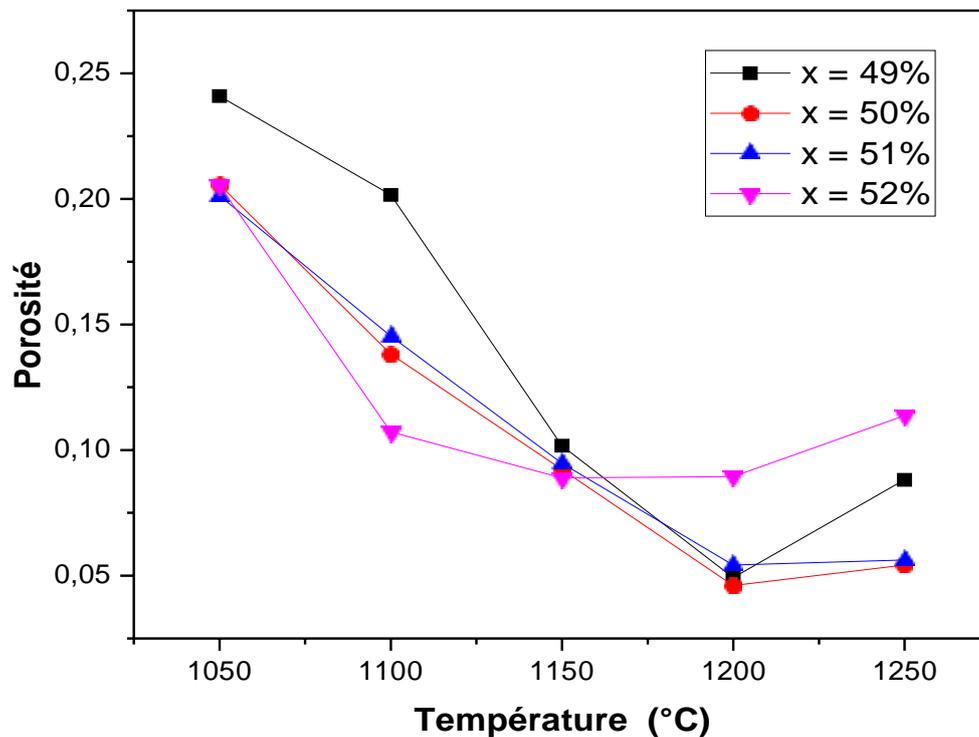


Figure (III-3) : variation de la porosité en fonction de la température de frittage.

Nous constatons que l'allure de la courbe de la porosité est l'inverse de celle de la densité. Le même comportement observé pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes températures de frittage, La porosité diminue, lorsque la température de frittage augmente jusqu'à atteindre un minimum qui correspond à la densité maximale à 1200°C, ce qui confirme que la température optimale de frittage est 1200°C.

✚ Evolution de la porosité en fonction de la composition

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

La valeur minimale de la porosité C'est pour l'échantillon (2/50/48) (à 1200°C) est de 0.046. Ce qui confirme que la densité prend la valeur maximale pour cet échantillon

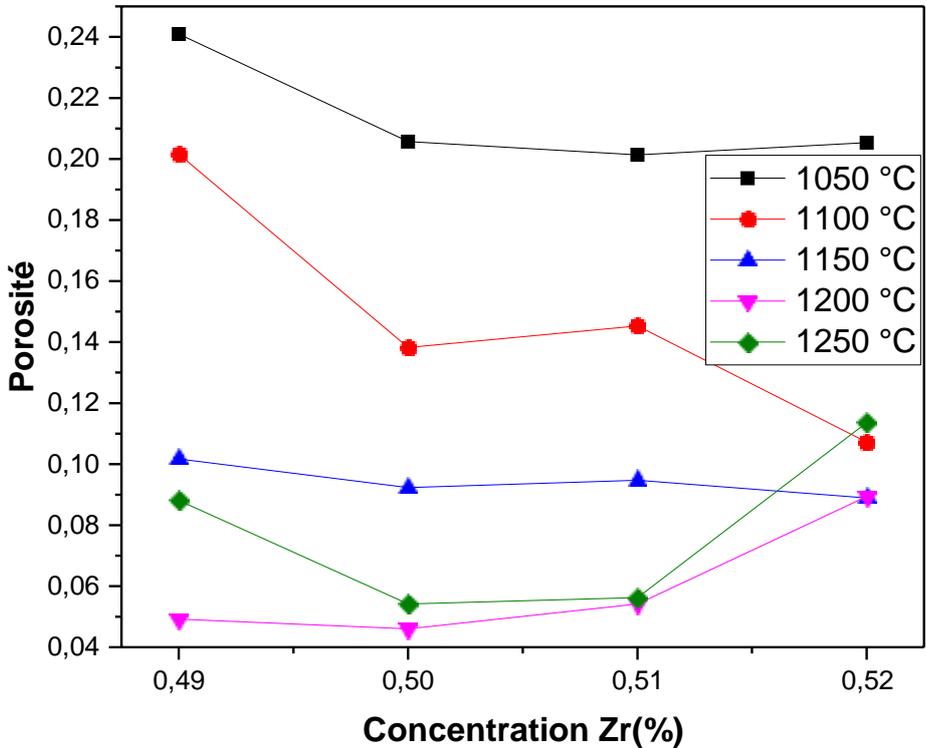


Figure (III-4): Evolution de la porosité en fonction de la concentration de Zirconium (Zr).

III.4.2. Caractérisation structurale des céramiques PBZT-FZS

III.4.2. 1. Analyse par diffraction des rayons X

➤ Phases cristallographiques

Afin d'établir la ligne de transition de phase du nouveau matériau de céramique de type Zirconate-Titanate de plomb contenant des dopants tels que Trioxyde d'Antimoine Sb_2O_3 , L'oxyde de Zinc ZnO , L'oxyde de fer Fe_2O_3 et L'oxyde Bismuth Bi_2O_3 et nous avons entrepris une étude par la méthode 'd'addition géométrique'.

La figure III-5 montre les spectres DRX typiques de la phase rhomboédrique (R) et la phase tétragonale (T). En dessous de la température de curie, la structure de la céramique piézoélectrique de type PZT se présente sous la forme de deux phases : l'une tétragonale (T) correspondant à la composition riche en Titane, l'autre rhomboédrique (R) correspondant à la composition riche en Zirconium. Dans la structure rhomboédrique (R), la raie (200) reste inchangée (fig III-5-a). dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002) [5,6] (fig III-5-b).

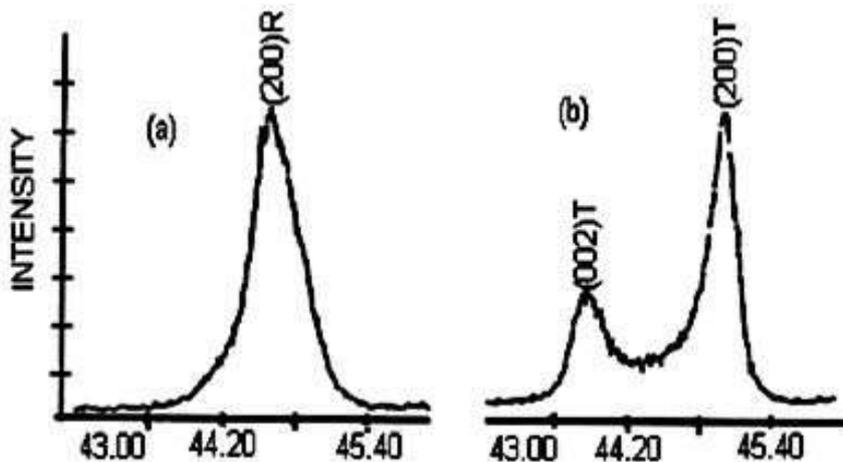


Figure (III-5) : Spectres typiques de DRX des phases: a) Rhomboédrique (R) ;b) Tétragonale (T)

- La frontière morpho-tropique de phase (T+R) est déterminée par l’observation des allures des raies diffractées.
- L’allure des raies diffractées par les échantillons où coexistent les deux phases tétragonale et rhomboédrique (T+R) peuvent être représentées par trois types de diagramme de diffraction selon la **figure III-6** [7].

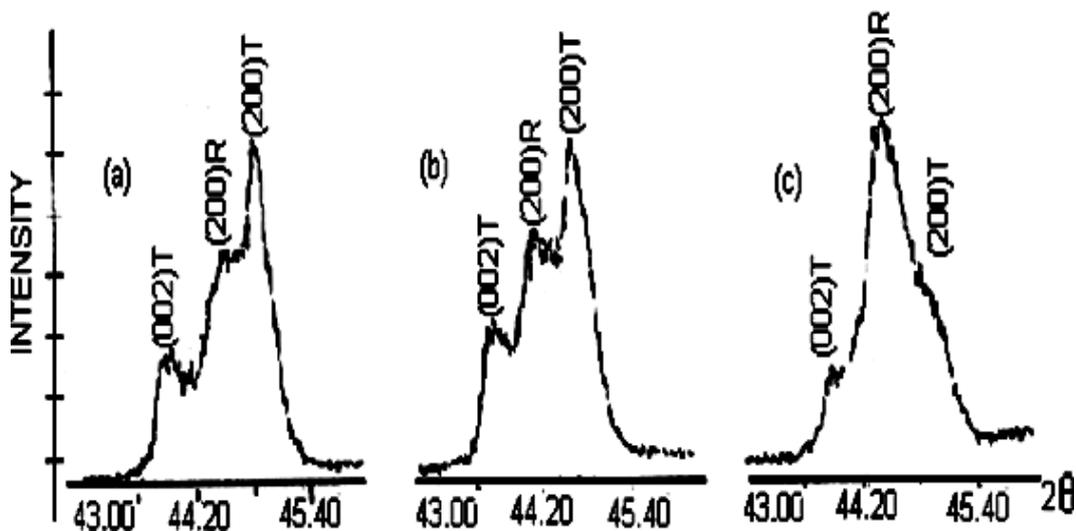


Figure III-6: Les spectres typiques de DRX des phases Tétragonale +Rhombohédrique (T+R).

Il est à noter que de nombreux chercheurs ont rapporté que la coexistence des phases tétragonale (T) et rhomboédrique (R) peut être détecté dans plusieurs régions du spectre de diffractogramme, elle n’est pas comprise dans telle ou telle région du spectre. Le **tableau III- 7** ci-dessous résume les régions en 2θ les plus importantes de coexistence des phases R et T [8].

Tableau III-7: Région de coexistence des phases Tétragonale –rhomboédrique et l’indexation des plans correspondant

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

Selon la bibliographie, la température de calcination des céramiques PZT dopées varie selon les dopants, en général, elle est entre 800°C et 900°C [9-11]. Les échantillons frittés à 1200 °C sont soigneusement broyés, puis analysés par diffraction des rayons X pour établir les phases cristallographique : tétragonale, rhomboédrique et tétragonale – rhomboédrique. Les échantillons frittés ont été caractérisés à l’aide d’un diffractomètre Miniflex 600 (Rigaku) utilisant le rayonnement Kα du cuivre ($\lambda_{Cu\ K\alpha1} : 1.54056 \text{ \AA}$). Les diagrammes de diffraction sont enregistrés dans le domaine angulaire $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$ qui semble être suffisant pour l’identification des différentes phases. La diffraction du rayon X sur tous les échantillons de PBZT-FZS est effectuée à l’ambiante.

Le résultat de diffraction des rayons X concernant les quatre échantillons de PZT dopé par ZnO, Fe₂O₃, Sb₂O₃ et Bi₂O₃ qui sont frittés à la température optimale 1200 °C est illustrés dans les figures III-7 (a), (b) (c) et(d) Les diffractogrammes montre qu’il ya une orientation préférentielle suivant le plan (hkl) (101) situé à l’angle de diffraction $2\theta=31.5^\circ$ [12].

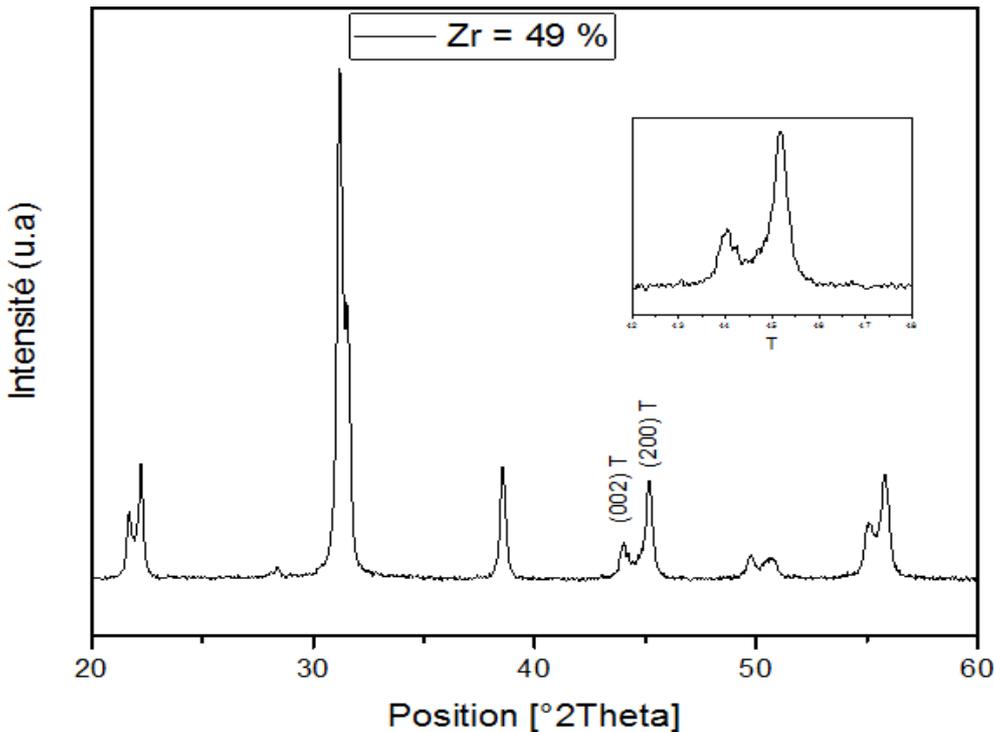


Figure (III-7-a) : Diffractogramme de PBZT-FZS (2/49/49) frittés à 1200 °C.

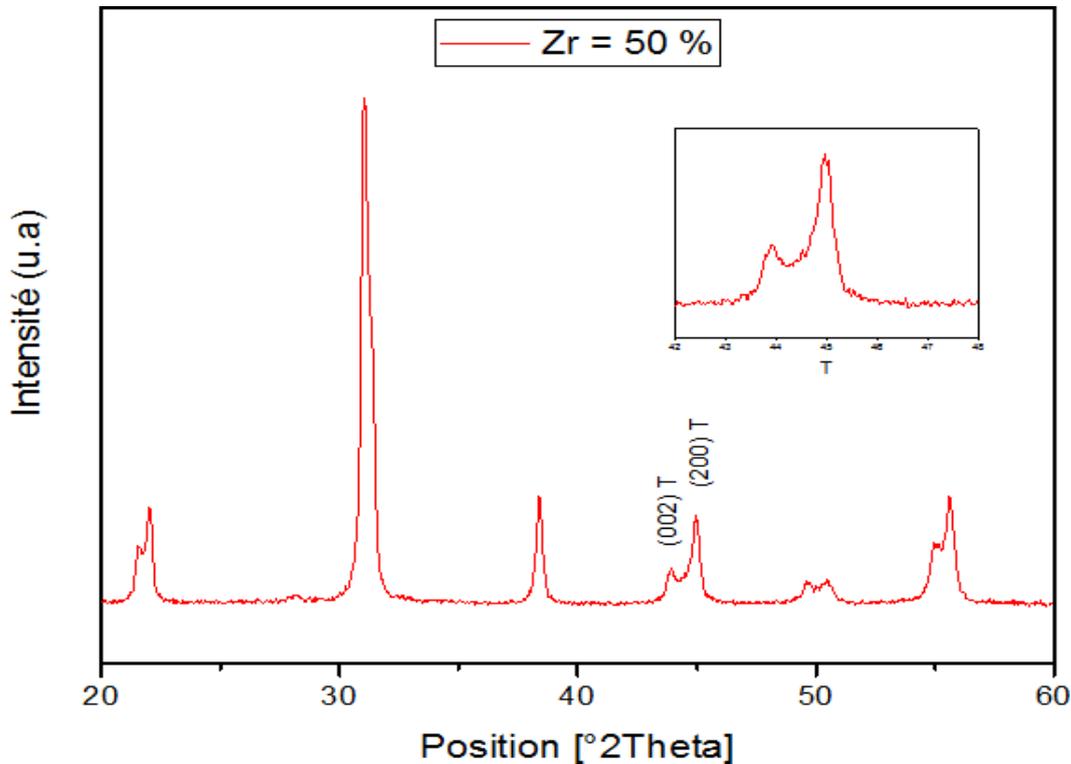


Figure (III-7-b) : Diffractogramme de PBZT-FZS (2/50/48) frittés à 1200 °C.

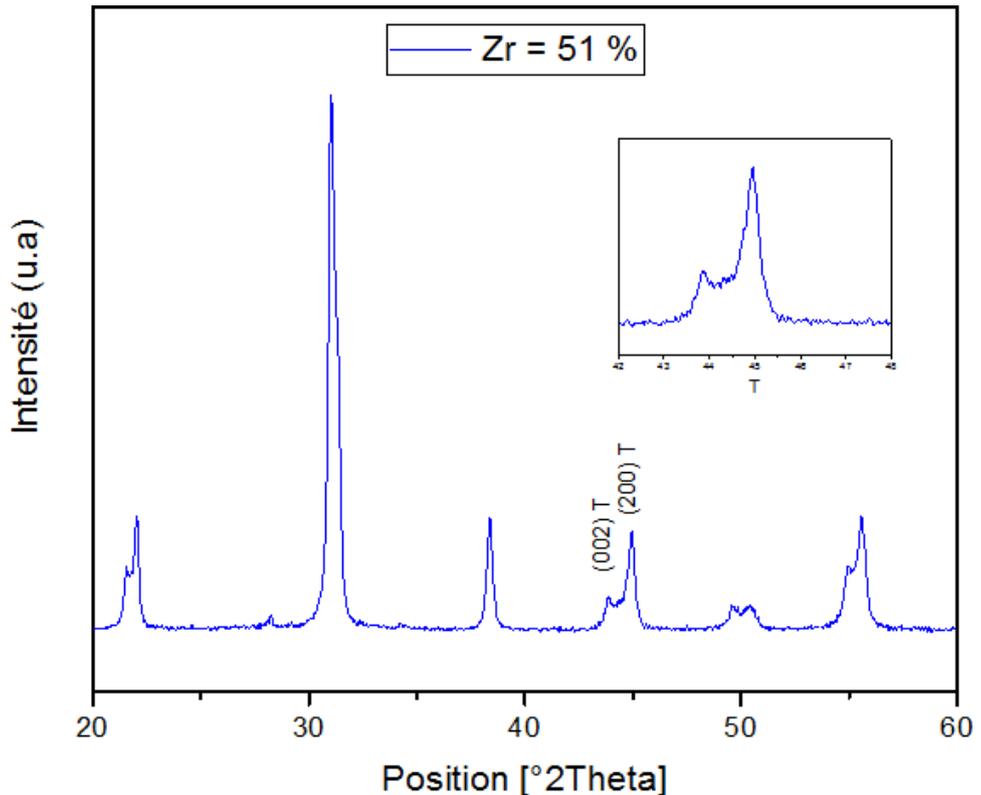


Figure (III-7-c) : Diffractogramme de PBZT-FZS (2/51/47) frittés à 1200 °C.

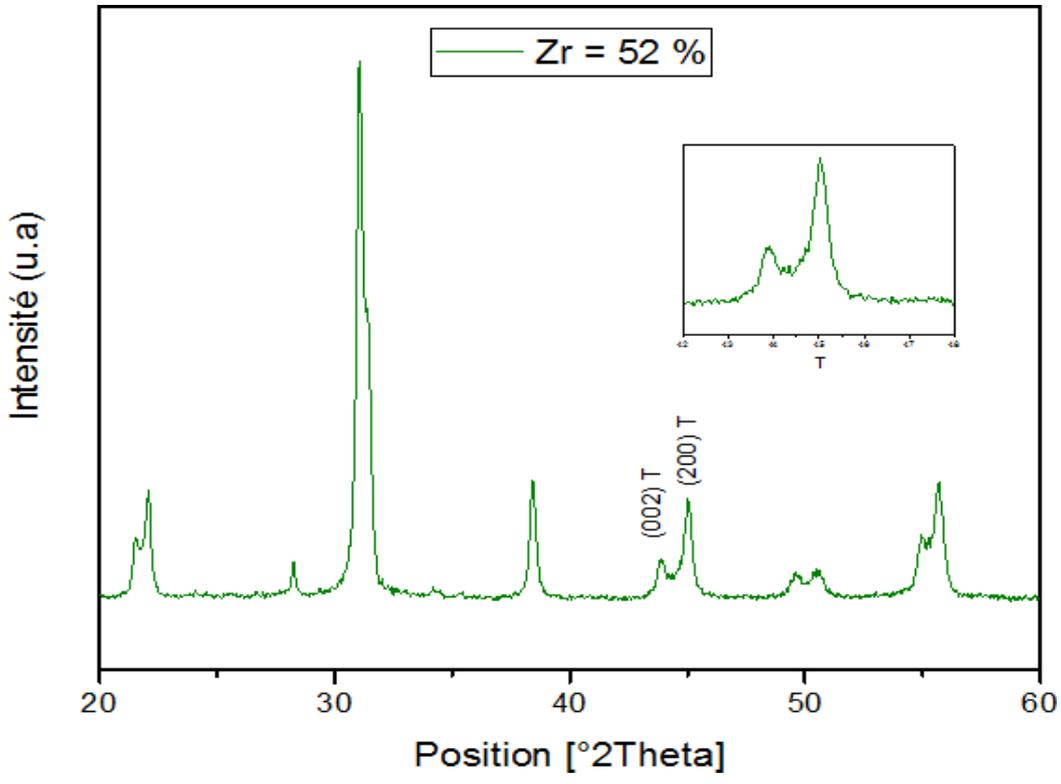


Figure (III-7-d) : Diffractogramme de PBZT-FZS (2/52/46) frittés à 1200 °C.

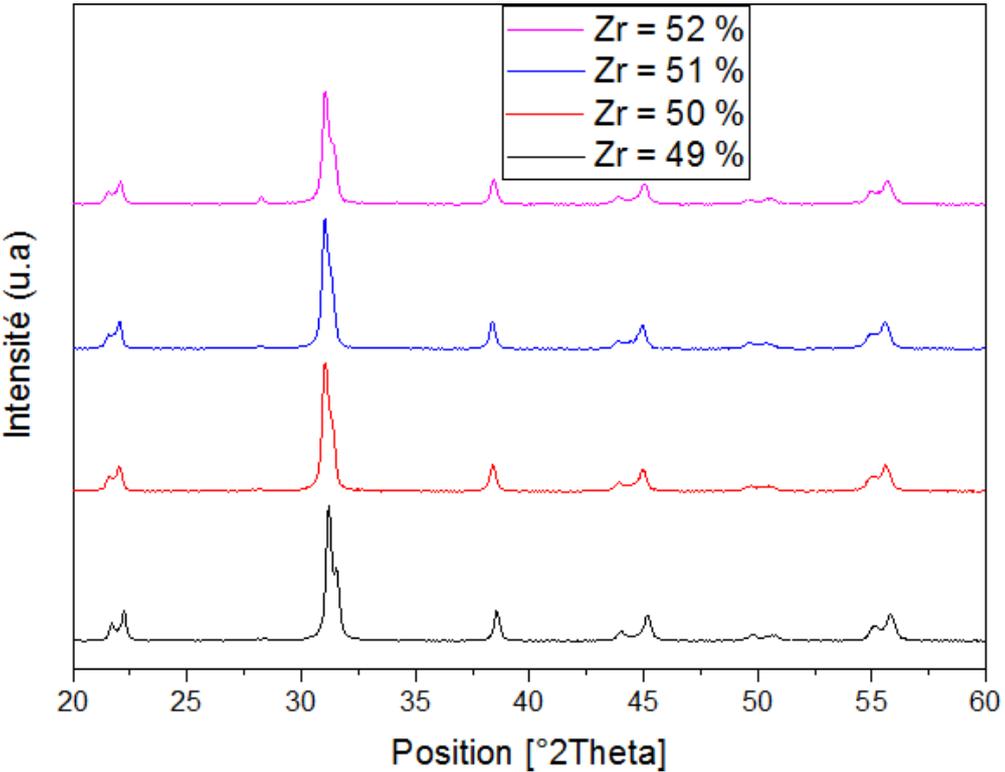


Figure (III-8) : Diffractogrammes des céramiques PBZT-FZS frittées à 1200 °C .

L'examen des diagrammes de diffraction des rayons X des différents échantillons de la solution solide PBZT-FZS frittée à 1200 °C montré que les céramiques ont toutes les symétries tétragonale (Tableau III-8). Il n'y a donc pas de coexistence des deux phases ferroélectriques Tétragonale et Rhomboédrique. La phase tétragonale (T) est caractérisé par les deux pics (002) T, (200) T dans le domaine 42-47°.

Tableau (III-8) : Nature des phases cristallographiques de tous les échantillons fritté à 1200°C.

N° d'échantillon	Matrice	Phase Cristallographique
1	$Pb_{0.95} Bi_{0.05} [Zr_{0.49} Ti_{0.49} (Fe_{1/5} Zn_{1/5} Sb_{3/5})_{0.02}] O_3$	T
2	$Pb_{0.95} Bi_{0.05} [Zr_{0.50} Ti_{0.48} (Fe_{1/5} Zn_{1/5} Sb_{3/5})_{0.02}] O_3$	T
3	$Pb_{0.95} Bi_{0.05} [Zr_{0.51} Ti_{0.47} (Fe_{1/5} Zn_{1/5} Sb_{3/5})_{0.02}] O_3$	T
4	$Pb_{0.95} Bi_{0.05} [Zr_{0.52} Ti_{0.46} (Fe_{1/5} Zn_{1/5} Sb_{3/5})_{0.02}] O_3$	T

On constate aussi la présence de la phase parasite (pyrochlore) pour tous les échantillons frittés à 1200 °C. Cette phase parasite reste toujours minoritaire pour tous les échantillons PBZT-FZS.

La quantité relative de la phase pyrochlore est estimée en utilisant l'équation du rapport de l'intensité des pics suivante [13,15].

$$\text{pyrochlore \%} = \frac{I_{\text{pyro.}}}{I_{\text{pyro.}} + I_{(110)}} \times 100$$

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

$I_{(110)}$: L'intensité du pic (110)

Les valeurs du pyrochlore passent de 2,127% à 5,970% quand la quantité de dopant Zr augmente de $z = 0,49$ à $z = 0,52$. Puisque la quantité de pyrochlore ne dépasse pas 6 % nos compositions sont considérées comme une seule phase PBZT-FZS dopée [14]. Le **Tableau III-9** résume tous les résultats de calcul de pourcentage de la phase pyrochlore dans nos échantillons.

Tableau (III-9): le pourcentage de la phase pyrochlore dans les diffractogramme des céramiques PBZT-FZS

N° d'échantillon	Matrice	Pyrochlore %
1	$\text{Pb}_{0,95} \text{Bi}_{0,05} [\text{Zr}_{0,49} \text{Ti}_{0,49} (\text{Fe}_{1/5} \text{Zn}_{1/5} \text{Sb}_{3/5})_{0,02}] \text{O}_3$	2,127
2	$\text{Pb}_{0,95} \text{Bi}_{0,05} [\text{Zr}_{0,50} \text{Ti}_{0,48} (\text{Fe}_{1/5} \text{Zn}_{1/5} \text{Sb}_{3/5})_{0,02}] \text{O}_3$	1,594
3	$\text{Pb}_{0,95} \text{Bi}_{0,05} [\text{Zr}_{0,51} \text{Ti}_{0,47} (\text{Fe}_{1/5} \text{Zn}_{1/5} \text{Sb}_{3/5})_{0,02}] \text{O}_3$	2,259
4	$\text{Pb}_{0,95} \text{Bi}_{0,05} [\text{Zr}_{0,52} \text{Ti}_{0,46} (\text{Fe}_{1/5} \text{Zn}_{1/5} \text{Sb}_{3/5})_{0,02}] \text{O}_3$	5,970

Puisque nos compositions sont considérées comme une structure monophasé, ceci confirme la diffusion homogène d'une part de Bi^{3+} en substituent partiellement Pb^{2+} (site A de la pérovskite) et d'autre part de $(\text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Sb}^{3+})$ en remplaçant partiellement aussi $\text{Zr}^{4+} / \text{Ti}^{4+}$ (site B de la pérovskite). Cette diffusion homogène est due aux valeurs des rayons ioniques qui

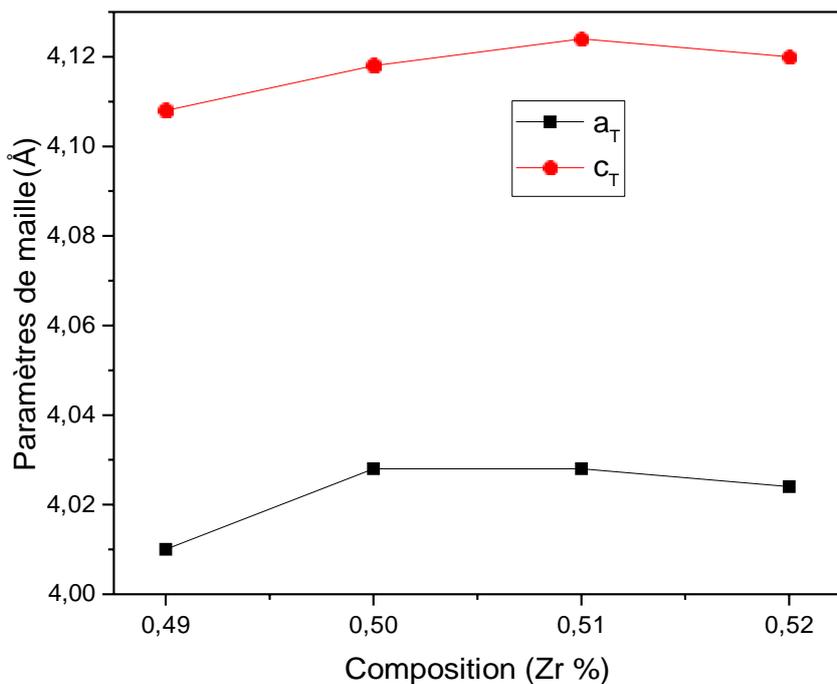
sont très proches des valeurs des rayons des cations Pb^{+2} et Zr^{4+} / Ti^{4+} respectivement du site A et site B de la pérovskite.

➤ Evolution des paramètres de maille

A une température fixe à 1200 °C, nous avons étudié l'évolution des paramètres de maille de la solution $Pb_{(1-y)}Bi_y [Zr_xTi_{0,98-x}(Fe_{1/5}Zn_{1/5}Sb_{3/5})_{0,02}]O_3$ en fonction de la composition en Zr. Les paramètres de maille sont déterminés par l'évolution de la position du pic de la phase Formée à l'aide de logiciel X'pert High score.

La figure III-9 montre une illustration de l'évolution des paramètres de maille (a_T , c_T) et le rapport de distorsion c_T/a_T en fonction de la composition en Zr. On constate que ces paramètres sont très sensibles à la variation de la composition et varié d'une façon très Légère lorsqu'on passe de la composition N° 1 à la composition N° 4. Le rapport distorsion de la structure pérovskite c_T/a_T montre une diminution puis une augmentation en fonction composition en Zr. La phase tétragonale (T) montre que les paramètres a_T et c_T augmente d'une façon très Légère quand la concentration de Zr augmente.

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



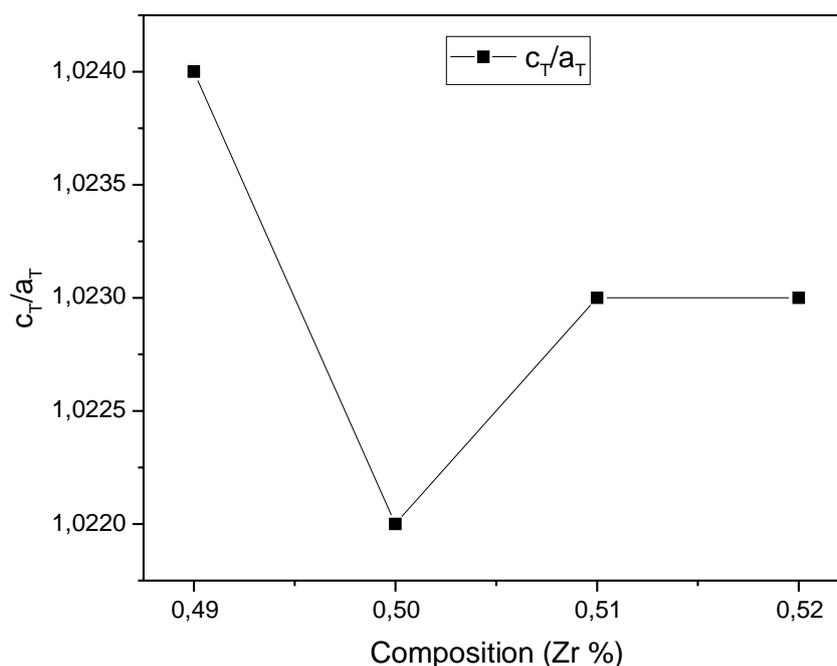


Figure (III-9) : Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en Fonction du taux de Zirconium pour tous les échantillons frittés à 1200°C.

III.4.2. 2. Analyse des phases par spectrométrie infrarouge (IR)

L'utilisation de la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), n'est qu'une étape complémentaire qui nous renseigne une autre fois sur la température de formation des solutions solides de PZT. L'analyse de la poudre traitée à température ambiante, Les échantillons calcinée à 900 °C et frittée à 1200 °C par IR (Figures III-10 (a et b)).

Pour la poudre de l'échantillon N° 2 (2/50/48) avant calcination et après le frittage à 1200 °C on observe la présence d'une bande intense entre 400 cm^{-1} et 800 cm^{-1} attribuée à la vibration de la liaison O-B-O qui confirme la formation de la phase pérovskite (ABO_3) de la PZT pour l'échantillon frittée [15]. La bande aux alentours de 3400 cm^{-1} Peut être attribuée à la bande de vibration d'OH de l'eau.

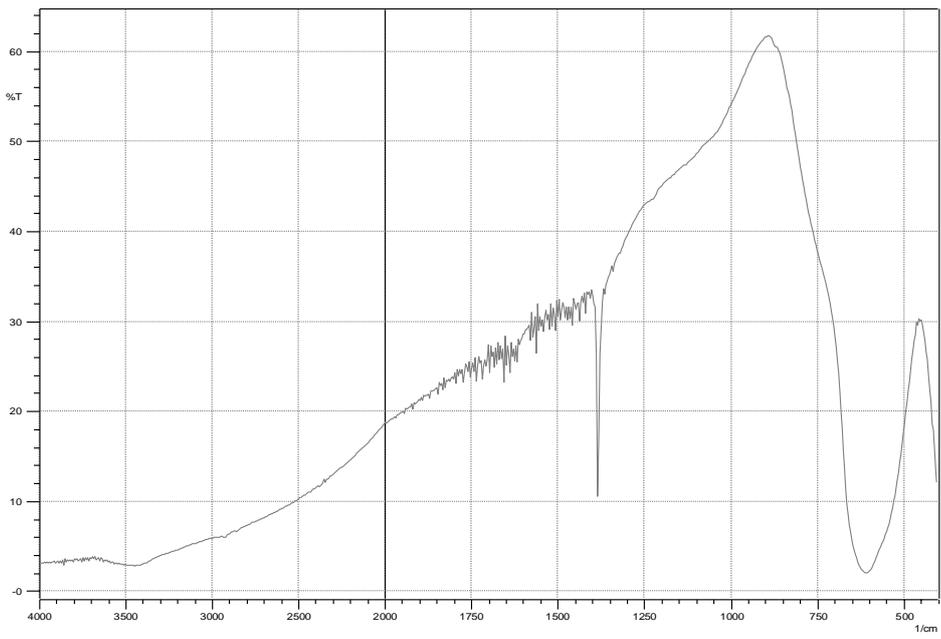


Figure (III-10-a) : Spectre d'absorption IR de la composition $Pb_{0.95} Bi_{0.05} [Zr_{0.50} Ti_{0.48} (Fe_{1/5} Zn_{1/5} Sb_{3/5})_{0.02}] O_3$ après la calcination.

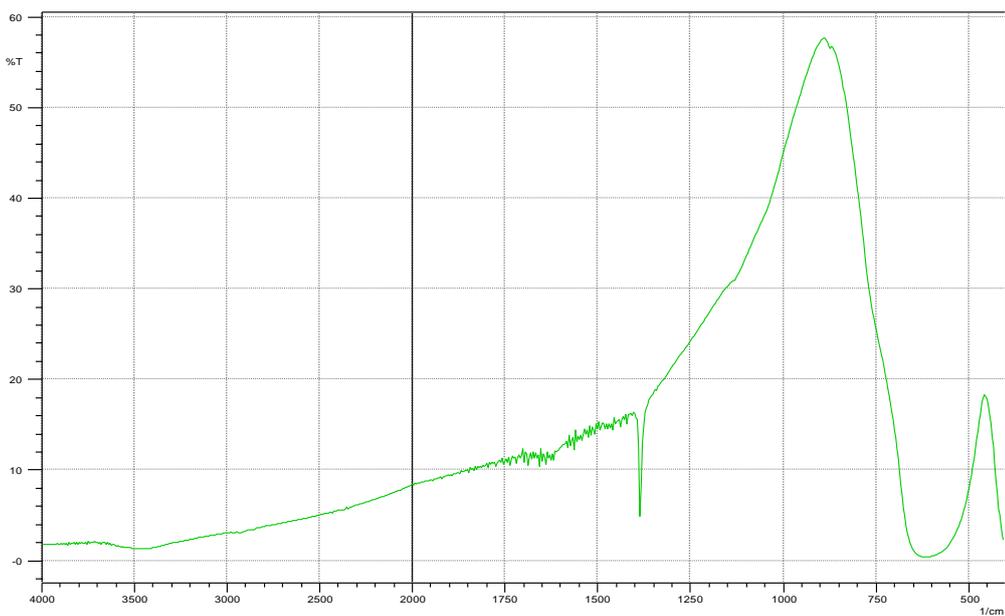


Figure (III-10-b) : Spectre d'absorption IR de la composition $Pb_{0.95} Bi_{0.05} [Zr_{0.50} Ti_{0.48} (Fe_{1/5} Zn_{1/5} Sb_{3/5})_{0.02}] O_3$ frittée à 1200 °C.

Bibliographies

- [1] **A. Malika.** Synthèse caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT: $Pb_{1-y} La_y [Zr_x Ti_z (Mo_{1/3} In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y}$, Thèse de doctorat, Univ. biskra .Algérie, 2013.
- [2] **Kahoul Fares , Hamzioui Louanes et Boutarfaia Ahmed .**Synthèse et caractérisation de nouvelles céramiques PZT-SFN, International Days of Organometallic Chemistry and Catalysis JICOC, 58-67,pp, 2012.
- [3] **A.Meklid.** Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type ZirconateTitanate de plomb (PZT), Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2018.
- [4] **A.Sakri,** Etude du système : $(1-x)Pb (Zn_{1/3},Sb_{2/3})O_3$ x $Pb_{0.98} La_{0.02} (Zr_{0.48},Ti_{0.52}) O_3$ Stabilité de la structure pérovskite et propriétés électromécaniques, Thèse de doctorat, Univ. biskra .Algérie, 2015.
- [5] **A. I. Kingon, P. J. Terblanche et J. B. Clark,** *ceramics int.* 8 , pp.108. 1982.
- [6] **Z.Khorsand, W. Majid,** Effet of solvent on structure and optical properties of PZT nanoparticles prepared by sol-gel method in infrared region, *Ceram Int*, 37, pp ,753, 2011.
- [7] **Amel, khariief.** *Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}La_zCa_x [(Zr_Y ; Ti_{1-Y})_{0.75}(Sb)_{0.25}] O_3$* , Mémoire de Magistère, Université de Constantine.Alger ,2012.
- [8] **O. Kribaa ,** Etude des caractéristiques microstructurales et électriques de la solution solide : $Pb_{1-x} ySm_xNd_y[(Zr_{0.55},Ti_{0.45})_{1-z},Z(Y_{2/3},Mo_{1/3})_{1/2},Z(Y_{2/3}, Ni_{1/3})_{1/2}]O_3$ dans le système quaternaire, Univ. biskra .Algérie, 2015.
- [9] **A. Meklid, A. Boutarfaia,** The effects of sintering temperature and titanium ratio on structural and electrical properties of new PZT-CNS ceramics. Model Meas Control C, 2018.
- [10] **N. Vittayakorn · G. Rujjanagul · X. Tan · H. He ·M. A. Marquardt · D. P. Cann** Dielectric properties and morphotropic phase boundaries in the $xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -(1-x) $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ pseudo-binary system, *J Electroceram*, 16, pp 141–149,2006.
- [11] **A. Boutarfaia &S. E. Bouaoud,** Tetragonal and Co- Rhombohedral Phase existence in the System: $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ - $Pb (Fe_{1/5}, Ni_{1/5} Sb_{3/5}) O_3$, *Ceramics International*, 22,

pp. 281-286. (1996).

- [12] **H. MENASRA, Z. NECIRA, K. BOUNEB, A. MAKLID, A. BOUTARFAIA,** Microstructure and Dielectric Properties of Bi Substituted PLZMST Ceramics. *Materials Sciences and Applications*, 4, 293-298, 2013.
- [13] **A. Garg and D. C. Agarwal,** *Effect of rare earth (Er, Gd, Eu, Nd and La) and bismuth additives on the mechanical and piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics*, *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 86, No. 2, pp. 134-143, 2001.
- [14] **H. Menasra, Z. Necira, K. Bounabe, M. Abba, A. Meklid, A. Boutarfaia,** Structural and electrical characterization of La³⁺ substituted PMS-PZT (Zr/Ti: 60/40) ceramics. *Mater. Sci. Poland*, 2018.
- [15] **S. R. Shanningrahi, F. E. H. Tay, K. Yao, and R. N. P. Choudhary,** *Effect of rare earth (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er and Yb) ion substitutions on the microstructural and electrical properties of sol-gel grown PZT ceramics*, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.24, pp. 163-170, 2004.

Conclusion générale

Durant ce travail de mémoire, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation des céramiques piézoélectriques de Zircono-Titanate de Plomb PZT de structure pérovskite $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$. Cette étude est réalisée tout en variant x et effectuant des substitutions en site A et B de la structure pérovskite par une matrice dopante PBZT-FZS d'un mélange des dopants accepteurs et donneurs (Bi_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 , Sb_2O_3), en vue de synthétiser de nouveaux matériaux présentant des propriétés Physique et structurale intéressantes.

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

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

Un traitement thermique à différentes température de frittage $1050^\circ C$, $1100^\circ C$, $1150^\circ C$, $1200^\circ C$ et $1250^\circ C$ est appliqué sur ces échantillons afin d'homogénéiser la solution solide et stabiliser la structure cristallographique.

Deux analyses sont utilisées pour l'indentification morphologique et structurale qui est la diffraction des rayons X (DRX), spectrométrie infrarouge (IR) .

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

- L'effet de la température de frittage sur la densité et la porosité a été étudié afin d'atteindre la température de frittage optimale. Cette température ($1200^\circ C$) correspond à la valeur maximale de la densité, donc la valeur minimale de la porosité et correspond aussi au produit de meilleure qualité.
- L'étude par diffraction des rayons X a permis de confirmer l'existence, à la température ambiante, d'une phase pérovskite à une symétrie tétragonale en parallèle à une autre phase parasite (pyrochlore). Cette phase pyrochlore accroît avec l'augmentation de Zirconium

et diminue avec l'augmentation de la température de frittage qui varie entre 1050°C et 1250°C.

- L'analyse IR Pour la poudre de l'échantillon N° 2 (2/50/48) avant calcination et après le frittées à 1200 °C montré l'existence d'une bande entre 800 cm^{-1} et 400 cm^{-1} qui est attribuée aux bandes de vibration de la liaison O-B-O. Elle caractérise la bande d'absorption de la structure pérovskite.
- La composition N°2 (2/50/48) est la meilleur Parce qu'elle présente une densité plus élevée et une porosité plus faible, cela signifie que cette composition est le meilleur.

D'après les résultats trouvés, on peut dire que les céramique PBZT-FZS présente une meilleur densification et cela est confirmée par analyse (DRX, IR) d'une part, et mérite l'étude de ces propriétés piézoélectriques et diélectriques pour savoir si accordable aux applications industrielle d'autre part.

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

Résumé

L'objectif principal de ce travail repose sur la synthèse, la caractérisation structurale et Physique d'un nouveau matériau en céramique de type PZT de structure pérovskite ABO_3 . Nous sommes intéressés à l'étude du système ternaire $Pb_{(1-y)}Bi_y [Zr_x Ti_{0,98-x} (Fe_{1/5}Zn_{1/5}Sb_{3/5})_{0,02}] O_3$ abrégé PBZT-FZS avec $49 \leq x \leq 52$.

Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par la méthode de synthèse par voie solide. Un traitement thermique a été appliqué sur ces compositions à différentes température : 1050 °C ,1100 °C ,1150 °C, 1200 °C et 1250°C successivement dans le but d'optimiser la température de frittage optimale ou la densité des échantillons est maximale et donc le produit est de meilleur qualité physique.

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées telles que : la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse IR.

L'étude par diffraction des rayons X a permis de confirmer l'existence d'une phase pérovskite a une symétrie tétragonale en parallèle a une autre phase parasite (pyrochlore).

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

Abstract

The main objective of This work is about synthesis, structural and physical characterization of a new ceramics materiel PZT of pérovskite structure ABO_3 . We are interested in the study of the ternary system $Pb_{(1-y)}Bi_y [Zr_x Ti_{0,98-x} (Fe_{1/5}Zn_{1/5}Sb_{3/5})_{0,02}] O_3$ abridge PBZT-FZS with $49 \leq x \leq 52$.

The samples selected for this study were prepared by the method of synthesis in a solid way. A thermal treatment was applied to these compositions at different temperatures: 1050 °C ,1100 °C ,1150 °C, 1200 °C et 1250°C successively in order to optimize the sintering temperature where the density of ceramics is at maximum (near theoretical density) and therefore the product is better physical quality.

Different techniques of characterization were used such as X- ray diffraction (XRD) analysis and IR analysis.

Preliminary X-ray structural analysis shows the formation of tétragonale structure with minority of pyrochlore phase.

Key words: Pérovskite / PZT / DRX / PBZT-FZS / MEB / Sintering.

الملخص

يرتكز الهدف الرئيسي من هذا العمل على اصطناع وتحديد الخصائص البنيوية لسيراميك النقي من نوع PZT ذو

بنية البيروفسكيت. اهتمنا بدراسة النظام الثلاثي يسمى $Pb_{(1-y)} Bi_y [Zr_x Ti_{0,98-x} (Fe_{1/5} Zn_{1/5} Sb_{3/5})_{0,02}] O_3$

يسمى PBZT- FZS حيث $49 \leq X \leq 52$

تم اصطناع مختلف عينات السيراميك وفق الطريقة الكلاسيكية للاصطناع الحراري للاكاسيد و قد تم تعريضها لدرجات

حرارة مختلفة 1250°C ، 1150°C ، 1200°C ، 1050°C ، 1100°C لتحديد الحرارة المثالية التي عندها تكون كثافة السيراميك

عالية و بالتالي تكون خصائصها الفزيائية جيدة

طبقت عدة طرق من اجل الدراسة : انعراج للأشعة السينية على المساحيق، تحليل الليزر و تحليل البنيوية مثل الجسيمات .

أكدت دراسة حيود الأشعة السينية (DRX) عن وجود طور البيروفسكيت ذو تناظر رباعي لكن مع تواجد طور ثانوي

يسمى البيروكلور .

الكلمات المفتاحية : بيروفسكيت / PBZT-FZS / DRX / PZT /تلييد .