



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

# MÉMOIRE DE MASTER

SCIENCES DE LA MATIÈRE  
CHIMIE  
CHIMIE DES MATÉRIAUX

Réf. : .... /CH2021

---

Présenté et soutenu par :  
**Chegar Nadjah & Sahnouni Fatima Zohra**

Le : Jeudi 24 Juin 2021

## **Effet de la substitution du plomb par le baryum sur la structure pérovskite des solutions solide : $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}\text{Al}_{0.025}\text{Sb}_{0.025})\text{O}_3$**

---

### **Jury :**

|                     |     |                      |           |
|---------------------|-----|----------------------|-----------|
| Dr BOUBEKRI Cherifa | MCA | Université de Biskra | Président |
| Dr MAKHLOUFI Rachid | MCB | Université de Biskra | Encadrant |
| Dr DJANI Fayçal     | MCA | Université de Biskra | Examineur |

Année universitaire : 2020/ 2021

# Remerciements

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

La première personne que nous tenons à remercier est notre encadreur **MAKHLOUFI RACHID** son précieux conseil, son encouragement, son attention, et surtout ses orientations très avisées qui nous a aidé à poursuivre cette étude jusqu'à la dernière minute.

Nous sommes très reconnaissantes au laboratoire de chimie de l'université Mohamed Kholder de Biskra.

Nous adressons également nos respectueux remerciements aux membres de jury de l'Université de Biskra, **Bouberkri Cherifa**, Maître de conférences (A), pour nous avoir fait l'honneur de présider le Jury et **Djani Fayçal** Maître de conférences (A) d'avoir examiné ce travail et participé au jury.

Nous remercions également les doctorants **Ben makhlouf Aymen** et **Messai Bahia** pour leur aide et leurs conseils.

Nous remercions également **Pr. Soltani Mohamed Toufik**, responsable de laboratoire de recherche physique photonique et nanomatériaux multifonctionnels(LPPNM) de l'université de Biskra.

Enfin, on remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

# Dédicaces

*Je dédie ce travail :*

*À ma mère SAIDA et mon père AHMED*

*À mon frère : Mohamed*

*À mes sœurs : Hayette, Mounira, Sara, Dikra*

*À mes amis (es) proches : Safa, Fatima, Rania*

*À ma binôme Fatima et sa famille*

*À toutes personnes que je connais*

*Nadjah*

# Dédicaces

*Je dédie ce travail :*

*À ma mère DALILA et mon père TAHAR*

*À me sœur : Khaoula*

*À mes amis (es) proches : Nadjah, Rania*

*À ma binôme Nadjah et sa famille*

*À toutes personnes que je connais*

*Fatima Zohra*

## *Sommaire*

Liste des figures

Liste de tableaux

### **Introduction générale**

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Introduction générale .....       | 1 |
| Références bibliographiques ..... | 3 |

### **Chapitre I : Généralités et Définitions**

|   |    |
|---|----|
| I.1. La piézoélectricité .....  | 5  |
| I.2. La ferroélectricité .....  | 5  |
| I.3. Les matériaux piézoélectriques .....   | 5  |
| I.4. Structure pérovskite idéale .....  | 6  |
| I.5. Stabilité de la structure .....  | 7  |
| I.5.1. Condition d'électroneutralité .....  | 8  |
| I.5.2. Condition Stœchiométrique .....  | 8  |
| I.5.3. Condition Géométrique .....  | 9  |
| I.6. Type des Pérovskites .....   | 9  |
| I.7. Solution solide de PZT .....   | 10 |
| I.8. Diagramme de phase de l'oxyde ternaire Pb (Zr <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> )O <sub>3</sub> ..... | 11 |
| Références bibliographiques .....   | 13 |

### **Chapitre II : Techniques Expérimentales**

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| II.1. La méthode céramique ..... | 15 |
|----------------------------------|----|

---

|   |    |
|---|----|
| II.2. Procédure expérimental .....  | 15 |
| II.2.1. Produits de départs .....   | 15 |
| II.2.1.1. Oxyde de plomb PbO .....  | 15 |
| II.2.1.2. Le dioxyde de Titane TiO <sub>2</sub> .....                       | 16 |
| II.2.1.3. L'oxyde de Zirconium ZrO <sub>2</sub> .....                       | 16 |
| II.2.1.4. Carbonate de baryum BaCO <sub>3</sub> .....                       | 16 |
| II.2.1.5. Le penta oxyde d'antimoine Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....   | 16 |
| II.2.1.6. L'oxyde d'aluminium Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....          | 16 |
| II.2.2. Préparation des poudres .....                                       | 18 |
| II.2.2.1. Pesée et mélange .....  | 18 |
| II.2.2.2. Broyage .....   | 18 |
| II.2.2.3. Calcination .....   | 19 |
| II.2.2.4. Rebroyage .....   | 21 |
| II.2.2.5. Mise en forme .....   | 21 |
| II.2.2.6. Frittage .....  | 22 |
| II.3. Les techniques de caractérisation .....                               | 23 |
| II.3.1. La diffraction des rayons X (DRX) sur poudre .....                  | 23 |
| II.3.1.1. Principe .....  | 24 |
| II.3.2. Spectrophotométrie infrarouge à transformé de fourrier (FTIR) ..... | 26 |
| II.4. Caractérisation morphologiques .....                                  | 28 |
| II.4.1. La masse volumique ( $\rho$ ) .....                                 | 28 |
| Références bibliographiques .....   | 30 |

## **Chapitre III : Résultats et discussion**

|                           |    |
|---------------------------|----|
| III.1. Introduction ..... | 33 |
|---------------------------|----|

---

|  |    |
|--|----|
| III.2. Synthèse des poudres .....                              | 33 |
| III.2.1. Les produits de départ.....                           | 33 |
| III.2.2. Préparations des compositions .....                   | 34 |
| III.3. Résultats et discussions .....                          | 36 |
| III.3.1. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre ..... | 36 |
| III.3.2. Analyse par spectrophotométrie infrarouge (IR).....   | 42 |
| III.3.3. La densité.....                                       | 43 |
| Conclusion générale .....                                      | 46 |

## Liste des figures

### Chapitre I :

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure I.1 :</b> Effets piézoélectrique direct et inverse.....  | 5  |
| <b>Figure I.2 :</b> Présentation des différentes classes cristallines. ....                              | 6  |
| <b>Figure I.3 :</b> Deux façons de représenter la structure pérovskite idéale.....                       | 7  |
| <b>Figure I.4 :</b> Maille cristalline du PZT. ....  | 11 |
| <b>Figure I.5 :</b> Diagramme de phase du Pb (Zr <sub>x</sub> , Ti <sub>1-x</sub> )O <sub>3</sub> . .... | 12 |

### Chapitre II :

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure. II.1 :</b> les différentes étapes de préparation des compositions.....                           | 17 |
| <b>Figure II.2 :</b> Etapes de préparation du mélange de réactifs.....                                      | 18 |
| <b>Figure II.3 :</b> broyage des poudres.....   | 19 |
| <b>Figure II.4 :</b> Four programmable, porte échantillon.....  | 19 |
| <b>Figure II.5 :</b> Schéma de cycle de calcination.....  | 20 |
| <b>Figure II.6 :</b> Rebroyage après la calcination.....  | 21 |
| <b>Figure II.7 :</b> Presse hydraulique utilisée pour la mise en forme des échantillons<br>(pastilles)..... | 22 |
| <b>Figure II.8 :</b> Frittage des pastilles.....  | 23 |
| <b>Figure II.9 :</b> Schéma représentant l'application de la loi de Bragg.....                              | 24 |
| <b>Figure II.10 :</b> Schéma représentant les éléments principaux d'un diffractomètre<br>automatique.....   | 25 |
| <b>Figure II.11 :</b> Diffractomètre Rigaku Miniflex 600.....   | 26 |
| <b>Figure II.12 :</b> spectrophotométrie PerkinElmer FT-IR Spectrum Two.....                                | 27 |
| <b>Figure II.13 :</b> Palmer électronique.....  | 28 |
| <b>Figure II.14 :</b> la Forme de pastille.....   | 29 |



**Chapitre III :**

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure III.1 :</b> Les étapes de préparation et de caractérisation de la solution solide. ....  | 35 |
| <b>Figure III.2 :</b> Diagrammes de diffraction typiques des phases : Tétragonale (T) et Rhomboédrique(R).....   | 36 |
| <b>Figure III.3 :</b> Diffractogrammes typiques (DRX) des phases dans la frontière morphotropique (T+R). ....  | 37 |
| <b>Figure III.4 :</b> Diffractogramme de la composition $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}\text{Al}_{0.025}\text{Sb}_{0.025})\text{O}_3$ .....                      | 38 |
| <b>Figure III.5 :</b> Diffractogramme de la composition $\text{Pb}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}\text{Al}_{0.025}\text{Sb}_{0.025})\text{O}_3$ ..... | 39 |
| <b>Figure III.6 :</b> Diffractogramme de la composition $\text{Pb}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}\text{Al}_{0.025}\text{Sb}_{0.025})\text{O}_3$ ..... | 39 |
| <b>Figure III.7 :</b> Diffractogramme de la composition $\text{Pb}_{0,4}\text{Ba}_{0,6}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}\text{Al}_{0.025}\text{Sb}_{0.025})\text{O}_3$ ..... | 40 |
| <b>Figure III.8 :</b> Diffractogramme de la composition $\text{Pb}_{0,2}\text{Ba}_{0,8}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}\text{Al}_{0.025}\text{Sb}_{0.025})\text{O}_3$ ..... | 40 |
| <b>Figure III.9 :</b> Diffractogramme de la composition $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}\text{Al}_{0.025}\text{Sb}_{0.025})\text{O}_3$ .....                      | 41 |
| <b>Figure III.10 :</b> Spectres IR des compositions $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}\text{Al}_{0.025}\text{Sb}_{0.025})\text{O}_3$ . ....        | 43 |
| <b>Figure III.11 :</b> Evolution de la densité en fonction de la température de frittage.....  | 44 |

---

---

## *Liste des tableaux*

**Chapitre I :**

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau I.1 :</b> Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance..... | 10 |
|--|----|

**Chapitre II :**

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau II.1 :</b> Conditions de calcination des poudre..... | 20 |
|---|----|

**Chapitre III :**

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau III.1:</b> Produits utilisés pour la synthèse..... | 33 |
|---|----|

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau III.2 :</b> Différentes compositions préparées..... | 34 |
|--|----|

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau III.3 :</b> Les masses nécessaires des oxydes pour les différentes compositions<br>$Pb_{1-x} Ba_x (Zr_{0.52} Ti_{0.43} Al_{0.025} Sb_{0.025})O_3$ ..... | 34 |
|--|----|

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau III.4 :</b> Région de coexistence des phases Tétragonale-Rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant..... | 37 |
|--|----|

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau III.5 :</b> Identification des phases pérovskites des poudres synthétisées..... | 42 |
|--|----|

# *Introduction générale*

## *Introduction générale*

Les matériaux zircono-titanate de plomb, appelés PZT Pb (Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>) O<sub>3</sub>, à structure pérovskite ABO<sub>3</sub>, ont attirés beaucoup d'attention dans la science théorique et technologique. Ceux-ci possèdent des propriétés intéressantes en raison de cette structure cristalline: propriétés ferroélectriques, propriétés piézoélectriques, propriétés diélectriques, propriétés pyroélectriques [1,2]. Les chercheurs ont mis en évidence l'intense activité piézoélectrique de ces matériaux surtout aux compositions proche de la frontière morphotropique de phase noté FMP, où coexistent les deux phases l'une tétragonale (riche en Ti) et l'autre rhomboédrique (riche en Zr) et exhibent des propriétés excellentes [3,4].

Les caractéristiques de ces matériaux dépendent de leur microstructure qui, elle-même, est entièrement déterminée par la composition chimique et par le procédé d'élaboration. Ces caractéristiques sont généralement améliorées par l'ajout d'un ou plusieurs cations qui vont se substituer au Pb<sup>2+</sup> en site (A) comme Ba<sup>2+</sup> [5].

Des études sont montrées que les dopants conduisent au déplacement de la frontière morphotropique. 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 [6].

Le but de notre travail est d'étudier l'effet de substitution du plomb par le baryum sur les propriétés structurales, et morphologiques de Pb<sub>1-x</sub> Ba<sub>x</sub> (Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.43</sub>Al<sub>0.025</sub>Sb<sub>0.025</sub>) O<sub>3</sub> synthétisés par la méthode céramique.

Ce mémoire se compose de trois chapitres :

- **Chapitre I :** Fait une présentation générale des pérovskites de type ABO<sub>3</sub>, la structure de la maille pérovskite et les solutions solides PZT.

- **Chapitre II :** Décrit la méthode de préparation des pérovskites (méthode céramique), les étapes de travail expérimental, et les différentes méthodes de caractérisation (DRX, IR,...).
- **Chapitre III :** Présente la caractérisation des compositions par DRX et IR. Les résultats obtenus ont été évidemment discutés dans ce chapitre.
- L'ensemble de ce travail est finalisé par une conclusion générale.

### *Références bibliographiques*

- [1] **I. ACHOUR & Y. BOUABDALLAH**, Effet du taux de Gd sur les propriétés physico-chimiques de la solution solide Pb [(Zr, Ti)<sub>0,48</sub>(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0,01</sub>(Ni<sub>1/3</sub>Sb<sub>2/3</sub>)<sub>0,01</sub>]<sub>0,99</sub>O<sub>3</sub>, Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2020.
- [2] **L.G. TEJUCA, J.L.G. FIERRO**, Properties and applications of perovskite-type oxides, CRC Press-Taylor & Francis, (1993).
- [3] **A. MEKLID**, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate - Titanate de plomb (PZT), Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, 2018.
- [4] **L. WEI, X. ZHIJUN, C. RUIQING, F. PENG, Z. GUOZHONG**, Dielectric and piezoelectric properties of Ba(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> lead-free ceramics, Brazilian Journal of Physics, vol. 40, no. 3, 2010.
- [5] **N. SID & A. CHAIB**, Synthèse et caractérisation structurale d'une solution solide de type NaNbO<sub>3</sub>-BaTi<sub>0,9</sub>(W<sub>1/2</sub>, Mg<sub>1/2</sub>)<sub>0,1</sub>O<sub>3</sub>, Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2020.
- [6] **M. ABBA**, Synthèse caractérisation et étude des propriétés piézo-électriques des céramiques de type PZT : Pb<sub>1-y</sub>La<sub>y</sub>[Zr<sub>x</sub>Ti<sub>z</sub>(Mo<sub>1/3</sub>In<sub>2/3</sub>)<sub>1-(x+z)</sub>]<sub>1-y/4</sub>O<sub>3</sub>, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, 2013.

*Chapitre I :*  
*Généralités et Définitions*

## I.1. La piézoélectricité

Un cristal piézoélectrique génère de l'électricité lorsqu'il est soumis à une contrainte mécanique. C'est l'effet direct ou générateur. De la même manière, l'effet inverse ou moteur se traduit par une déformation du cristal sous l'effet d'un champ électrique [1].

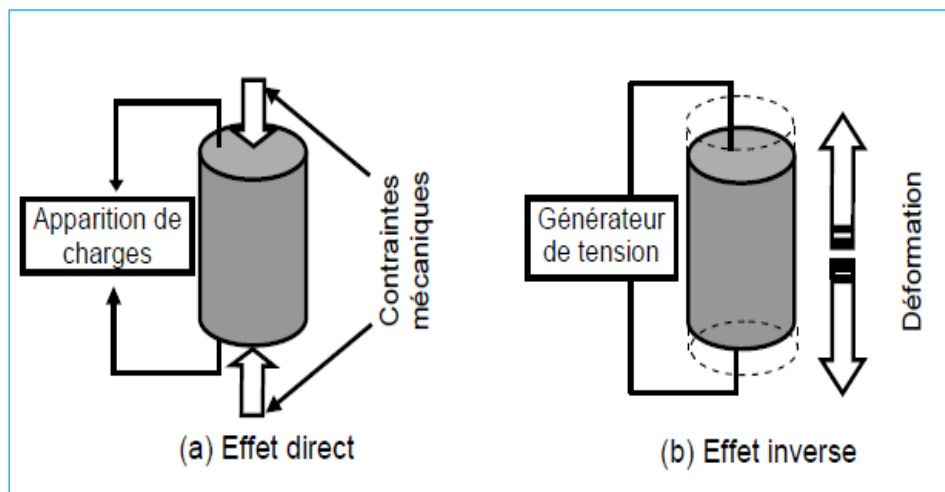


Figure I.1 : Effets piézoélectrique direct et inverse.

## I.2. La ferroélectricité

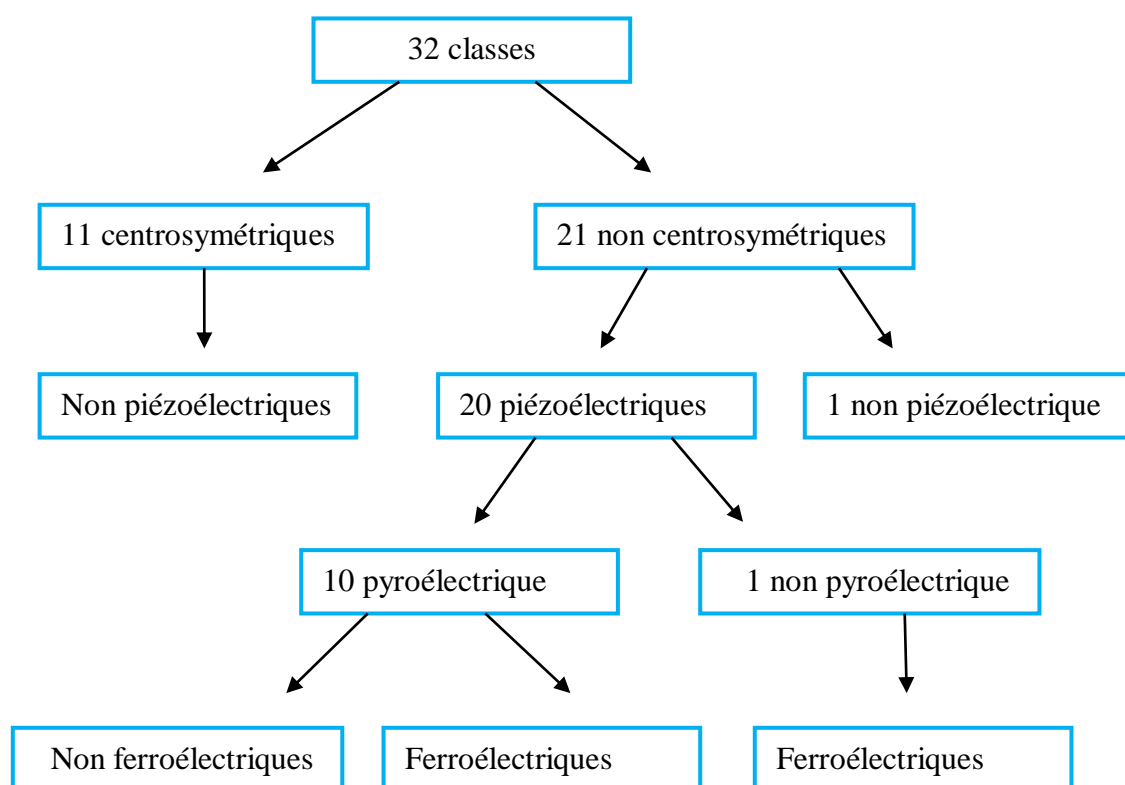
Matériau ferroélectrique possède une polarisation spontanée même en absence d'un champ électrique extérieur en dessous de la température de Curie. Cette polarisation spontanée est susceptible d'être réorientée ou même renversée sous l'action du champ électrique extérieur [2].

## I.3. Les matériaux piézoélectriques

Parmi les matériaux intelligents existant, les matériaux piézoélectriques sont les plus utilisés pour plusieurs raisons. Tout d'abord, il existe plusieurs types de matériaux dits piézoélectriques offrant des avantages différents [3].



Dans la Figure I.2 [4] résume les 32 classes cristallines partagées en deux catégories. La première regroupe 11 classes contenant un centre de symétrie alors que le reste est non centrosymétriques ; dont 20 sont piézoélectrique, divisés en deux sous-groupes pyroélectriques et non pyroélectriques. Les pyroélectriques disposant d'un dipôle permanent mobile dans le réseau cristallin sous l'influence d'un champ électrique extérieur, sont dites ferroélectriques [5].

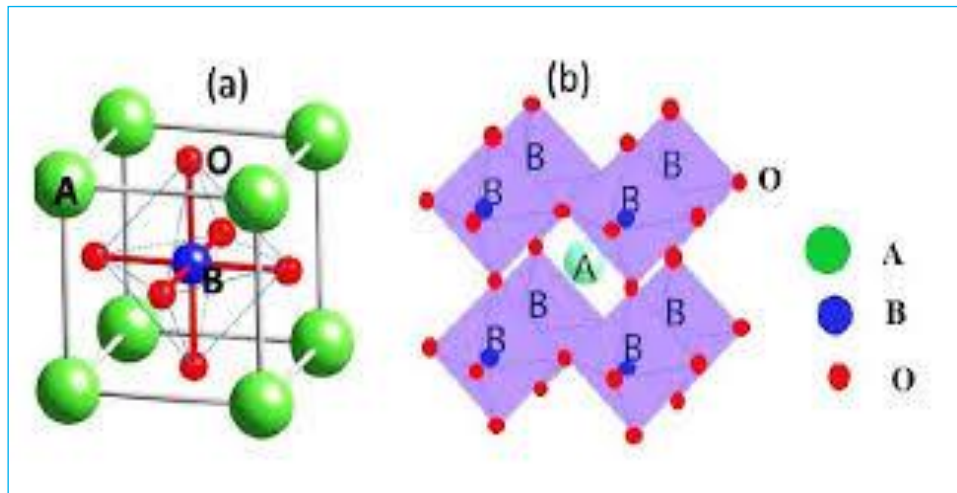


**Figure I.2 :** Présentation des différentes classes cristallines.

#### I.4. Structure pérovskite idéale

On désigne sous la dénomination pérovskite oxyde un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique  $ABO_3$ . Sa maille contient une seule molécule  $ABO_3$  où A représenté un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) et B un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, W, Zr,

Nb, Ta, ...). O est l'ion oxygène. La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  où les atomes A occupent les sommets du cube, les atomes B le centre et les atomes d'oxygène O les faces (figure I.3).



**Figure I.3** : Deux façons de représenter la structure pérovskite idéale.

En fonction des types d'atomes qui occupent les sites A et B, on distingue :

- Les structures  $ABO_3$  dont les sites **A** et **B** sont occupés par un seul type d'atome : elles constituent **les pérovskites simples** :  $PbTiO_3$ ,  $BaMnO_3$ ,  $KNbO_3$ , ...

- Celles dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : elles constituent **les pérovskites complexes** :

$La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ ,  $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$ ,  $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$  [6].

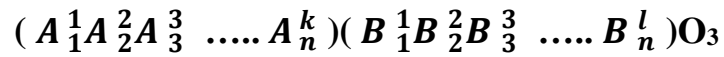
## I.5. Stabilité de la structure

D'un point de vue thermodynamique, la stabilité de la structure pérovskite dépend de trois facteurs essentiels :

- Condition d'électroneutralité
- Condition Stoechiométrique
- Condition Géométrique

### I.5.1. Condition d'électroneutralité

Soit le composé de structure pérovskite suivant :



Les cations A et B doivent satisfaire :

$$\sum_{i=1}^K X_{A_i} n_{A_i} + \sum_{j=1}^l X_{B_j} n_{B_j} = 6$$

Avec :

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

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

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

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

### I.5.2. Condition Stœchiométrique

$$\sum_{i=1}^K X_{A_i} = 1 ; 0 \leq X_{A_i} \leq 1$$

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

### I.5.3. Condition Géométrique

Goldschmidt en 1927 a défini ainsi un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance  $t$  (facteur de Goldschmidt), qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite comme :

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

Avec :

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

$$\bar{R}_{B_j} = \sum_{j=1}^K X_{B_j} R_{B_j} \quad : \text{Moyenne des rayons des atomes } B_j \text{ [7].}$$

### I.6. Type des Pérovskites

La structure cubique est observée pour  $t$  très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par  $t$  compris entre 0.75 et 1.06.

Ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de  $t$  par rapport à sa valeur idéale. En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, montrées dans le tableau suivant [7] :

**Tableau I.1** : Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.

|                                 |  |   |  |                                |
|---------------------------------|--|---|--|--------------------------------|
| <b>t &gt; 1.06</b><br>hexagonal | <b>0.75 &lt; t &lt; 1.06</b><br>pérovskite |   |  | <b>t &lt; 0.75</b><br>ilménite |
|                                 | <b>0.99 &lt; t &lt; 1.06</b><br>cubique    | <b>0.96 &lt; t &lt; 0.99</b><br>distorsion<br>rhomboédrique | <b>0.75 &lt; t &lt; 0.95</b><br>Distorsion<br>orthorhombique |                                |

### I.7. Solution solide de PZT

Les composés à base d'oxyde de formule générale  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  de structure pérovskite ( $\text{ABO}_3$ ) appelées PZT présentent des propriétés particulièrement intéressantes. Elles sont ferroélectriques dans une grande gamme de températures y compris à température ambiante.

Les PZT sont préparés à partir d'un mélange binaire de  $\text{PbTiO}_3$  (ferroélectrique) et de  $\text{PbZrO}_3$  (antiferroélectrique) figure I.4. Il faut savoir que ce mélange est miscible en toutes proportions. Les caractéristiques piézoélectriques et diélectriques des solutions solides  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  sont nettement supérieures à celles des composés initiaux.

Les propriétés de ces PZT sont optimales au voisinage de la composition  $\text{Zr}/\text{Ti}=0.47-0.53$  qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques [4,8, 9].

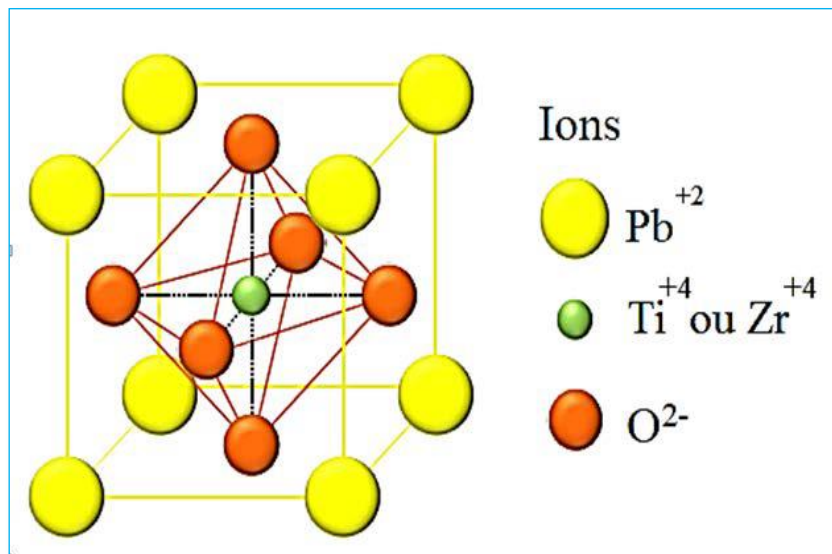


Figure I.4 : Maille cristalline du PZT.

### I.8. Diagramme de phase de l'oxyde ternaire $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

Le diagramme de phase du mélange  $\text{PbZrO}_3$  et  $\text{PbTiO}_3$  proposé par Jaffe en fonction de pourcentage et de la température est montré sur le schéma.

La zone notée **AF** correspondante à une céramique pauvre en titane est antiferroélectrique orthorhombique, et qui ne présente pas d'intérêt ici car non piézoélectrique.

Au-dessus de la température de Curie, c'est dans la phase cubique que le PZT cristallise. En dessous de cette température  $T_c$ , différentes structures deviennent possibles en fonction du rapport de Zr et de Ti.

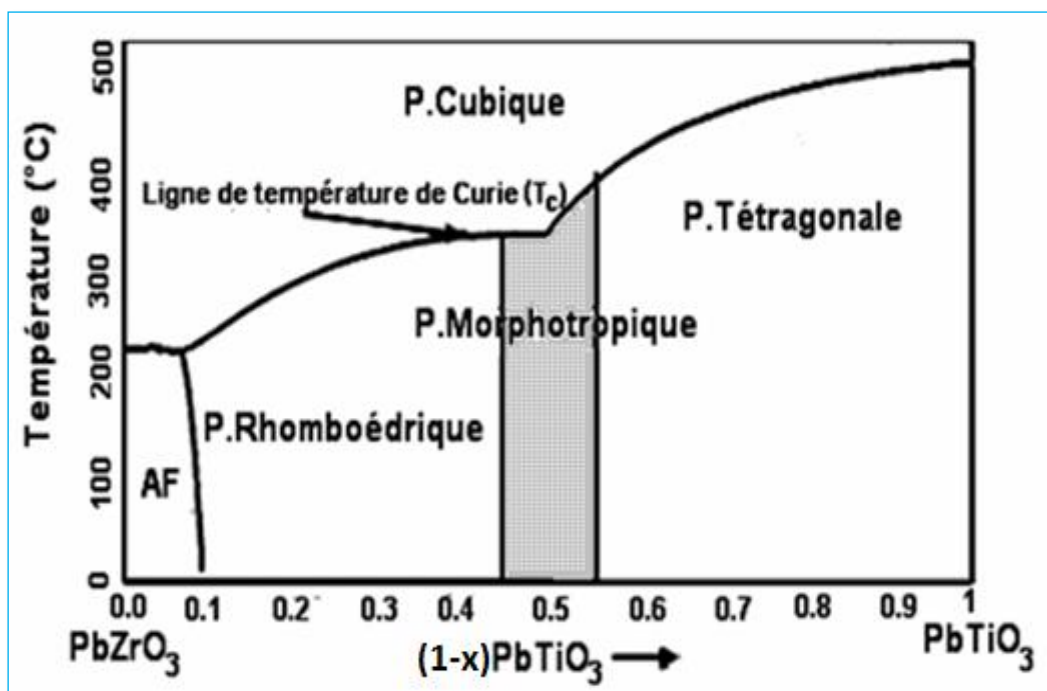
Nous pouvons classer ces structures en fonction du taux de zirconium noté  $\langle x \rangle$  dans la formule générale  $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  :

- Pour  $x > 0,55$ , nous sommes dans le domaine riche en zirconium et la phase de cristallisation présente une structure rhomboédrique.
- Pour  $x < 0,45$ , nous sommes dans le domaine riche en titane et cette fois la phase de cristallisation présente une structure tétragonale.

- Pour une valeur de  $x$  entre 0,45 et 0,55, nous avons un mélange des deux structures et c'est pour cette raison que cette phase se nomme morphotropique FMP (la partie grisée sur la figure).

C'est dans cet intervalle que les propriétés piézoélectriques du PZT sont les meilleures, et cette frontière dépend du procédé d'élaboration.

Des études récentes montrent que cette région est constituée non seulement d'un mélange de phases tétragonale et rhomboédrique mais également d'une phase monoclinique [4].



**Figure I.5 :** Diagramme de phase du  $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ .

### *Références bibliographiques*

- [1] **D. TALANTIKITE**, Synthèse et caractérisations de phases oxyfluorées dérivées de pérovskites  $ATiO_3$  : A = Ca, Sr, Ba, Thèse de doctorat, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene de Alger, 2008.
- [2] **K. BOUNAB**, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, 2015.
- [3] **A. SAKRI**, Etude du système :  $(1-x)Pb(Zn_{1/3}, Sb_{2/3})O_3 - xPb_{0.98}La_{0.02}(Zr_{0.48}, Ti_{0.52})O_3$  Stabilité de la structure pérovskite et propriétés électromécaniques, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, 2015.
- [4] **L. BEN AMOR**, Les propriétés électriques et structurales des céramique quaternaires de type PZT, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, 2018.
- [5] **H. KAOUADJI**, Initiation à la préparation et caractérisation des matériaux PZT  $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$ , Mémoire de master, Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen, 2019.
- [6] **M. LEBID**, Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système  $LaFeO_3$ , Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2012.
- [7] **A. MEKLID**, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate - Titanate de plomb (PZT), Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, 2018.
- [8] **M. ABBA, Z. NECIRA, N. ABDESSALEM, A. MEKLID, H. MENASRA, A. BOUTARFAIA**, Elaboration and dielectric characterization of a doped ferroelectric material type PZT, Journal of Fundamental and Applied Sciences, p 210 -213, 2013.



*Chapitre II :*  
*Techniques Expérimentales*

En général, la synthèse de la céramique fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être rassemblées en quatre parties [1] :

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

## II.1. La méthode céramique

La méthode céramique, c'est la méthode la plus simple pour la production de matériaux céramiques. Cette méthode de synthèse consiste à faire réagir à haute température un mélange pulvérulent d'oxydes et/ou de carbonates des espèces à introduire. Il peut se décomposer en trois étapes : le mélange, broyage et la calcination. Les réactifs de départ (ou précurseurs) sont généralement l'oxyde de plomb (PbO), le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) et le dioxyde de zirconium (ZrO<sub>2</sub>) [2].

## II.2. Procédure expérimental

### II.2.1. Produits de départs

#### II.2.1.1. Oxyde de plomb PbO

L'Oxyde de Plomb est un solide jaune avec une structure orthorhombique  $a = 5.489 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.755 \text{ \AA}$  et  $c = 5.891 \text{ \AA}$  portant alors le nom massicot ou sous forme d'un solide rouge 40 (Litharge) de structure quadratique  $a = 3.9729 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.0192 \text{ \AA}$  et qui présente un point de fusion à 880 °C. Il y a une transition de l'Oxyde rouge au jaune à 587 °C [3].

### II.2.1.2. Le dioxyde de Titane $\text{TiO}_2$

C'est une poudre blanche à froid et jaune à chaud. Il présente un point de fusion à  $2000\text{ }^\circ\text{C}$  et un point d'ébullition à  $3000\text{ }^\circ\text{C}$ . Le rutile  $\text{TiO}_2$  est de structure tétragonale et de paramètres  $a = 4.59\text{ \AA}$  et  $c = 2.96\text{ \AA}$  [4].

### II.2.1.3. L'oxyde de Zirconium $\text{ZrO}_2$

Zirconia (Oxyde de Zirconium) c'est une poudre de couleur blanche. Il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion, une conductivité thermique basse. La structure est de type fluorine. La maille est monoclinique de paramètres  $a = 5.14\text{ \AA}$ ,  $b = 5.20\text{ \AA}$  et  $c = 5.21\text{ \AA}$ . Sa température de fusion est de  $2700\text{ }^\circ\text{C}$  [5].

### II.2.1.4. Carbonate de baryum $\text{BaCO}_3$

C'est une poudre blanche présente un point de fusion à  $811\text{ }^\circ\text{C}$  et un point d'ébullition à  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ . System cristallin orthorhombique, dimension de la maille  $a = 5.31\text{ \AA}$ ,  $b = 8.904\text{ \AA}$  et  $c = 6.43\text{ \AA}$ . Densité 4.3 et la masse molaire  $197.37\text{g/mol}$  [6].

### II.2.1.5. Le penta oxyde d'antimoine $\text{Sb}_2\text{O}_5$

C'est une poudre blanche, présente un point de fusion à  $380\text{ }^\circ\text{C}$ , et la masse molaire  $323.51\text{g/mol}$ .

### II.2.1.6. L'oxyde d'aluminium $\text{Al}_2\text{O}_3$

C'est une poudre blanche, présente un point de fusion à  $2072\text{ }^\circ\text{C}$  et un point d'ébullition à  $2977\text{ }^\circ\text{C}$ .

La fabrication des céramiques se fait en plusieurs étapes comme on peut voir sur la figure II.1 [7] :

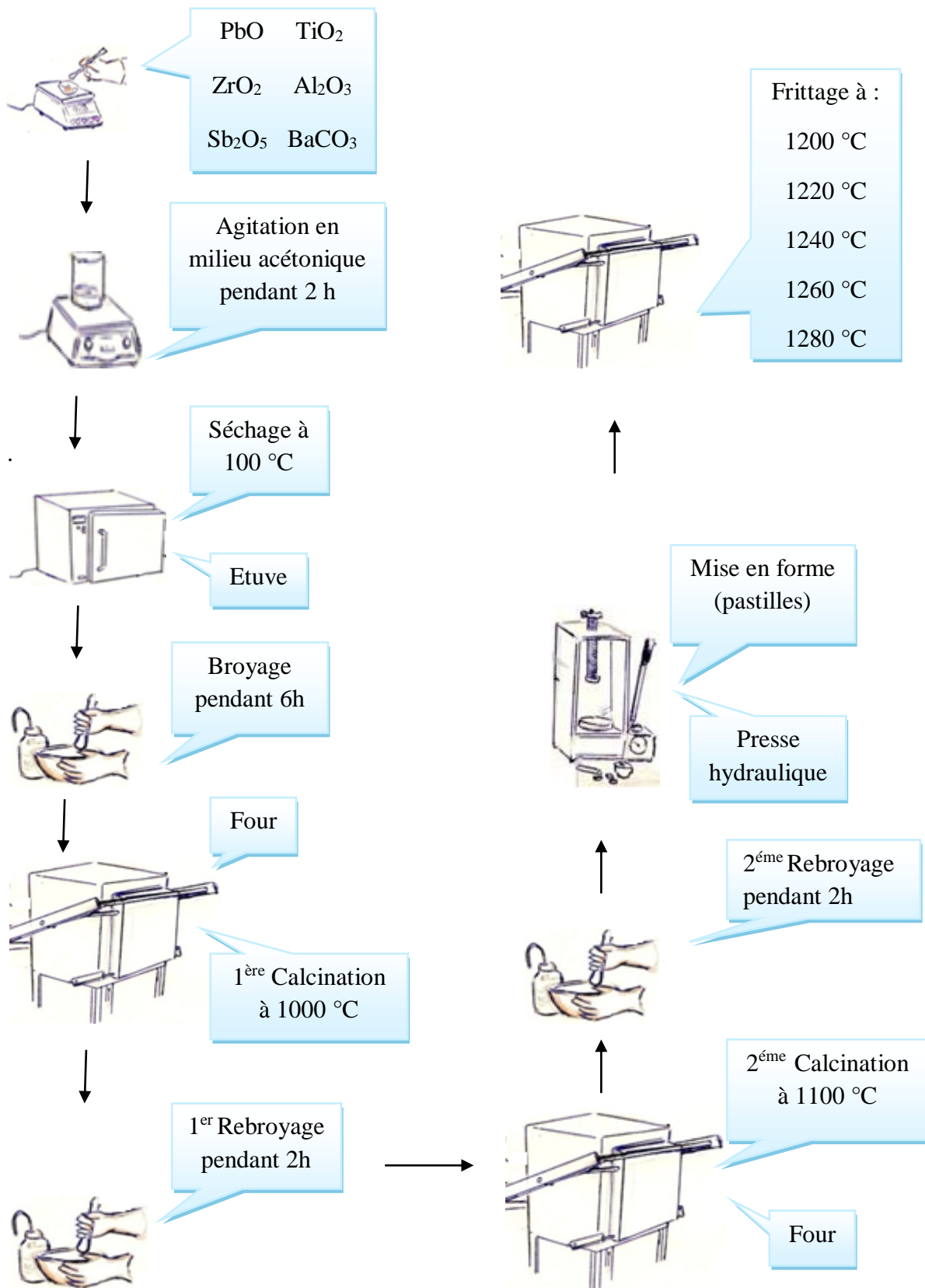


Figure II.1 : les différentes étapes de préparation des compositions.

## II.2.2. Préparation des poudres

### II.2.2.1. Pesée et mélange

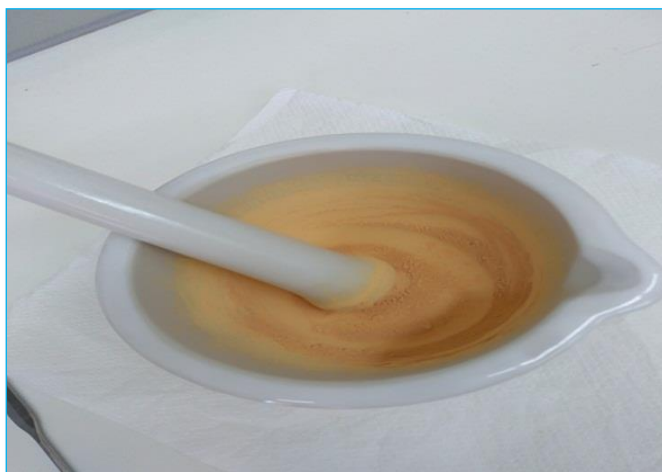
Les poudres de départ (oxydes de bases et dopant) sont pesées et mélangées en quantités stœchiométriques en respectant l'équation de la réaction. Ce mélange peut se faire en milieu alcoolique (acétonique) dans un bécher, l'étape d'homogénéisation de la poudre du mélange est réalisée par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique et cela pendant 2 heures de temps. Puis, la pâte obtenue, est séchée à 100 °C dans une étuve. Il faut noter que notre choix de l'acétone c'est basé sur le fait que ceci possède un point d'évaporation basse, ce qui facilite le séchage et aussi car il ne réagit avec aucun produit du mélange [3].



**Figure II.2 :** Etapes de préparation du mélange de réactifs.

### II.2.2.2. Broyage

On fait le broyage dans un mortier pendant six heures. Ceci permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la formation de phase par diffusion solide/solide plus rapide [3].



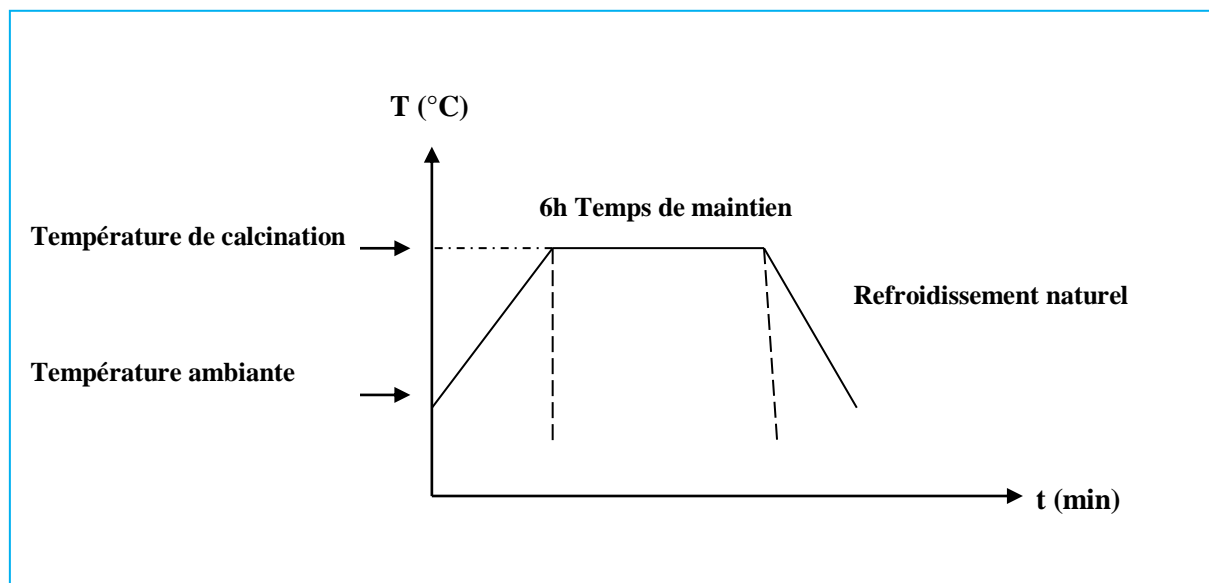
**Figure II.3 :** Broyage des poudres.

### II.2.2.3. Calcination

Cette étape a pour but de transformer le mélange de poudres en un matériau de composition et de phase cristalline bien définie. Dans ce but, les compositions en poudres, placés dans des creusets d'alumines, sont soumis à un cycle thermique au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase pérovskite recherchée [8].



**Figure II.4 :** Four programmable, porte échantillon.



**Figure II.5** : Schéma de cycle de calcination.

La calcination de nos poudres a été réalisée dans un four sous air (Nabertherm) à régulation programmable permettant d'ajuster les principaux paramètres de traitement thermique, qui influent directement sur la formation de la phase cherchée et qui sont : la vitesse de montée en température ( $2\text{ °C/min}$ ), la température de 1<sup>ère</sup> calcination ( $1000\text{ °C}$ ) et la 2<sup>ème</sup> calcination ( $1100\text{ °C}$ ), la durée du palier thermique ( $8\text{h}7\text{min}$ ) pour la 1<sup>ère</sup> calcination et ( $8\text{h}57\text{min}$ ) pour la 2<sup>ème</sup> calcination (tableau II.1). La figure II.4, présente le four utilisé, la porte échantillon (creuset en alumine) ainsi que le schéma de cycle de l'étape de la calcination.

**Tableau II.1** : Conditions de calcination des poudres.

| Température (°C) | Vitesse de chauffe (°C/min) | Temps de maintien (h) |
|------------------|-----------------------------|-----------------------|
| 1000             | 2                           | 6                     |
| 1100             | 2                           | 6                     |

#### II.2.2.4. Rebroyage

Ce broyage est réalisé après la calcination, ce dernier prend 2 heures de temps. Le but de cette opération est de séparer les agglomérats, homogénéiser la poudre qui n'a généralement pas réagi uniformément lors de la calcination, et réduire la taille des particules afin d'augmenter la réactivité de la poudre [9].

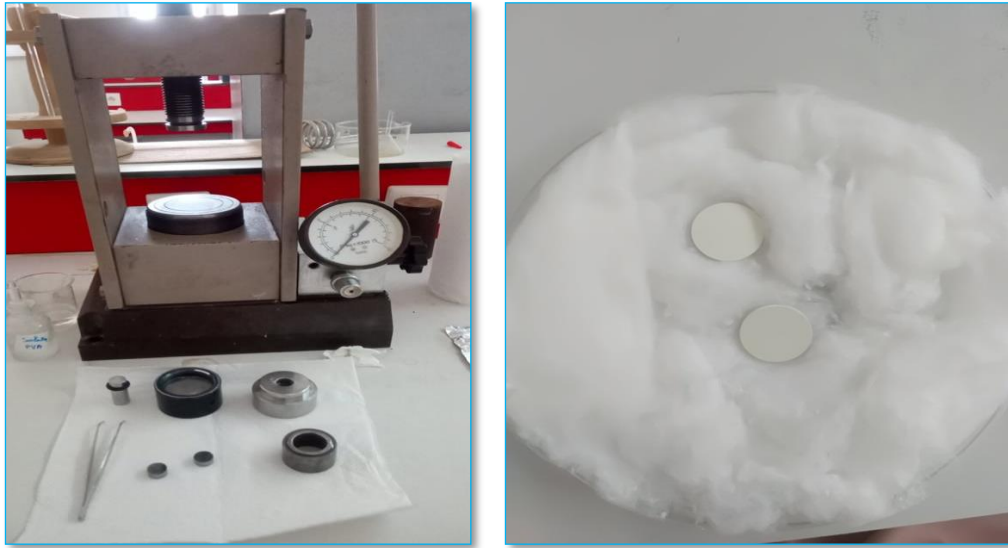


Figure II.6 : Rebroyage après la calcination.

#### II.2.2.5. Mise en forme

La mise en forme de nos compositions en poudre de masse 1,2 g, est faite dans une matrice cylindrique pour former des pastilles de 13 mm de diamètre et d'environ 2 mm d'épaisseur sous pression uni-axiale, en utilisant une presse hydraulique de type Retsch PP29 (Figure II.6) avec une pression variant de 1,5 tonne. un liant organique (solution aqueuse d'alcool polyvinylique (APV) à 5% en masse dans l'eau distillée) est ajouté, en quelques gouttes, pour favoriser le glissement des grains les uns par rapport aux autres et homogénéiser la pression lors de cette mise en forme. Ce liant est ensuite éliminé lors de l'étape de frittage [8].





**Figure II.7 :** Presse hydraulique utilisée pour la mise en forme des compositions (pastilles).

#### II.2.2.6. Frittage

Ce traitement thermique a pour but d'augmenter la densité de matériau. Cette opération consiste à chauffer le matériau à haute température mais au-dessous de la température de fusion. Il s'agit de faire croître des liaisons entre les grains, ce qui se traduit par une consolidation et une diminution du volume [10].





**Figure II.8 :** Frittage des pastilles.

### **II.3. Les techniques de caractérisation**

Dans cette partie, nous allons décrire le principe de base des méthodes et techniques de caractérisation utilisées qui sont : la diffraction des rayons x (DRX) sur poudre pour l'identification des phases, la spectrophotométrie infrarouge (FTIR) pour donner les modes de vibrations [11].

#### **II.3.1. La diffraction des rayons X (DRX) sur poudre**

La diffraction des rayons X sur monocristal permet d'étudier et d'identifier les différentes formes cristallines présentes dans un solide. La diffraction sur poudre est principalement utilisée pour l'identification de phases. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons poly-cristallins. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde [11].

### II.3.1.1. Principe

Lorsqu'un matériau polycristallin est soumis à un rayonnement monochromatique X, ce rayonnement est diffracté par les plans réticulaires du matériau. Chaque famille de plan donne lieu à un pic de diffraction pour un angle  $2\theta$ , entre les rayons X incidents et les rayons diffractés, relié à la distance interréticulaire par la formule de Bragg :

Les paramètres expérimentaux sont déterminés par la condition de Bragg [12] :

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

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

$\theta$  : angle de diffraction.

$d_{(hkl)}$  : distance interréticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k, l.

$n$  : nombre entier (ordre de la diffraction).

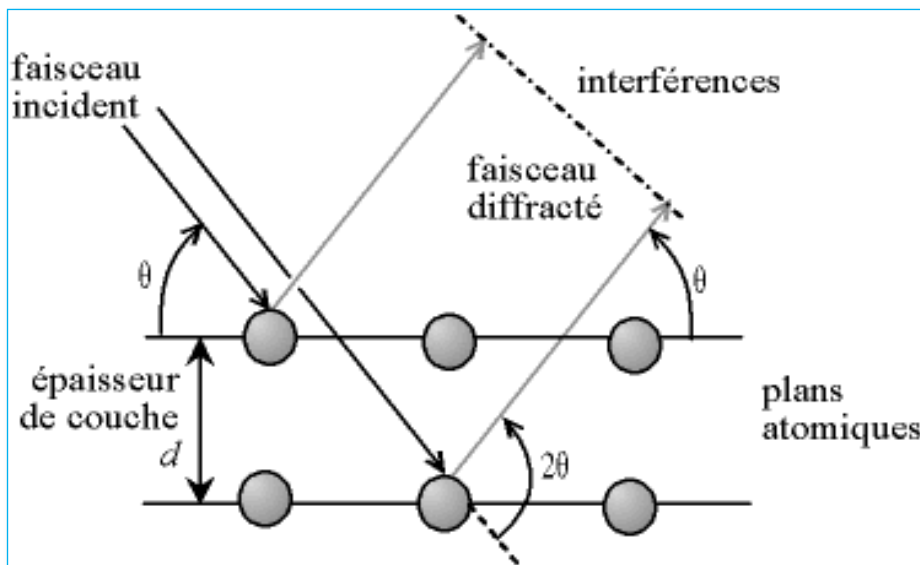
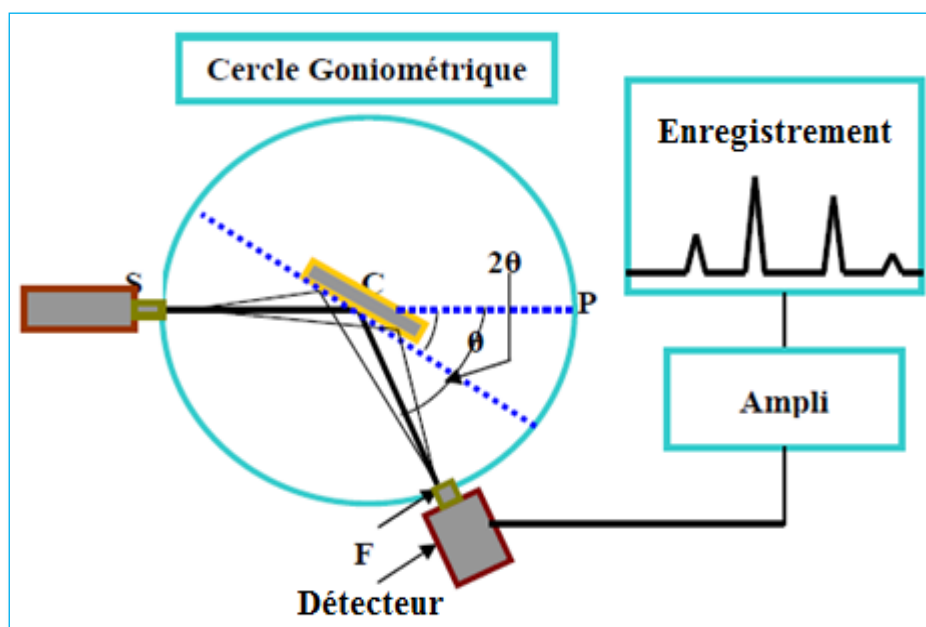


Figure II.9 : Schéma représentant l'application de la loi de Bragg.

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



**Figure II.10 :** Schéma représentant les éléments principaux d'un diffractomètre automatique.

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des diffractogrammes s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches PDF-2, faisant correspondre les distances interarticulaires ( $d$ ) aux angles ( $2\theta$ ) enregistrés.

Les diffractogrammes de nos compositions calcinées sont réalisés à température ambiante sur un diffractomètre Rigaku Miniflex 600 au sein du laboratoire des rayons X de l'université de Biskra. Tous les diffractogrammes sont enregistrés dans le domaine angulaire  $15^\circ < 2\theta < 90^\circ$ ,

qui est suffisant pour l'identification des différentes phases. L'identification des phases a été réalisée par la fonction search-match du logiciel Match ! [1].



**Figure II.11** : Diffractomètre Rigaku Miniflex 600.

### II.3.2. Spectrophotométrie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- Qualitatives : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.

- Quantitatives : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption [12].

Dans les matériaux de structure pérovskite, l'étude des spectres d'absorption en infrarouge permet d'identifier les bandes B-O et O-B-O de la structure  $ABO_3$ , confirmant ainsi la formation de la phase pérovskite recherchée [8].

Ces analyses spectroscopiques ont été réalisées sur nos compositions, par un spectromètre de type PerkinElmer FT-IR Spectrum Two (au sein du laboratoire de recherche physique photonique et nanomatériaux multi fonctionnels (LPPNM) de l'université de Biskra. Cet appareil est piloté par un ordinateur utilisant un logiciel UV Winlab, permet d'étudier l'absorption sur un large domaine spectral s'étendant de  $400\text{ cm}^{-1}$  jusqu'à  $4000\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure II.12 :** Spectromètre PerkinElmer FT-IR Spectrum Two.

## II.4. Caractérisation morphologiques

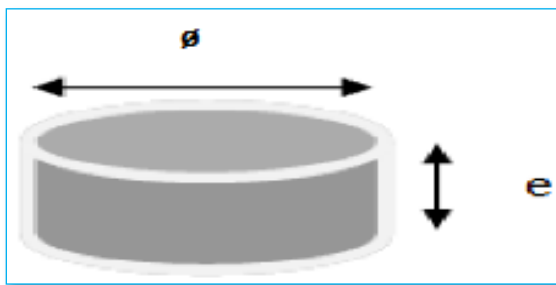
### II.4.1. La masse volumique ( $\rho$ )

La masse volumique des céramiques définie comme masse par unité de volume. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la masse volumique et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage. Les propriétés structurales et physiques d'une céramique sont liées à sa masse volumique. Cette dernière dépend fortement de la température de frittage.

Afin d'optimiser la température de frittage pour les compositions choisies dans cette étude, des mesures de masse volumique sont réalisées à partir des mesures géométrique (diamètre et épaisseur) sur chaque pastille frittés à différents température (1200, 1220, 1240, 1260 et 1280 °C). Ces mesures sont faites par un Pied à coulisse électronique [4].



Figure II.13 : Palmer électronique.



**Figure II.14** : La Forme de pastille.

On applique la relation suivante :

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

Avec :

**m**: masse de l'échantillon (g).

**φ**: diamètre de l'échantillon (cm).

**e** : épaisseur de l'échantillon (cm).



### *Références bibliographiques*

- [1] **H. MENASRA**, Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire:  $\text{Pb}_{0.95} (\text{La}_{1-z}, \text{Bi}_z)_{0.05} [(\text{Zr}_{0.6}, \text{Ti}_{0.4})_{0.95} (\text{Mn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.05}] \text{O}_3$ , Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, 2015.
- [2] **H. LOUANES**, Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire:  $\text{Pb}_{0.98} \text{Ca}_{0.02} [(\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.48})_{0.98} (\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}] \text{O}_3$  effet du dopage, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, 2013.
- [3] **A. MEKLID**, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate - Titanate de plomb (PZT), Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, 2018.
- [4] **I. DAHOUI & N. MEBARKI**, Effet de dopage par le potassium (K) sur un matériau céramique sans plomb, Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2020.
- [5] **O. KRIBAA**, Etude des caractéristiques microstructurales et électriques de la solution solide  $\text{Pb}_{1-x-y} \text{Sm}_x \text{Nd}_y [(\text{Zr}_{0.55}, \text{Ti}_{0.45})_{1-z}, \text{Z}(\text{Y}_{2/3}, \text{Mo}_{1/3})_{1/2}, \text{Z}(\text{Y}_{2/3}, \text{Ni}_{1/3})_{1/2}] \text{O}_3$  Dans le système quaternaire, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, 2015.
- [6] **N. SID & A. CHAIB**, Synthèse et caractérisation structurale d'une solution solide de type  $\text{NaNbO}_3\text{-BaTi}_{0.9}(\text{W}_{1/2}, \text{Mg}_{1/2})_{0.1} \text{O}_3$ , Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2020.
- [7] **A. SAKRI**, Etude du système :  $(1-x)\text{Pb} (\text{Zn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3}) \text{O}_3 - x\text{Pb}_{0.98} \text{La}_{0.02} (\text{Zr}_{0.48}, \text{Ti}_{0.52}) \text{O}_3$  Stabilité de la structure pérovskite et propriétés électromécaniques, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, 2015.

- [8] **I. ACHOUR & Y. BOUABDALLAH** Effet du taux de Gd sur les propriétés physico-chimiques de la solution solide Pb [(Zr, Ti)<sub>0,48</sub>(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0,01</sub>(Ni<sub>1/3</sub>Sb<sub>2/3</sub>)<sub>0,01</sub>] O<sub>3</sub>, Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2020.
- [9] **F. KAHOUL**, Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP), Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra, 2013.
- [10] **K. BOUNAB**, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, 2015.
- [11] **A. BESSI**, Synthèse et caractérisations d'un composite à base de polymère, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra, 2019.
- [12] **S. MAKHLOUFI**, Elaboration et propriétés physicochimiques des oxydes SrCo<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, 2016.

*Chapitre III :*  
*Résultats et discussion*

### III.1. Introduction

Après la présentation des méthodes principales d'élaboration et de caractérisation des céramiques dans le chapitre précédent. Dans ce chapitre nous exposerons les différents résultats des mesures structurales et morphologiques obtenus par spectroscopie infrarouge (IR) et diffraction des rayons x (DRX) sur poudre.

L'objectif principal de ce chapitre est d'étudier l'effet du baryum ( $Ba^{2+}$ ) sur la composition pérovskite :  $Pb_{1-x} Ba_x (Zr_{0.52} Ti_{0.43} Al_{0.025} Sb_{0.025}) O_3$ .

### III.2. Synthèse des poudres

Les solutions solides étudiées ont été élaborées par réaction chimique à l'état solide. Les réactifs sont pesés dans les proportions stœchiométriques.

#### III.2.1. Les produits de départ

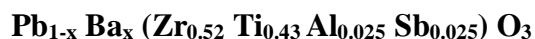
Les oxydes de bases utilisés dans la synthèse de nos compositions sont : PbO (massicot),  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $BaCO_3$ .

**Tableau III.1:** Produits utilisés pour la synthèse.

| Oxydes    | Masse molaire (g/mole) | Pureté (%) |
|-----------|------------------------|------------|
| PbO       | 223.20                 | 99.00      |
| $TiO_2$   | 79.87                  | 99.00      |
| $ZrO_2$   | 123.22                 | 99.00      |
| $Al_2O_3$ | 101.96                 | 99.00      |
| $Sb_2O_5$ | 323.51                 | 99.99      |
| $BaCO_3$  | 197.34                 | 99.00      |

### III.2.2. Préparation des compositions

La formule générale des compositions préparées est comme suit:



Avec x prend les valeurs 0 ; 0.2 ; 0.4 ; 0.6 ; 0.8 et 1 successivement comme il est indiqué dans le tableau suivant :

**Tableau III.2 :** Différentes compositions préparées.

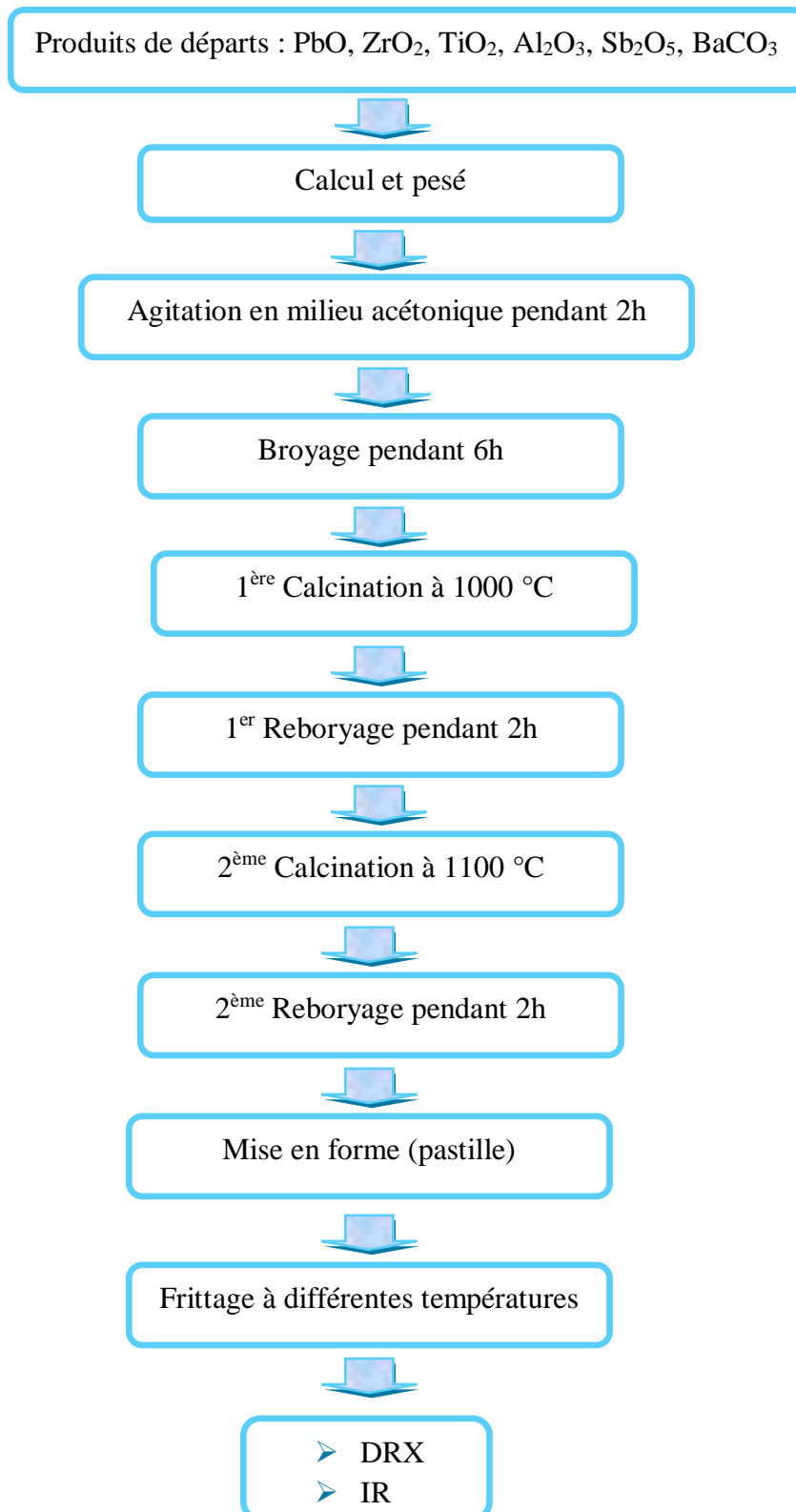
| N° | X   | $\text{Pb}_{1-x} \text{Ba}_x (\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.43} \text{Al}_{0.025} \text{Sb}_{0.025}) \text{O}_3$     |
|----|-----|--|
| 1  | 0   | $\text{Pb} (\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.43} \text{Al}_{0.025} \text{Sb}_{0.025}) \text{O}_3$                       |
| 2  | 0.2 | $\text{Pb}_{0,8} \text{Ba}_{0,2} (\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.43} \text{Al}_{0.025} \text{Sb}_{0.025}) \text{O}_3$ |
| 3  | 0.4 | $\text{Pb}_{0,6} \text{Ba}_{0,4} (\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.43} \text{Al}_{0.025} \text{Sb}_{0.025}) \text{O}_3$ |
| 4  | 0.6 | $\text{Pb}_{0,4} \text{Ba}_{0,6} (\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.43} \text{Al}_{0.025} \text{Sb}_{0.025}) \text{O}_3$ |
| 5  | 0.8 | $\text{Pb}_{0,2} \text{Ba}_{0,8} (\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.43} \text{Al}_{0.025} \text{Sb}_{0.025}) \text{O}_3$ |
| 6  | 1   | $\text{Ba} (\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.43} \text{Al}_{0.025} \text{Sb}_{0.025}) \text{O}_3$                       |

Les compositions de 20g sont préparées à partir du mélange des oxydes de départ :

**Tableau III.3 :** Les masses nécessaires des oxydes pour les différentes compositions  $\text{Pb}_{1-x} \text{Ba}_x (\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.43} \text{Al}_{0.025} \text{Sb}_{0.025}) \text{O}_3$ .

| produits                       | $m_x(\text{g})$ |         |        |        |         |         |
|--------------------------------|-----------------|---------|--------|--------|---------|---------|
|                                | X= 0            | 0.2     | 0.4    | 0.6    | 0.8     | 1       |
| PbO                            | 13,7920         | 11.5262 | 9.0487 | 6.3282 | 3.3273  | 0.0000  |
| BaCO <sub>3</sub>              | 0.0000          | 2.5477  | 5.3335 | 8.3926 | 11.7670 | 15.5084 |
| ZrO <sub>2</sub>               | 3,9593          | 4.1361  | 4.3294 | 4.5417 | 4.7759  | 5.0335  |
| TiO <sub>2</sub>               | 2,1224          | 2.2172  | 2.3208 | 2.4346 | 2.5601  | 2.6993  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,0788          | 0.0823  | 0.0861 | 0.0903 | 0.0950  | 0.1002  |
| Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0,2474          | 0.2584  | 0.2705 | 0.2838 | 0.2984  | 0.3146  |

La fabrication des céramiques se fait en plusieurs étapes comme en peut voir l'organigramme présenté la figure III.1.

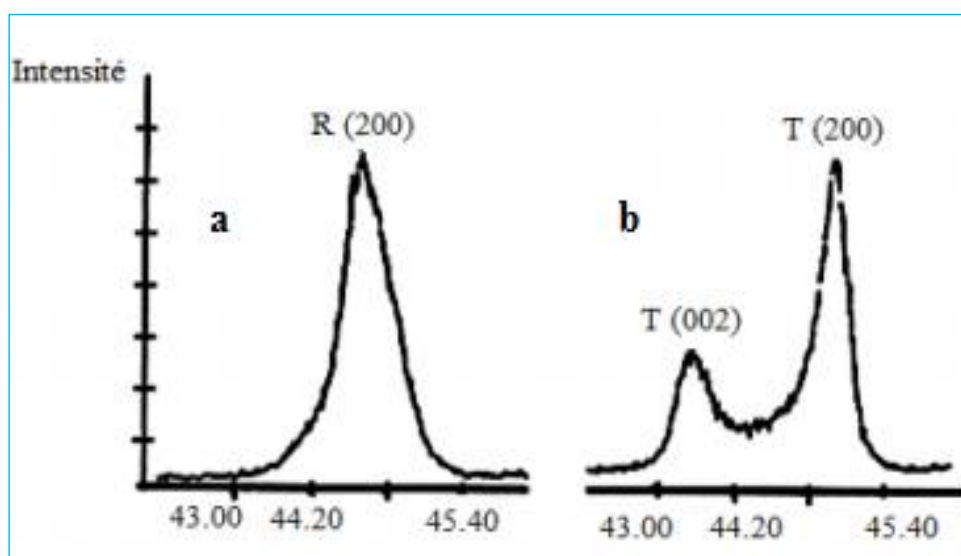


**Figure III.1** : Les étapes de préparation de la solution solide.

### III.3. Résultats et discussion

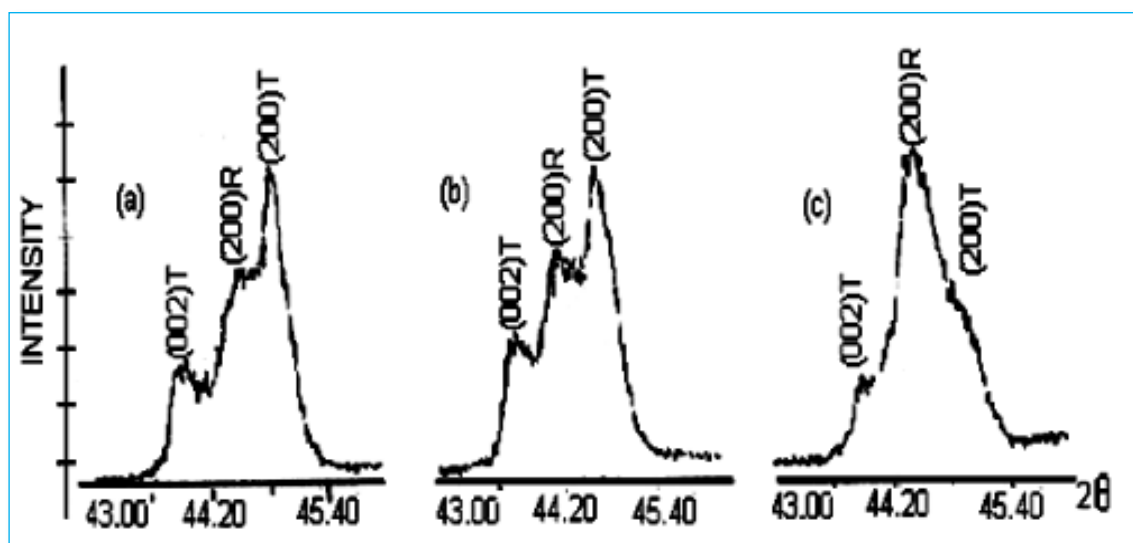
#### III.3.1. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre

La figure III.2 montre les diffractogrammes des rayons X sur poudre typiques de la phase rhomboédrique (R) et la phase tétragonale (T). Au-dessous de la température de Curie, la structure de la céramique piézoélectrique de type PZT, se présente sous la forme de deux phases, l'une tétragonale (T) correspondant à la composition riche en  $\text{PbTiO}_3$ , l'autre rhomboédrique (R) correspondant à la composition riche en  $\text{PbZrO}_3$ . Dans la structure rhomboédrique (R), la raie (200) reste inchangé figure III.2.a, alors que dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002), figure III.2.b.



**Figure III.2 :** Diagrammes de diffraction typiques des phases : Tétragonale (T) et Rhomboédrique(R).

La zone de la coexistence des deux phases (T+R) est caractérisée par des diagrammes qui résultent d'une superposition des diagrammes de deux phases. Les différentes allures qui caractérisent la frontière morphotropique de phase peuvent être représentées par trois types de diagramme de diffraction selon la figure III.3.



**Figure III.3 :** Diffractogrammes typiques (DRX) des phases dans la frontière morphotropique (T+R).

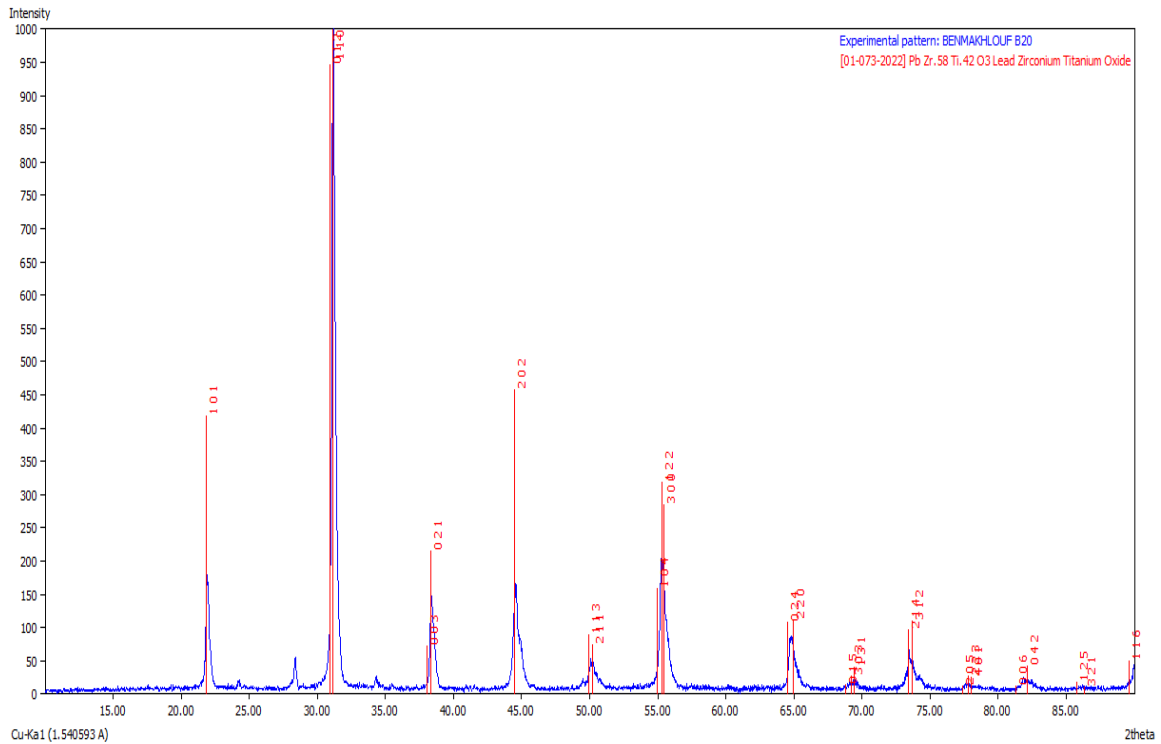
Il est à noter que la coexistence des deux phases tétragonale et rhomboédrique n'est pas observable seulement dans la région angulaire  $43^\circ < 2\theta < 47^\circ$  correspondante au triplement des raies (002) T, (200) R, (200) T, mais aussi cette coexistence peut être détectée dans plusieurs régions dans le diffractogramme. Le tableau III.4 résume les régions en  $2\theta$  les plus importantes de coexistence des deux phases T et R.

**Tableau III.4 :** Région de coexistence des phases Tétragonale-Rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant.

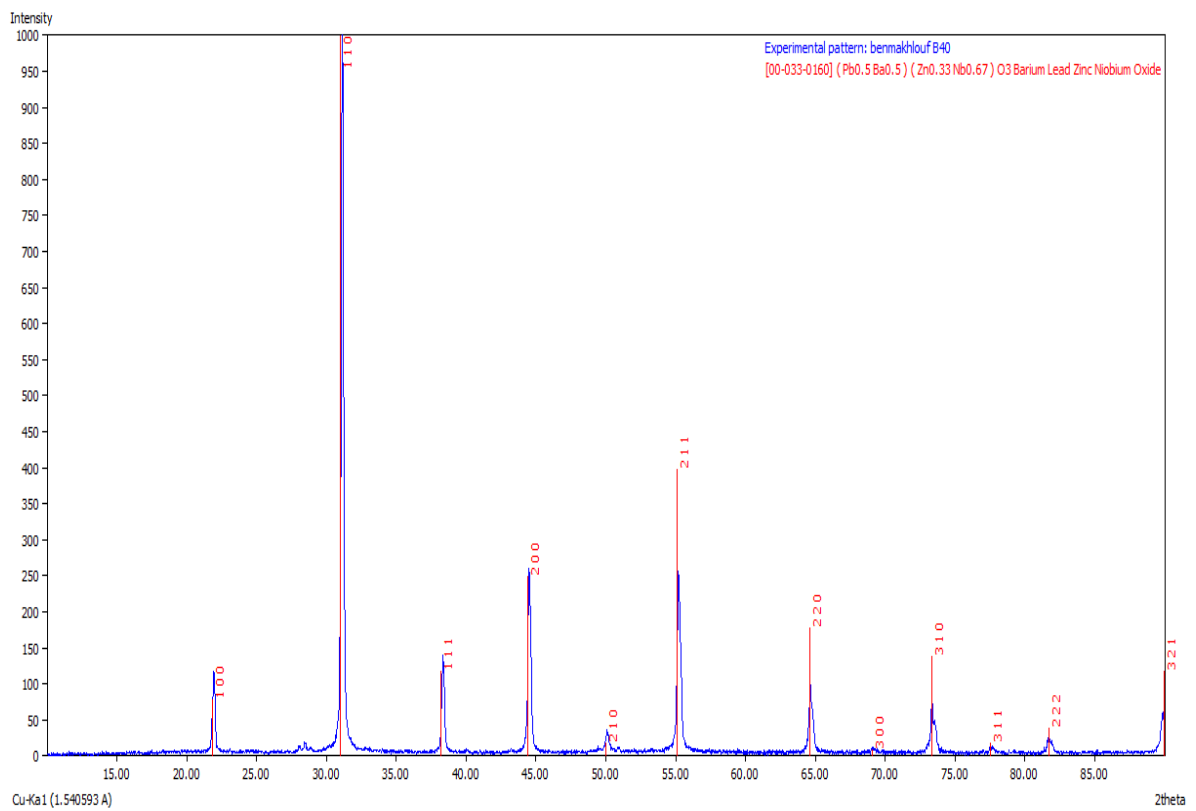
| $2\theta$ | $(hkl)_T$      | $(hkl)_R$       |
|-----------|----------------|-----------------|
| 21-23     | (001) et (100) | (100)           |
| 30-33     | (101) et (110) | (110) et (101)  |
| 37-40     | (111)          | (111) et (111)  |
| 43-47     | (002) et (200) | (200)           |
| 53-56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



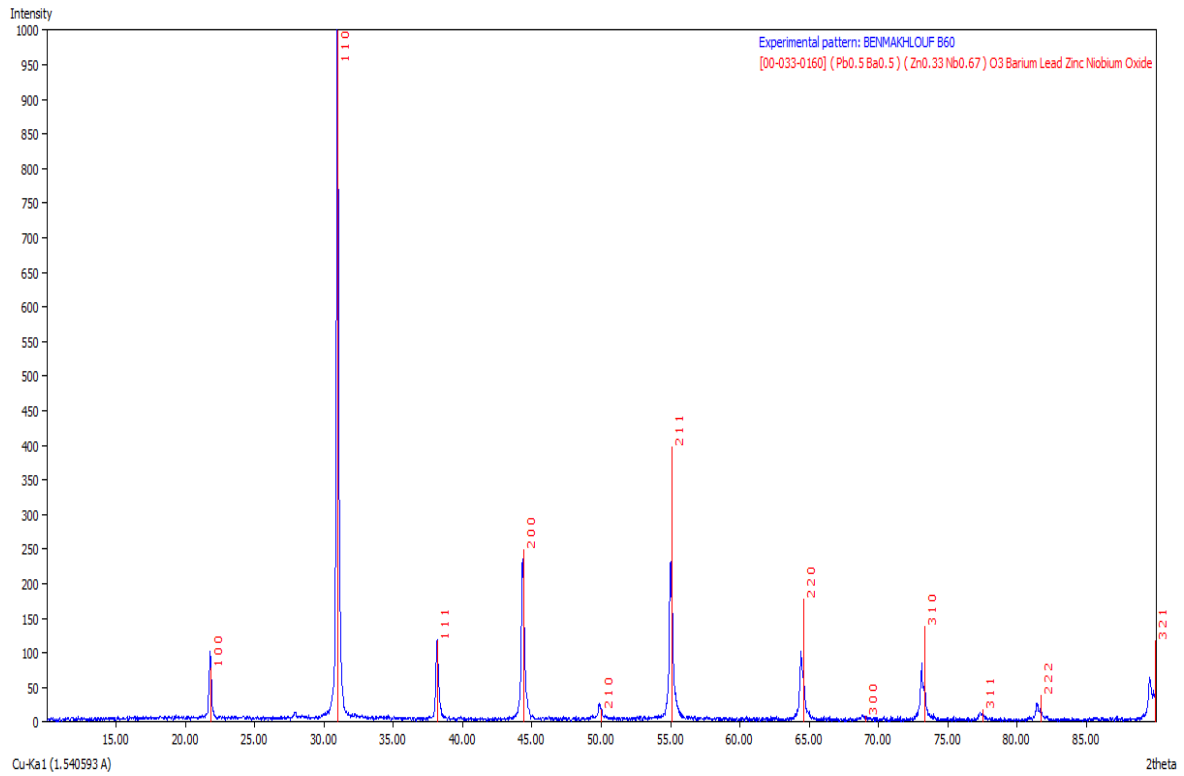




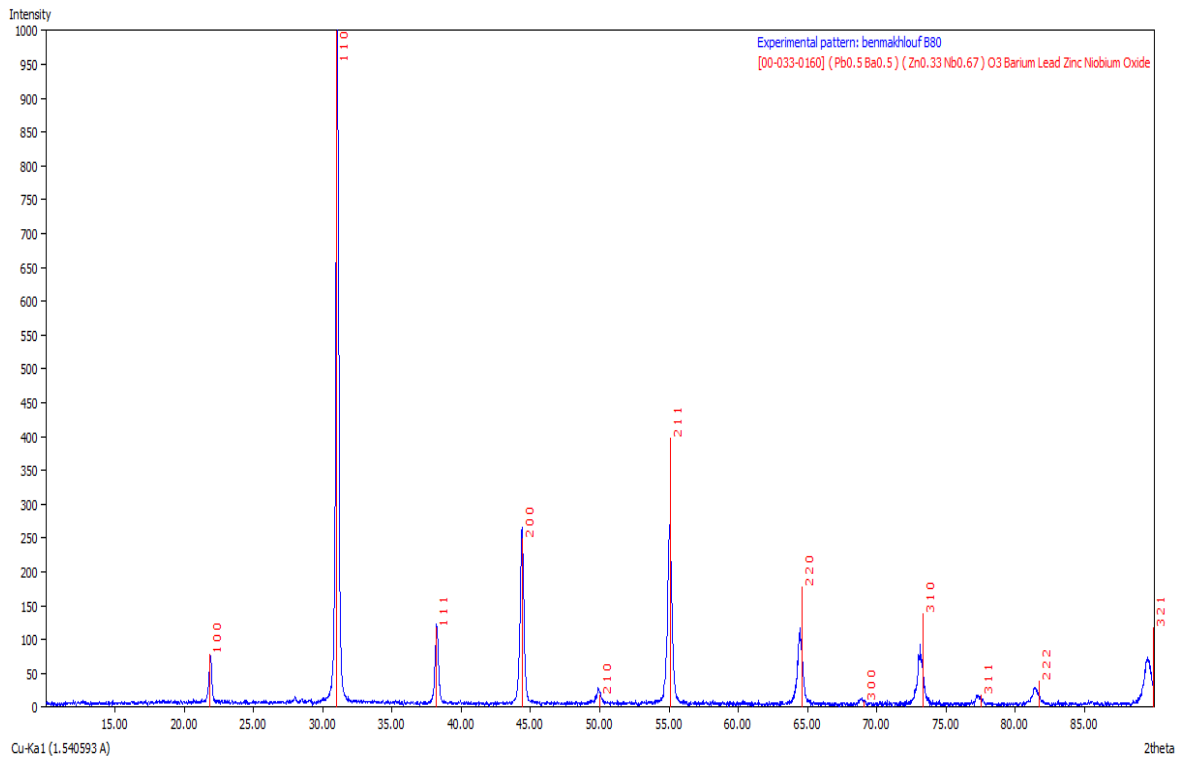
**Figure III.5 :** Diffractogramme de la composition  $Pb_{0,8} Ba_{0,2} (Zr_{0,52} Ti_{0,43} Al_{0,025} Sb_{0,025})O_3$ .



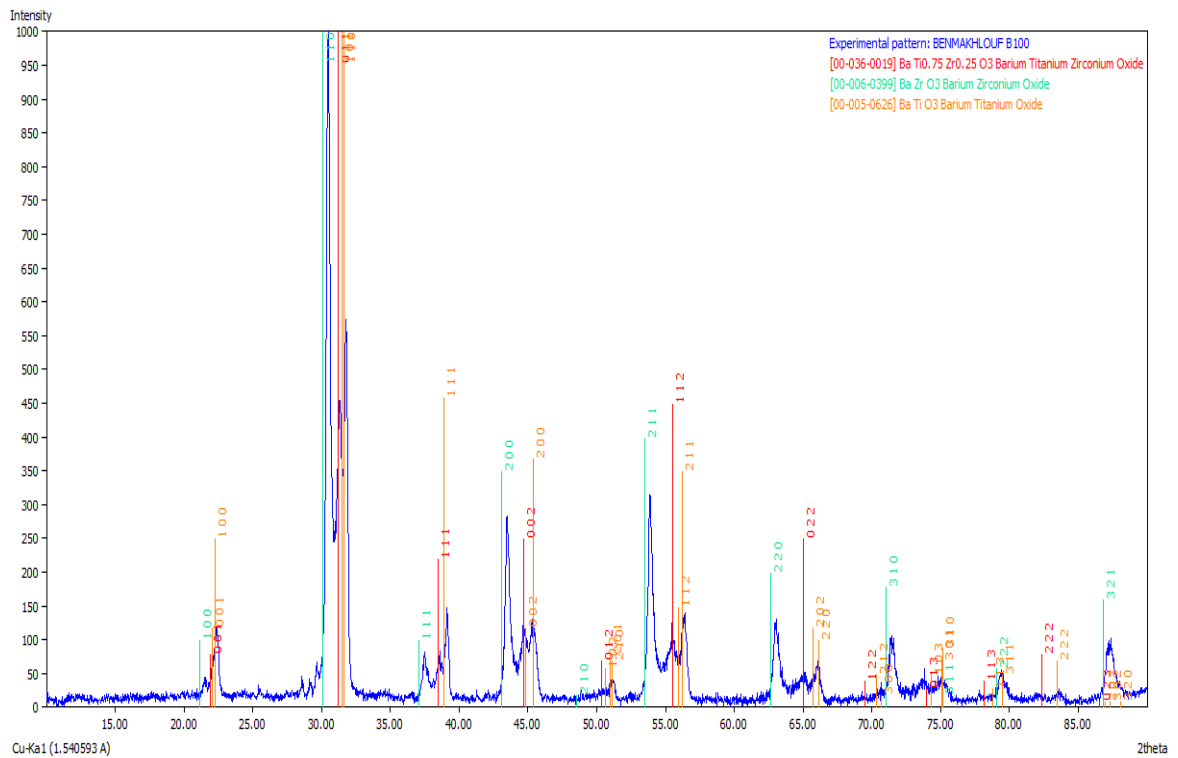
**Figure III.6 :** Diffractogramme de la composition  $Pb_{0,6} Ba_{0,4} (Zr_{0,52} Ti_{0,43} Al_{0,025} Sb_{0,025})O_3$ .



**Figure III.7 :** Diffractogramme de la composition  $Pb_{0,4}Ba_{0,6}(Zr_{0,52}Ti_{0,43}Al_{0,025}Sb_{0,025})O_3$ .



**Figure III.8 :** Diffractogramme de la composition  $Pb_{0,2}Ba_{0,8}(Zr_{0,52}Ti_{0,43}Al_{0,025}Sb_{0,025})O_3$ .



**Figure III.9 :** Diffractogramme de la composition  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}\text{Al}_{0.025}\text{Sb}_{0.025})\text{O}_3$ .

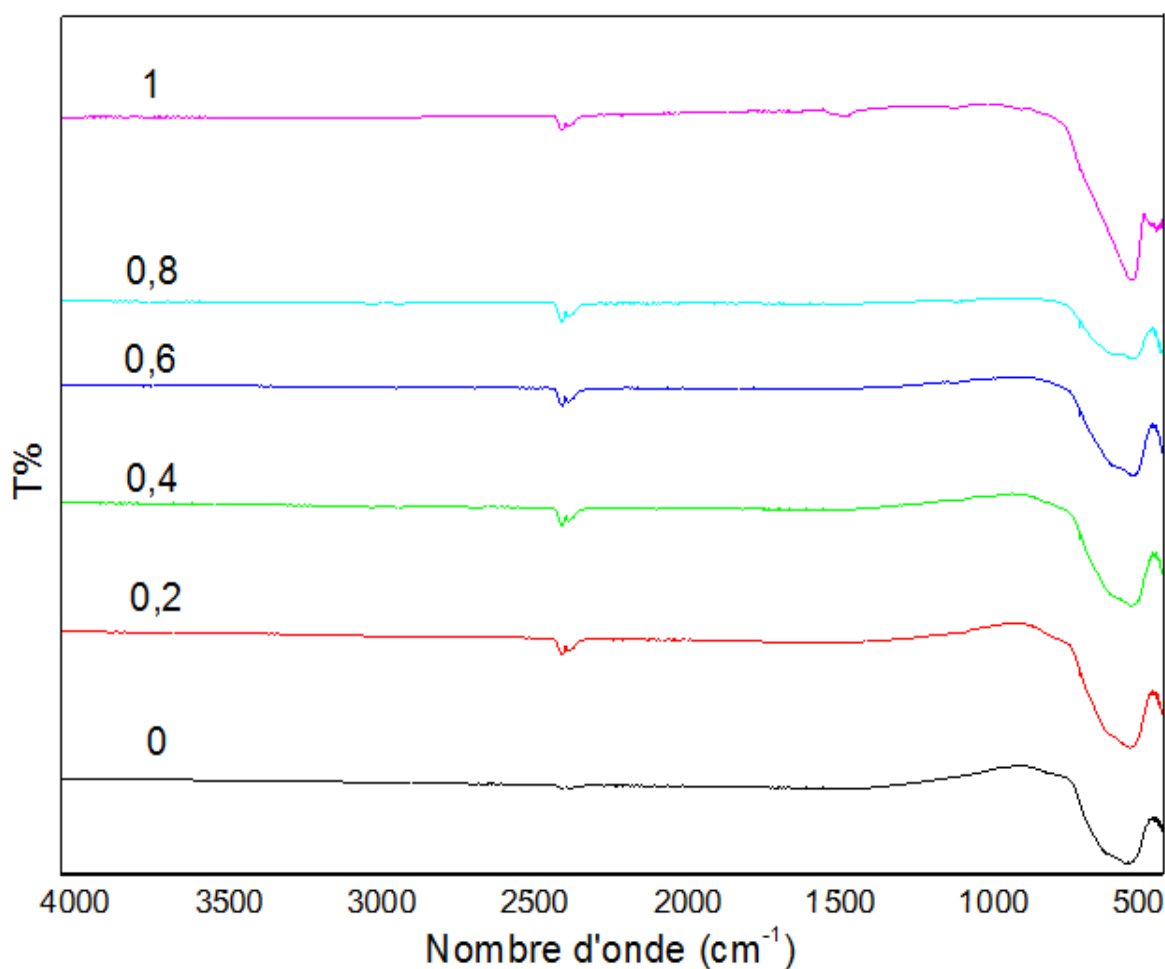
L'identification des phases a été fait par comparaison des différents diffractogrammes des compositions  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}\text{Al}_{0.025}\text{Sb}_{0.025})\text{O}_3$  obtenues après calcination à 1000 °C puis à 1100 °C, avec les fichiers de base de données PDF-2 de la phase PZT Rhomboédrique (01-073-2022), la phase PZT Tétragonale (00-005-0626) et les phases Cubiques (00-033-0160), (00-036-0019) et (00-006-0399). Le tableau III.5 résume les résultats ainsi obtenus.

**Tableau III.5:** Identification des phases pérovskites des poudres synthétisées.

| composition | Phases identifiées                             | Fiches PDF-2                                  |
|-------------|--|---|
| 0           | Rhomboédrique et Tétraogonale                  | (01-073-2022) et (00-050-0346)                |
| 0.2         | Rhomboédrique                                  | (01-073-2022)                                 |
| 0.4         | Cubique  | (00-033-0160)                                 |
| 0.6         | Cubique  | (00-033-0160)                                 |
| 0.8         | Cubique  | (00-033-0160)                                 |
| 1           | Deux phases cubiques et une phase tétraogonale | (00-036-0019), (00-006-0399) et (00-005-0626) |

### III.3.2. Analyse par spectrophotométrie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie Infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon analysé. Dans les cramiques de structure pérovskite, l'étude des spectres d'absorption en infrarouge permet d'identifier les bondes B-O et O-B-O de la structure  $ABO_3$ , confirmant ainsi la formation de la phase pérovskite recherchée.

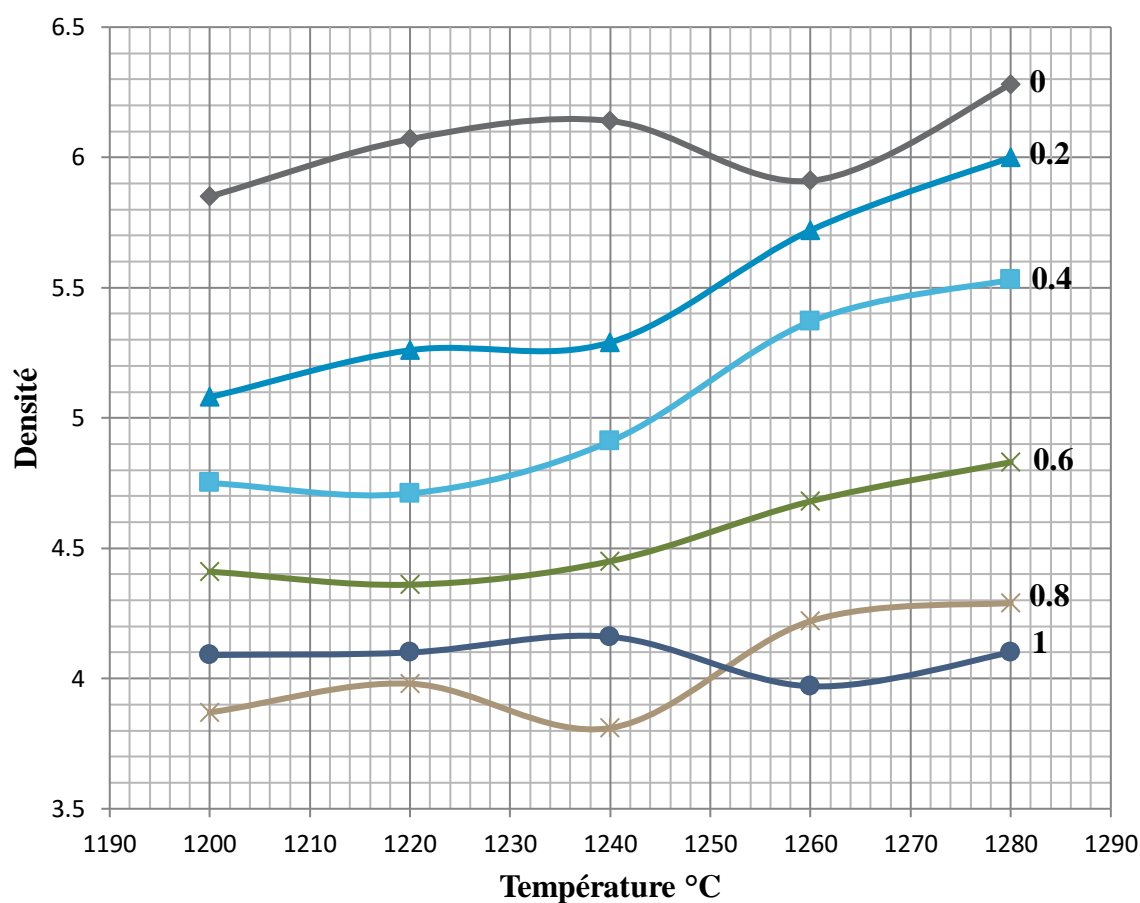


**Figure III.10** : Spectres IR des compositions  $Pb_{1-x}Ba_x(Zr_{0.52}Ti_{0.43}Al_{0.025}Sb_{0.025})O_3$ .

Donc d'après cette figure, on remarque que les spectres presque ont la même forme, on a observé une bande de forte intensité entre  $450 - 650\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations des octaèdres de la structure pérovskite  $ABO_3$ . Ce qui confirme la formation et la stabilisation de la structure pérovskite à  $1100\text{ °C}$ .

### III.3.3. La densité

La densité des compositions est étudiée en fonction de la température de frittage. Cette étude a pour but de déterminer la température de frittage optimale.



**Figure III.11 :** Evolution de la densité en fonction de la température de frittage.

La figure III.11 montre l'évolution de la densité des compositions en fonction de la température de frittage  $d=f(T_{\text{frittage}})$ . Nous n'avons pas atteint à la température et la densité optimales puisque le frittage des échantillons riches en baryum nécessite des températures très élevées et peuvent dépasser 1300 °C. Malheureusement les fours disponibles aux laboratoires de l'université de Biskra présentent une température maximale de 1300 °C. Pour cette raison, on n'a pas pu faire le frittage de ces compositions.

Comme prévu, la densité diminue avec l'augmentation de la fraction du baryum. En fait, cette diminution est justifiée par le remplacement du plomb de masse atomique élevée (207,2 g/mol) par le baryum de masse atomique inférieure (137,327 g/mol).

## *Conclusion générale*



## *Conclusion générale*

Ce travail constitue une contribution pour développer de nouveaux matériaux sans plomb possédant des propriétés comparables à celles de PZT, pour résoudre les problèmes liés à la toxicité du plomb sur la santé publique et d'environnement. Il s'agit ici, d'élaborer des matériaux céramiques  $\text{Pb}_{1-x} \text{Ba}_x (\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.43} \text{Al}_{0.025} \text{Sb}_{0.025}) \text{O}_3$  afin d'obtenir des matériaux piézoélectriques exempts de plomb susceptibles de remplacer le PZT.

Les solutions solides étudiées ont été élaborées par la méthode céramique des poudres  $\text{Pb}_{1-x} \text{Ba}_x (\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.43} \text{Al}_{0.025} \text{Sb}_{0.025}) \text{O}_3$ , avec ( $x= 0 ; 0.2 ; 0.4 ; 0.6 ; 0.8$  et  $1$ ). Un traitement thermique a été appliqué sur ces compositions à température de calcination  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  puis  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , avec une vitesse de chauffage  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  et un temps de maintien  $6\text{h}$ .

Les compositions sont frittés à  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1220\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1240\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1260\text{ }^\circ\text{C}$  et  $1280\text{ }^\circ\text{C}$  afin d'augmenter leur densité (après la mise en forme).

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

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

- Après l'analyse des compositions par la diffraction des rayons X sur poudre on a identifié les phases, confirment la formation des phases pérovskites Cubiques (C), PZT Tétragonale (T) et Rhomboédrique (R) et la coexistence des deux phases montre la frontière morphotropique de phase (FMP).
- L'analyse infrarouge (IR) pour les différentes compositions montre la présence d'une bande de vibration entre  $[450 - 650\text{ cm}^{-1}]$  caractéristique des octaèdres de la structure pérovskite  $\text{ABO}_3$ .
- l'effet de la substitution de baryum par le plomb diminue la densité.

## **Résumé**

Ce travail a pour objectif, la synthèse, l'élaboration et la caractérisation structurale et physique d'un matériau céramique de type PZT de structure pérovskite  $ABO_3$  dans le système  $Pb_{1-x}Ba_x(Zr_{0.52}Ti_{0.43}Al_{0.025}Sb_{0.025})O_3$  avec  $x = 0 ; 0.2 ; 0.4 ; 0.6 ; 0.8$  et 1. Une substitution en site cationique A a été réalisée afin d'améliorer ses propriétés physiques. Les compositions choisies pour cette étude ont été préparées par la méthode de synthèse solide dite céramique. Les compositions ont subi un frittage à différentes températures : 1200, 1220, 1240, 1260 et 1280 °C successivement, afin d'optimiser la température de frittage. Deux techniques de caractérisation ont été utilisées pour cette étude ; la diffraction des rayons x sur poudre (DRX) et la spectroscopie infrarouge (FTIR).

**Mots clés :** PZT-BAS, Pérovskite, Céramique, PDRX, FMP, IR, Densité.

## **Abstract**

The objective of this work is the synthesis, structural investigation and physical characterization of a ceramic material of PZT type with perovskite structure  $ABO_3$  in the system  $Pb_{1-x}Ba_x(Zr_{0.52}Ti_{0.43}Al_{0.025}Sb_{0.025})O_3$ ,  $x = 0 ; 0.2 ; 0.4 ; 0.6 ; 0.8$  and 1.

The substitution in the site A was carried out in order to ameliorate its physical properties. The compositions chosen for this survey have been prepared by ceramic method in solid way. The compositions have undergoes a sintering at different temperatures: 1200, 1220, 1240, 1260 and 1280 °C successively, in order to optimize the sintering temperature. Two techniques of characterization have been used for this survey as, the powder diffraction of the X-rays (PXR), infrared spectroscopy (FTIR).

**Key words :** PZT-BAS, Perovskite, Ceramic, PXR, MPB, IR, Density.

## **المخلص**

يهدف هذا العمل الى التحضير، الدراسة و التوصيف الهيكلي والفيزيائي لمادة خزفية من صنف PZT لبنية البيروفسكيت  $ABO_3$  في النظام  $Pb_{1-x}Ba_x(Zr_{0.52}Ti_{0.43}Al_{0.025}Sb_{0.025})O_3$  حيث تأخذ  $x$  القيم 0، 0.2، 0.4، 0.6، 0.8 و 1. تم إجراء الاستبدال في الموقع A لتحسين خصائصه الفيزيائية. التركيبات المختارة لهذه الدراسة تم تحضيرها بطريقة السيراميك، ثم تم تعريضها الى درجات تلييد مختلفة وهي 1200، 1220، 1240، 1260 و 1280 درجة مئوية على التوالي. تقنيتين للفحص استعملت لهذه الدراسة : انعراج الأشعة السينية على المساحيق، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء.

**الكلمات المفتاحية :** PZT-BAS، بيروفسكيت، السيراميك، انعراج الأشعة السينية على المساحيق، FMP، IR، الكثافة.