

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية

Mémoire présentée en vue de l'obtention
du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

**Synthèse de nouveaux matériaux de type PZT accordables
pour applications industrielles**

Présentée par :
Imane Redjimi & Rahma Boulanouar

Devant le jury composé de :

Président : Adel Sakri

Encadreur : Hayat Menasra

Examineur : Kalthoum Deighesh

Promotion Juin 2013

Synthèse de nouveaux matériaux de type PZT accordables pour applications industrielles

Résumé

L'objectif principal de ce travail repose sur la synthèse des nouveaux matériaux pérovskite de type et Zirconate-titanate de Plomb (PZT). Nous nous sommes intéressés à l'étude du système ternaire, dopage en site A, $\text{Pb}_x \text{La}_{(1-x)} [(\text{Mn}_{1/3} \text{Sb}_{2/3})_{0.05} (\text{Zr}_{0.6} \text{Ti}_{0.4})_{0.095}] \text{O}_3$ nommé PLZMST.

Les matériaux étudiés sont trois nuances:

- $\text{Pb}_{0.98} \text{La}_{0.02} [(\text{Mn}_{1/3} \text{Sb}_{2/3})_{0.05} (\text{Zr}_{0.6} \text{Ti}_{0.4})_{0.095}] \text{O}_3$
- $\text{Pb}_{0.97} \text{La}_{0.03} [(\text{Mn}_{1/3} \text{Sb}_{2/3})_{0.05} (\text{Zr}_{0.6} \text{Ti}_{0.4})_{0.095}] \text{O}_3$
- $\text{Pb}_{0.96} \text{La}_{0.04} [(\text{Mn}_{1/3} \text{Sb}_{2/3})_{0.05} (\text{Zr}_{0.6} \text{Ti}_{0.4})_{0.095}] \text{O}_3$

Un traitement thermique a été appliqué sur ces compositions à température 1180°C qui exprime la température de frittage ou la densité de céramique est maximale.

Les microstructures finales de céramique PLZMST après densification ont révélé la présence de la deuxième phase pyrochlore en parallèle à la phase pérovskite tétragonale d'une part, et la deuxième composition PLZMST (3%) présente une meilleure densification à 1180°C d'autre part.

Mots clés : Zirconate-titanate de Plomb PZT / Pérovskite/ PLZMST/ Traitement thermique/ Température de frittage/ Phase pyrochlore/ Phase tétragonale/.

Synthesis of new materials PZT tunable for Industrials Applications

Abstract

The principal objective of this work is the synthesis of a new doped PZT perovskite ceramics. We were interested in the study of the ternary system $Pb_xLa_{(1-x)}[(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}(Zr_{0.6}Ti_{0.4})_{0.95}]O_3$ named PLZMST.

The materials which study were three compositions are:

- $Pb_{0.98}La_{0.02}[(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}(Zr_{0.6}Ti_{0.4})_{0.95}]O_3$
- $Pb_{0.97}La_{0.03}[(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}(Zr_{0.6}Ti_{0.4})_{0.95}]O_3$
- $Pb_{0.96}La_{0.04}[(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}(Zr_{0.6}Ti_{0.4})_{0.95}]O_3$

A thermal treatment was applied to these compositions at temperature 1180°C which assimilate the sintering temperature where the density of ceramics is maximum.

The final ceramic microstructure after densification PLZMST revealed the presence of the pyrochlore phase parallel to the tetragonal perovskite phase of one part, and PLZMST composition (3%) exhibits improved densification at 1180 ° C in the second part.

Key words: Lead-Titanate-Zirconate (PZT) / Perovskite/ PLZMST/ Thermal treatment/ Sintering temperature/ tetragonal Phase /.

الملخص

يرتكز الهدف الرئيسي لهذا العمل على اصطناع نوع جديد من سيراميك من نوع PZT ذو بنية البيروفسكيت اهتمامنا بدراسة النظام الثلاثي $Pb_xLa_{1-x} [(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}(Zr_{0.6}Ti_{0.4})_{0.95}]O_3$ يسمى هذا السيراميك هو عبارة عن ثلاث عينات ذات الصيغ التالية :

- $Pb_{0.98}La_{0.02} [(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}(Zr_{0.6}Ti_{0.4})_{0.95}]O_3$
- $Pb_{0.97}La_{0.03} [(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}(Zr_{0.6}Ti_{0.4})_{0.95}]O_3$
- $Pb_{0.96}La_{0.04} [(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}(Zr_{0.6}Ti_{0.4})_{0.95}]O_3$

تم تطبيق المعالجة الحرارية لهذه التراكيب في درجة حرارة 1180°م الموافق لدرجة حرارة التليد التي عندها تكون كثافة السيراميك عالية , فعل تأثير درجة هذه الحرارة على كثافة المحلول الصلب يسمح بمعرفة الدرجة التي توافق محلول ذو نوعية جيدة.

كشفت البنية المجهرية النهائية للمركبات الثلاثة PLZMST بعد التكتيف عن وجود طور ثاني موازي للطور بيروفسكيت من النوع الرباعي يعرف بالطور الطفيلي من جهة وان المركب 3% PLZMST ذو احسن تكتيف عند درجة الحرارة 1180°م من جهة أخرى.

الكلمات المفتاحية: البيروفسكيت / الطور الطفيلي / الطور الرباعي / المعالجة الحرارية / حرارة التليد / .

Liste des figures

- Figure I.1 : Microstructure typique d'une surface céramique polie.
- Figure I.2 : Représentation de l'effet direct.
- Figure I.3 : Maille cubique de PZT.
- Figure I.4 : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaédres.
- Figure I.5 : Diagramme de phase du $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, la région grise est la phase morphotropique.
- Figure I.6 : Les distorsions de la maille.
- Figure I.7 : Image d'un capteur.
- Figure II.1 : Les principales étapes de préparation des céramiques de type PZT.
- Figure II.2 : Les trois échantillons dans un four programmable.
- Figure II.3 : Cycle thermique de calcination.
- Figure II.4 : Le spectre IR de l'échantillon N°2.
- Figure II.5 : Schéma de DRX.
- Figure II.6 : Le spectre DRX de PLZMST 2% après calcination à 900°C.
- Figure II.7 : Le spectre DRX de PLZMST 3% après calcination à 900°C.
- Figure II.8 : Le spectre DRX de PLZMST 4% après calcination à 900°C.
- Figure III.1 : La presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles.
- Figure III.2 : Les étapes de frittage.
- Figure III.3 : L'allure de la densité en fonction de pourcentage de La^{3+} .
- Figure III.4 : Spectres de diffraction typiques des phases : tétragonale (T) et rhomboédrique (R).
- Figure III.5 : Le spectre de PLZMST 2% fritté à 1180°C.
- Figure III.6 : Le spectre de PLZMST 3% fritté à 1180°C.
- Figure III.7 : Le spectre de PLZMST 4% fritté à 1180°C.
- Figure III.8 : L'allure des paramètres de maille en fonction de La^{3+} .
- Figure III.9 : Le microscope électronique à balayage de type JEOL JSM-6390lv.
- Figure III.10 : Micrographes du MEB pour les trois échantillons (a) (PLZMST 2%), (b) (PLZMST 3%) et (c) (PLZMST 4%).
-

Liste des tableaux

- Tableau I.1 : Etude bibliographique des céramiques PLZT
- Tableau II.1 : Les formules des solutions solides et les résultats de chaque condition de stabilité.
- Tableau II.2 : Caractéristiques des oxydes de bases.
- Tableau II.3 : Les masses molaires et les degrés de puretés des dopants.
- Tableau II.4 : Les pics propres aux oxydes de départ ou les oxydes résultant en fonction de la température.
- Tableau III.1 : La densité et la porosité de chaque échantillon dopé et frittées à 1180 °C.
- Tableau III.2 : Les différentes régions et les raies de la phase tétragonale
- Tableau III.3 : Les paramètres de maille pour les trois échantillons
- Tableau III.4 : Les valeurs de la taille moyenne des grains qui obtenu par le logiciel « Visiomètre ».
-

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste d'abréviation	
Introduction générale	01
Références bibliographiques	03

CHAPITRE I

Généralités sur les céramique PZT

I.1. Introduction	04
I.2. Propriétés des céramiques.....	04
I.2.1. Propriétés générales des céramiques	04
I.2.1.1. Les Liaisons chimiques	04
I.2.1.2. La microstructure	05
I.2.2. Les propriétés physiques des céramiques	05
I.2.2.1. Céramiques piézoélectriques	05
I.2.2.2. Céramiques diélectriques	06
I.2.2.3. Céramiques pyroélectriques	06
I.2.2.4. Céramiques ferroélectriques	06
I.3. Les zircono-titanate de plomb(PZT)	07
I.3.1. Structure pérovskite ABO_3	07
I.3.1.1. Les pérovskites simples	08
I.3.1.2. Les pérovskites complexes	08
I.3.2. Conditions de stabilité structurale de la pérovskite	09
I.3.2.1. Condition d'électronneutralité	09
I.3.2.2. Condition Stœchiométrique	09
I.3.2.3. Condition Géométrique	09
I.3.3. Rappel des structures des phases cristallines	10
I.3.3.1. Structure Tétragonale	10

I.3.3.2. Structure Rhomboédrique	10
I.3.3.3. Structure cubique	10
I.3.4. Diagramme de phase de l'oxyde ternaire $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$	11
I.3.5. Effet de la température sur la structure pérovskite	12
I.4. Les applications de PZT industrielle	13
I.4.1. Applications médicales	13
I.4.1.1. L'échographie	13
I.4.1.2. Les capteurs	13
I.4.2. Les couches minces	14
I.5. Les différents procédés d'élaboration des poudres de PZT	14
I.5.1. Synthèse par voie liquide	14
I.5.2. Synthèse par voie solide	15
I.5.2.1. La voie solide par calcination	15
I.5.2.2. La voie solide par activation mécanique (broyage sec)	15
I.6 . Etude bibliographique des céramiques PLZT	16
Références bibliographiques	19

CHAPITRE II

Synthèse et caractérisation des poudres PLZMST

II.1. Introduction	22
II.2. Préparation des poudres par voie solide	23
II.2.1. Choix de méthode et dopants	23
II.3. Conditions de stabilités	23
II.4. Technique d'élaboration des poudres PLZMST	24
II.4.1. produits de départ	25
II.4.1.1. Les oxydes de bases	25
II.4.1.2. Les dopants	25
II.4.2. Pesée et l'agitation	26
II.4.3. Etuvage	26
II.4.4. Broyage	26
II.4.5. Calcination	26
II.5. Caractérisation structurales des poudres calcinées	27

II.5.1. Analyse par spectrométrie infrarouge(IR)	27
II.5.2. Caractérisation par DRX des poudres calcinées à 900°C	29
II.5.2.1. Principe d'obtention des spectres	29
II.5.2.2. Résultats d'analyses	31
II.6. Conclusion	33
Références bibliographiques	34

CHAPITRE III

Elaboration et caractérisation des céramiques massives

III.1. Introduction	35
III.2. Elaboration de PZT sous forme de céramique	35
III.2.1. La mise en forme	35
III.2.2. Le frittage	36
III.2.2.1. Définition	36
III.2.2.2. Les conditions de frittage	36
III.2.3. La densité des céramiques (d)	37
III.2.4. La porosité (P)	38
III.3. Techniques de caractérisation	39
III.3.1. Caractérisation structurale par DRX	39
III.3.1.1. Résultats d'analyses	40
III.3.1.2. Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition	42
III.3.2. Caractérisation microstructurale par MEB	43
III.3.2.1. Taille des grains	44
III.4. Conclusion	45
Références bibliographiques	46
Conclusion générale	47

Annexe

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

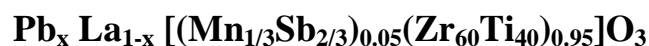
L'étude des matériaux en céramique à base d'oxyde a toujours occupé une place de choix parmi les préoccupations des chercheurs des matériaux solides. En effet, l'existence de certaines propriétés (la ferroélectricité, la piézoélectricité, la pyroélectricité) leur confère des propriétés physiques remarquables qui expliquent l'intérêt dont ils font l'objet. [1,4]

Les Titano-zirconate de plomb dits PZT, de structure pérovskite $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, font partie des céramique ferroélectrique [5,6]. Ils possèdent de bonnes caractéristiques piézoélectriques et un excellent coefficient de couplage électromécanique, ce qui explique leur rôle important dans le domaine des matériaux adaptifs. Ils sont utilisés dans très nombreuses applications, comme générateurs d'impulsion, transducteurs ultrasonores, capteurs, actionneurs, condensateurs électriques, etc..... [7,9]

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^{2+} en site (A) comme La^{3+} les dopants donneurs et/ ou au couple ($\text{Zr}^{4+}/\text{Ti}^{4+}$) en site (B) de la pérovskite. Ainsi le bon choix de matières premières des additifs et l'optimisation de certaines conditions de formation des poudres de PZT et notamment le processus de calcination sont primordiales.

L'objectif de cette étude est l'élaboration de matériau céramique diélectrique à basse de plomb par voie solide.

Notre choix s'est porté sur l'étude de matériau à structure pérovskite de la solution solide



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

Le premier chapitre, est consacré à une présentation générale sur les céramique à structure pérovskite comme le PZT et PLZT et leurs intérêt dans l'industrie.

Le deuxième chapitre présente le procédé (solide-solide) que nous avons utilisée pour l'élaboration des poudres ainsi que leur caractérisation (DRX et IR).

Le chapitre III, est basé sur l'élaboration des céramiques massives et à leurs caractérisations physico-chimiques (DRX et MEB).

Enfin, la conclusion générale résume tout d'abord l'essentiel de notre travail, puis l'ensemble des résultats obtenus sera récapitulé et discuté ainsi que les pérovskites qui en découlent.

Référence bibliographiques

- [1] **B. Jaffe, S. Roth and S. Marzullo**, *J.Res. Natl Bur. Standard vol.55, 1995, pp. 239-54.*
- [2] **B. Jaffe, W. Cook and H. Jaffe**, *Piezoelectric ceramics (New York Academic) 1971, p. 117.*
- [3] **W. Eremikin, W. G. Smotrakow and E. G. Fesenko**, *Sov. Solid State Phys. vol. 31, 1989, pp. 156-60.*
- [4] **D. Viehland**, *Phys. Rev. B vol. 52, 1995, pp. 778-91.*
- [5] **B. Jaffe, S. Roth and S. Marzullo**, “*Proprieties of piezoelectric ceramics in the solid-solution series Lead Titanate-Lead-Zirconate-Lead oxide and Lead Titanate-Lead hafnate*”, *J.Res .Nat. Bur. Stand, Vol. 55, 1955, pp. 239-54.*
- [6] **Q. Li et ses coll**, “*Microstructural characteristics and electrical proprieties of xPb (Mg_{1/3} Ta_{2/3}) O₃ (0.1-X)Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O₃-0.9Pb(Zr_{0.52} Ti_{0.48})O₃ higt power piezoelectric ceramics*”, *China, 2009, p.149.*
- [7] **P. K. Singh, et all**, “*High-frequency of capacitors fabricated from fine grain BaTiO₃ thin films*”, *Appl. Phys. Lett. vol. 66, 1995, pp. 3683-3685.*
- [8] **B. Erekmim, W. G. Smotrakow**, *Sov. Solid State Phys. 31, 1989, pp. 156-60.*
- [9] **A. Yang, C. Wang, R. Guo, Y. Huang**, “*Effects of sintering behavior on microstructure and piezoelectric proprieties of porous PZT ceramic*”, 2010, pp. 549.

CHAPITRE I

Généralité sur les céramiques PZT

There is no turning back now

I.1. Introduction

Une définition très générale d'une céramique pourrait être la suivante : « une céramique est un matériau inorganique poly cristallin, présentant une structure complexe de grains et de joints de grains ». Le terme générique de « céramique » recouvre des domaines aussi divers et variés que celui des céramiques traditionnelles (tuiles, briques, carreaux, ...), des céramiques à applications thermomécaniques ou encore à applications électroniques.

Les diverses propriétés des céramiques tiennent autant de la nature intrinsèque du ou des matériaux qui les composent, que des techniques de mise en forme employées. ^[1]

I.2. Propriétés des céramiques

I.2.1. Propriétés générales des céramiques

Les céramiques obtenues suite à la mise en forme d'une poudre et un traitement à haute température. Elles sont très dures et très rigide (supportant bien des tensions très élevées) elle résiste à la chaleur à l'usure aux agents chimiques et à la corrosion.

Leur principal inconvénient est la fragilité (se casse facilement sous une sollicitation). Ces propriétés générales liées de la nature de leurs liaisons chimiques et de leur microstructure.

I.2.1.1. Les Liaisons chimiques ^[2]

La cohésion entre les éléments constituant ces céramiques est assurée par des liaisons fortes, Covalentes et/ou ioniques, formant ainsi des composés hétéro polaires (réseaux d'anions et de cations). Le caractère iono-covalent de ces liaisons explique clairement 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 fortes, ce qui rend les températures de fusion des céramiques très élevées. Donc on les utilise largement comme matériaux réfractaires. Ce mode de liaison entre particules, qui conservent leur état solide au cours du traitement à haute température, correspond au phénomène de frittage sont les :
- ❖ L'interaction des constituants, donnant naissance à de nouvelles phases.
- ❖ La réduction des vides entre particules (pores) s'accompagnant d'un retrait en volume.

I.2.1.2. la microstructure ^[3]

Les céramiques cristallines forment des microstructures poly cristallines de structure complexe de grains et de joints de grains (**figure I.1**). Chaque grain est un monocristal plus ou moins parfaits.

La structure des joints de grains est plus complexe car les interactions électrostatiques entres ions apportent des contraintes d'équilibre supplémentaire (les ions de même signe doivent toujours s'éviter). En conséquence une fraction de porosité est fréquemment rencontrée dans les céramiques.

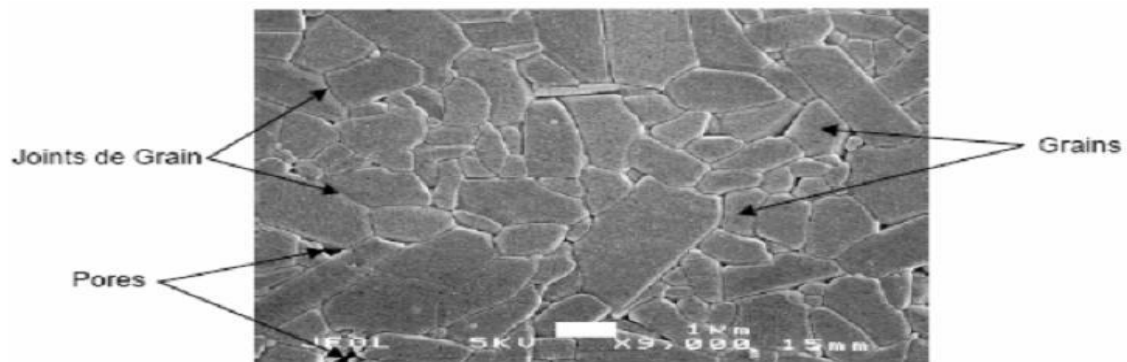


Figure (I.1): Microstructure typique d'une surface céramique polie

I.2.2. Les propriétés physiques des céramiques

I.2.2.1. Céramiques piézoélectriques

On appelle piézoélectricité, la propriété que possède certains matériaux (cristaux, céramiques, ou polymères), à pouvoir transformer une énergie mécanique en une énergie électrique ou il s'agit d'une polarisation électrique induite par une déformation mécanique (contrainte mécanique), cet effet s'appelle l'effet piézoélectrique direct. Selon la (**figure I.2**)

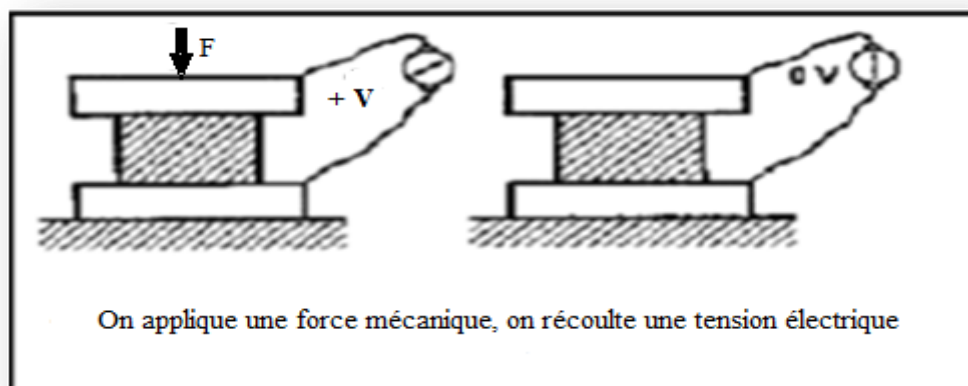


Figure (I.2) : Représentation de l'effet direct. ^[5]

Les premiers matériaux piézoélectriques à base de zircono-titanates de plomb notés PZT ont été élaborés dès 1954. Les excellentes propriétés piézoélectriques de ces céramiques sont répandues très rapidement car leurs propriétés supplantent de loin celles de toutes les autres familles de composés.^[4]

1.2.2.2. Céramiques diélectriques ^[6]

Les isolants ou diélectriques sont des matériaux ayant une résistivité très élevée : 10^8 à $10^{16} \Omega \cdot m$, car ils contiennent très peu d'électrons libres. Un isolant est caractérisé par ses propriétés électriques, mécaniques, chimiques et thermiques. Un bon isolant ne devrait pas laisser passer de courant lorsqu'il est soumis à une tension continue. Autrement dit, sa résistance en CC doit être infiniment grande. Cependant, en pratique, un courant de fuite très faible circule dans tous les matériaux isolants utilisés en HT continue. Le courant passant à travers un isolant en HT continue est également constant et est appelé courant résiduel.

En HT alternative, n'importe quel matériau isolant laisserait passer un courant capacitif.

Les isolants sont utilisés pour :

- assurer une séparation électrique entre des conducteurs portés à des potentiels différents afin de diriger l'écoulement du courant dans les conducteurs désirés → protection des personnes et des équipements
- supporter les éléments d'un réseau électrique et les isoler les uns par rapport aux autres et par rapport à la terre
- remplir les fonctions de diélectrique d'un condensateur.

1.2.2.3. Céramiques pyroélectriques

Ces matériaux possèdent un axe polaire unique et peuvent donc présenter une polarisation spontanée le long de cet axe qui dépend généralement de la température. Il y a 10 classes parmi les matériaux piézoélectriques qui sont pyroélectriques ^[7]

1.2.2.4. Céramiques ferroélectriques ^[7]

Les céramiques polycristallines ferroélectriques sont composées de grains et de joints de grains. Un grain est composé de domaines séparés les uns des autres par des parois. Chaque domaine peut avoir son axe de polarisation différemment orienté par rapport au domaine adjacent, donc, comme la répartition des domaines est aléatoire, le matériau est globalement non polaire. La structure cristalline fait que l'angle entre la polarisation microscopique de chaque domaine ne peut prendre que quatre valeurs : 71° , 90° , 109° et 180° .

I.3. Les zircono-titanate de plomb(PZT)

Beaucoup de matériaux ferroélectriques sont des titanates des zirconates et des niobates, dont le sous réseau anioniques peut être décrit comme un assemblage d'octaèdres. La structure la plus largement utilisée est la structure pérovskite à laquelle appartiennent BaTiO_3 , PbTiO_3 , PbZrO_3 . Les titanates du plomb et de zirconium de la formule chimique suivante : $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ dites PZT, les premières matériaux ont été élaborés en **1954**, des excellentes propriétés piézoélectriques de ces céramiques ont été mise en évidence par **Jaffe, Roth et Manzello**.

Les céramiques massives PZT sont de structure perovskite ABO_3

I.3.1. Structure pérovskite ABO_3

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**. La phase pérovskite est l'une des phases ternaires les plus répandues et les plus étudiées dans le domaine de la ferroélectricité. Par extension, on désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 [8]

Dans le cas du PZT , La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple dans le groupe de symétrie

Pm3m où:

le cation A est , le cation B est.

- les atomes **A** occupent les sommets des cubes (Pb^{2+} de rayon ionique 119 pm)
- les atomes **B** occupent les centres des cubes (soit un ion Zr^{4+} (84 pm), soit un ion Ti^{4+} (61 pm))
- les atomes d'oxygène **O** occupent les faces des cubes. (**Figure I.3**)

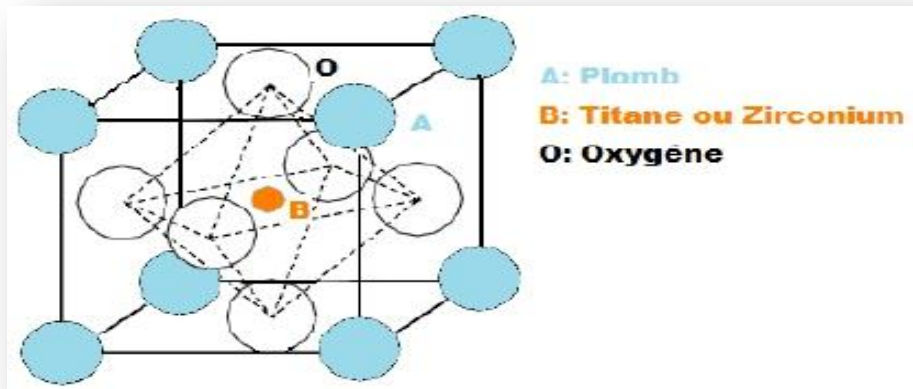


Figure (I.3) : Maille cubique de PZT

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes **A** occupent le centre du cube, les atomes **B** les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube ^[7] (Figure I.4)

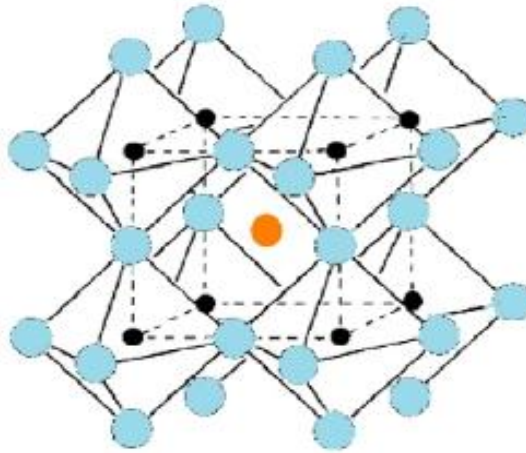


Figure (I.4) : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaédres

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

I.3.1.1. Les pérovskites simples

Ce sont les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ($PbTiO_3$, $PbZrO_3$, $NaTaO_3$, ...)

I.3.1.2. Les pérovskites complexes

Ce sont les structures ABO_3 dont l'un des sites A ou B est occupés par différents types de cations ($PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $Pb_{0,95}La_{0,05}Zr_{1/2}Ti_{1/2}O_3$, $PbZr_{1/2}Ti_{1/2}O_3$, ...)

I.3.2. Conditions de stabilité structurale de la pérovskite

Toute solution possède la structure pérovskite, doit satisfaire les conditions suivantes:

I.3.2.1. Condition d'électroneutralité

- Soit le composé de structure pérovskite suivant :



Où k et l'indiquent les catégories des cations A et B correspondant.

$$\sum_{i=1}^k X_{A_i} n_{A_i} + \sum_{j=1}^l X_{B_j} n_{B_j} = 6 \quad (I.2)$$

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.3.2.2. Condition Stœchiométrique

$$\sum_{i=1}^k X_{A_i} = 1 ; 0 \leq X_{A_i} \leq 1 \quad (I.3)$$

$$\sum_{j=1}^l X_{B_j} = 1 ; 0 \leq X_{B_j} \leq 1 \quad (I.4)$$

I.3.2.3. Condition Géométrique

Selon Goldsmith, la structure pérovskite est stable si le facteur t est compris entre **0.8** et **1.09** et elle est d'autant plus que t proche de 1.^[9]

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2R_B + R_O}} \quad (I.5)$$

Où : R_A , R_B , R_O sont les rayons ioniques des atomes A, B, O respectivement.

- Si $t=1$, tous les ions sont en contact, l'empilement est parfait.
- Si $t<1$, l'ion A dispose d'un espace plus grand pour se mouvoir.
- Si $t>1$, l'ion B peut se déplacer dans la maille.

I.3.3. Rappel des structures des phases cristallines

I.3.3.1. Structure Tétragonale ^[10]

L'exemple le plus connu d'une structure tétragonale est probablement la forme du BaTiO₃ ferroélectrique à la température ambiante,

$$\text{Ou : } \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ ; a = b \neq c$$

Dans ce cas les octaèdres TiO₆ sont légèrement distordus. Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 Å, quatre à 2.83 Å et quatre autres à 2.88 Å. Dans l'isotype PbTiO₃, les polyèdres TiO₆ sont plus tordus que dans BaTiO₃, cela peut être lié à la puissance plus grande de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation.

I.3.3.2. Structure Rhomboédrique ^[11]

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ ; a = b = c$$

Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont LaAlO₃, PrAlO₃, LaNiO₃ et LaCoO₃.

I.3.3.3. Structure cubique

Dans la structure pérovskite cubique, les angles sont égaux :

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ ; a = b = c$$

Les anions forment un réseau d'octaèdres liés par leurs sommets. Le centre de chaque octaèdre est appelé site B. Il est occupé par un cation, le cation B présentera donc une coordination 6. Les espaces entre les octaèdres sont des cub-octaèdres dont le centre constitue le site A.

I.3.4. Diagramme de phase de l'oxyde ternaire $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ [12]

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 possible en fonction du rapport de Zr et de Ti.

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

- ❖ Pour $x > 0.55$, nous sommes dans le domaine riche en zirconium et la phase de cristallisation présente une structure rhomboédrique. Le PZT possède un moment dipolaire permanent.
- ❖ Pour $x < 0.45$, nous sommes dans le domaine riche en titane et cette fois la phase de cristallisation présente une structure quadratique.
- ❖ Pour une valeur de x 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. C'est dans cet intervalle que les propriétés piézoélectriques du PZT sont les meilleures.

La figure (I.5) donne le diagramme de phase du PZT en fonction du pourcentage de titanate de plomb en solution solide dans la zirconate de, les deux étant miscibles en toute proportion. Nous pouvons noter qu'une petite zone correspondant à une céramique pauvre en titane est anti-ferroélectrique (noté A_0 sur la Figure I.5) la partie grisée est la zone morphotropique.

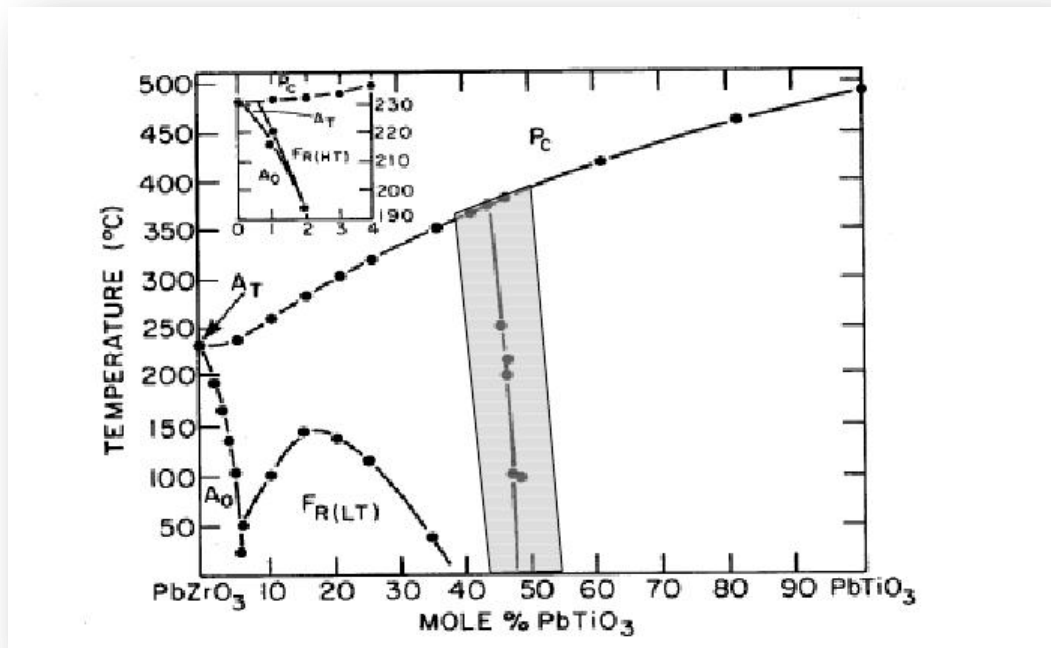


Figure (I.5) : Diagramme de phase du $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, la région grise est la phase morphotropique [12].

I.3.5. Effet de la température sur la structure pérovskite

Les différentes phases de la maille pérovskite sont obtenues par l'étirement du cube, soit en appliquant un champ électrique élevé ^[13].

La déformation de la maille se fait suivant divers axes :

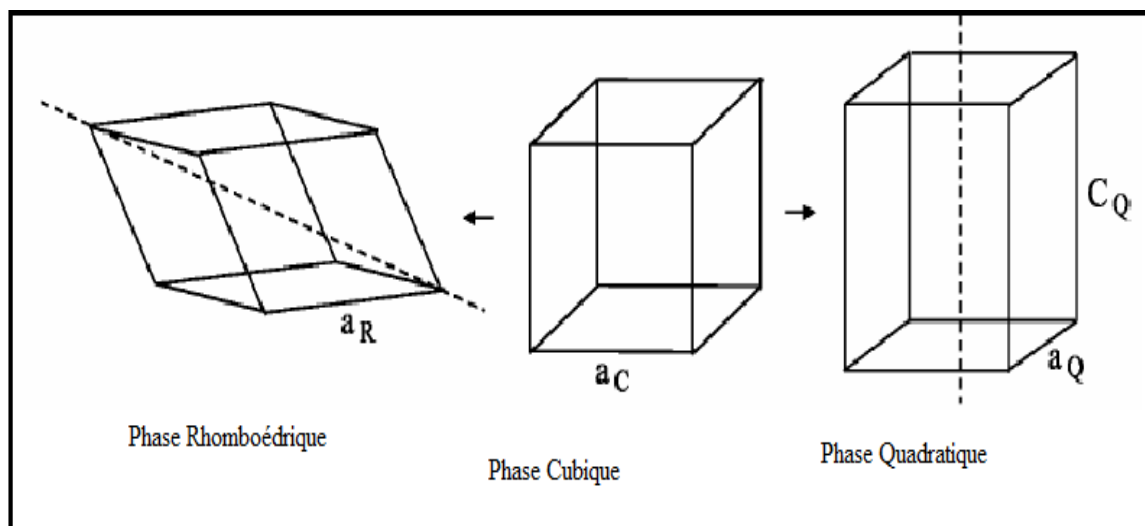
la phase quadratique, la déformation suivant l'axe C [001] de la maille cubique originale, induit une polarisation spontanée dans la même direction. Comme il existe six axes [001] équivalents dans la phase cubique, l'axe polaire peut être suivant les six directions, c'est-à-dire la déformation se fait en étirant le cube suivant les six faces.

Pour la phase rhomboédrique, les distorsions suivant les axes x, y, z de la maille pérovskite originale, induisent une polarisation spontanée suivant les diagonales joignant deux sommets opposés (direction (111)). Il existe huit directions possibles de polarisation spontanée dans cette phase, c'est-à-dire la déformation se fait en étirant le cube suivant les grandes diagonales ^[13,14,15]

Les angles formés entre les domaines ferroélectriques sont de :

- 90° et 180° pour la phase quadratique.
- 71°, 109° et 180° pour la phase rhomboédrique.

Les distorsions de la maille et les directions de polarisation sont illustrées par la **figure(I.6)**.



Figure(I.6) : Les distorsions de la maille

I.4. Les applications de PZT industrielle

Aujourd'hui les matériaux piézoélectrique à des applications très vastes dans toutes domaines (industrielle, électronique, médecine...) et même sont technique est développent.

Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés. C'est aussi la raison pour laquelle on les appelle aussi les **caméléons chimiques**.^[16]

Dans le cadre de cette étude sur Les applications de PZT accordable dans l'industrie et d'une manière non limitatives nous citons quelques exemples (application médicinale et couche mince).

I.4.1. Applications médicales

I.4.1.1. Echographie^[17]

Les techniques ultrasonores appliquées à la médecine ont été développées dans les années 1950 et ont commencé à être utilisées en routines vers débutes années 1970. Ces techniques dérivent de celle qui a été mise en point pour le radar. Le sonar sous-marin et le contrôle non destructif des matériaux. L'avantage à leur application pour l'extraction du corps humain est qu'elles sont non ionisantes, non dangereuses, et faciles à mettre en œuvre et le sang circulant. De plus leur utilisation à des fins médicales est très compétitive.

I.4.1.2. Les capteurs^[17]

Les capteurs d'imagerie et détection Doppler à application médicales sont essentiellement réaliser à base de céramiques ferroélectriques de type PZT (zirconite-titane de plomb). On génère des ondes ultrasonores à l'aide de transducteur piézoélectrique réversibles pour la réception). Puis ces ondes se réfléchissent. On mesure leur vitesse, ce qui nous donne des informations sur le milieu dans lequel elles se sont propagées que l'on traduit en image.



Figure(I.7) : Image d'un capteur

I.4.2. Les couches minces

Les couches minces à base de PZT (Titano-zirconate de Plomb) sont couramment utilisées pour leurs propriétés piézoélectriques. C'est afin d'améliorer ces propriétés que Fujifilm Corp. a mis au point un nouveau type de couche mince PZT (cmPZT) présentant une constante piézoélectrique de valeur double par rapport à celles des couches minces existantes, à savoir de 250 pm/V contre 130 pm/V. Cette valeur a pu être atteinte via l'ajout de niobium (Nb) hautement concentré à hauteur de 13% de la composition totale de la couche mince. L'efficacité de l'introduction de Nb au sein d'un cmPZT est un fait connu et avéré, cependant les méthodes de production actuelles (basées sur un procédé sol-gel) empêchent l'utilisation de cmPZT contenant plus de 3% de Nb.

Ce dernier a tendance à se séparer naturellement de la couche mince. Afin de surmonter cet obstacle, Fujifilm a utilisé la pulvérisation cathodique magnétron qui permet de former une couche mince d'épaisseur variable comprise entre [1-5] μm . ^[18]

Le développement des matériaux sous forme de films a contribué à une explosion des performances de l'électronique professionnelle et grand public en abaissant notamment le coût des composants par une production de masse. Ainsi, depuis l'invention du transistor en 1947, on a assisté à l'intégration de plusieurs milliers de composants (tels que les composants semi-conducteurs par exemple) permettant de banaliser des appareils comme les calculatrices ou les micro-ordinateurs personnels, avec des capacités de calcul et de mémoire largement supérieures aux premiers ordinateurs. ^[19]

I.5. Les différents procédés d'élaboration des poudres de PZT

La préparation des poudres est une étape importante des procédés de mise en 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 ^[20]

On distingue deux voies d'élaboration des poudres de PZT : la voie liquide (voie chimique) et la voie solide conventionnelle qui est utilisée industriellement.

I.5.1. synthèse par voie liquide

La synthèse par voie liquide permet d'obtenir des poudres à répartition chimique homogène, il est défini par transformation d'une solution organométallique en un matériau solide.

Les deux techniques principales sont : le procédé de co-précipitation et le procédé de sol gel.

1.5.1.1. La synthèse par Co-précipitation ^[21,22]

Ce procédé est une technique par la voie chimique la plus ancienne utilisée pour la préparation de la poudre de PZT, elle est consisté à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces, le précipité finale est un composé d'hydroxydes de formule général $MR(OH)_x$

1.5.1.2. Le procédé de Sol-gel

Le terme sol-gel est utilisé pour qualifier l'élaboration des matériaux à partir d'une solution organométallique, la solution de début ou sol évolue suivant divers mécanismes vers un gel qui lui-même, après le traitement thermique, il donne le matériau final. Cette méthode est utilisée pour élaborer plusieurs types des céramiques et plus utilisée ces dernières années pour élaborer des couches minces à base de PZT. ^[23]

1.5.2. synthèse par voie solide

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle.

L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitant. En dépit d'une utilisation très répandue. Elles peuvent être présentées en deux méthodes:

La voie solide par calcination et la voie solide par activation mécanique ou broyage sec (sans présence d'un liquide).

1.5.2.1. La voie solide par calcination

Ce procédé consiste à faire une réaction à haute température d'un mélange composé par des oxydes ou des carbonates.

1.5.2.2. La voie solide par activation mécanique (broyage sec)

La préparation de poudre de type PZT par les méthodes précédentes (par voie liquide ou par voie solide) nécessite l'étape de calcination, mais il y a une autre méthode appelée activation mécanique, dans cette technique l'opération de calcination est négligée et il est récupéré par le broyage sec de mélange des oxydes.

La technique d'activation mécanique ou broyage sec a été de grand succès pour la synthèse des poudres à base de plomb comme PMN, PZN et PZT : est une nouvelle technique qui est apparu récemment (depuis 1999). [24] Elle est formée de même étape que la synthèse par voie solide et utilisé les mêmes matières premières, mais dans cette technique le mélange des poudres après séchage est soumis à une broyage sec de plusieurs heures (> 25 heures), dans un broyeur planétaire à des billes vibrantes, cette opération s'appelle activation mécanique d'après Lee et Kong, ont montré que les deux avantages principaux de cette méthode sont: la première est la transformation de mélange des poudres en matériau **PZT** de structure pérovskite que se fait directement sans passage par les phases intermédiaires : **PbTiO₃**, **PbZrO₃** et le deuxième avantage la réaction entre les oxydes est complète et la poudre obtenue à des particules très fine. [25]

La synthèse par voie solide est le procédé industriel le plus largement employé puisqu'il est très économique, plus directe et les moyens utilisés peu-couteux. [22]

I.6 . Etude bibliographique des céramiques PLZT

Le Tableau ci-dessous montre la chronologie de recherche bibliographique sur les matériaux PLZT dopés par différents éléments du tableau périodiques.

Auteur	Le titre	La phase obtenu
H.R.Rukmini R.N.P.Choudhary D.L.Prabhkara [26]	Effect of sintering temperature on dielectric properties of Pb_{0.96}(La_{1-z/3} Li_z)_{0.09} (Zr_{0.65} Ti_{0.35})_{0.9775}O₃ ceramics	Rhomboédrique
S.R.Shannigrahi R.N.P.Choudhary H.N.Acharya [27]	Microstructure and electrical characterisations of K-modified PLZT <i>La matrice utilisée</i> Pb_{0.92}(La_{1-z} Bi_z)_{0.08} (Zr_{0.6} Ti_{0.4})_{0.98} O₃	Rhomboédrique
R.N.P.Choudhary J.Mal [28]	Phase transition in Bi-modified PLZT ferroelectrics <i>La matrice utilisée</i> Pb_{0.9}(La_{1-z} K_z)_{0.08} (Zr_{0.60} Ti_{0.40})_{0.98+0.04z}O₃	Tetragonale

Soma Dutta R.N.P.Choudhary P.K.Sinha [29]	Ferroelectric phase transition Bi-doped PLZT ceramics. <i>La matrice utilisée</i> Pb_{0.92}(La_{1-z} Bi_z)_{0.08} (Zr_{0.6} Ti_{0.4})_{0.98} O₃	Rhomboédrique
S.Dutta R.N.P.Choudhary P.K.Sinha [30]	Ferroelectric phase transition in sol-gel derived Bi-doped PLZT ceramics. <i>La matrice utilisée</i> Pb_{0.92}(La_{1-z} Bi_z)_{0.08} (Zr_{0.6} Ti_{0.4})_{0.98} O₃	Rhomboédrique
S.Dutta R.N.P.Choudhary P.K.Sinha [31]	Structural,dielectric and electrical properties of Al ⁺³ - modified PLZT ceramics <i>La matrice utilisée</i> Pb_{0.92}(La_{1-z} Al_z)_{0.08} (Zr_{0.6} Ti_{0.4})_{0.98} O₃	Tetragonale
Radheshyam Rai Seema Sharma R.N.P.Choudhary [32]	Structural and dielectric properties of Bi-modified PLZT ceramics <i>La matrice utilisée</i> Pb_{0.9}(La_{1-z} Bi_z)_{0.1} (Zr_{0.65} Ti_{0.35})_{0.975} O₃	phase Morphotropique
S.Dutta R.N.P.Choudhary P.K.Sinha [33]	Structural,dielectric and piezoelectric properties of aluminium doped PLZT ceramics prepared by sol-gel route <i>La matrice utilisée</i> Pb_{0.92}(La_{1-z} Al_z)_{0.08} (Zr_{0.6} Ti_{0.4})_{0.98} O₃	Tetragonale
E.A.Bikyashev E.A.Reshetnikova M.I.Tostunov [34]	La ⁺³ Effect on dipole ordering in Pb_{1-x} La_x(Zr_{0.7} Sn_{0.2} Ti_{0.1})_[1-x/4] O₃ (0 < x ≤ 0.03) solid solutions	Rhomboédrique
Radheshyam Rai Sikha Mishra N.K.Singh [35]	Effect of Fe and Mn doping at B-site of PLZT ceramics on dielectric properties. <i>La matrice utilisée:</i> Pb_{0.92}La_{0.08}(Zr_x Ti_y)_{0.975}(Fe_[(1-(x+y))/2] Mn_[(1-(x+y))/2] O₃	Rhomboédrique

A.Pelaiz Brranco J.D.S.Guerra O.Garcia Zaldivar [36]	Phase transition and dielectric properties of La-doped Pb(Zr,Ti)O ₃ <i>La matrice utilisée:</i> (Pb_{1-x}La_x)(Zr_{0.90} Ti_{0.10})_{1-x/4}O₃	Rhomboédrique
Abdul Samee Fawzi A.D.Sheikh [37]	Muliferroic properties of Ni ferrite –PLZT composites <i>La matrice utilisée:</i> Pb_{0.93}La_{0.07}(Zr_{0.6} Ti_{0.4})O₃	Rhomboédrique
Michael B.Rauls Wen Dong John E.Huber [38]	The effect of temperature on the large field electromechanical reponse of relaxor ferroelectric 8/65/35 PLZT	Tetragonale
E.P.Delfin J.E.Garcia A.V.Garcia F.Guerrero [39]	Influence of Mn-doped on phase transition characteristics and relaxor behaviour of lead lanthanum zirconate titanate ceramics <i>La matrice utilisée:</i> Pb_{0.91}La_{0.09}(Zr_{0.65} Ti_{0.35})O₃+xMnO₂	Tetragonale

On remarque du tableau que beaucoup de travaux ont montré que l'addition des dopants donneur ou accepteur on conduit à un changement de phase et une amélioration de ces propriétés. En revanche, l'ajout des trois éléments La, Mn et Sb n'a pas été porte dans la bibliographique.

Dans cette étude, l'effet d'addition simultanée du La⁺³ Mn⁺² et Sb⁺³ sur la composition PZT (60/40) synthétisée par la méthode classique « voie solide » a été étudié de point de vue structurale et microstructurale.

Le deuxième chapitre montre les résultats trouvé.

Référence bibliographiques

- [1] **J. Denar**, *Technique de l'ingénieur "Céramique à usage mécanique et thermodynamique"*, Paris, 1996, pp.2010,2011.
- [2] **Z. Necira**, "*Etude structurale et physique des céramiques à base d'oxyde de type PZT*", *Mémoire de magister, Université de Biskra*, 2005.
- [3] **M. F. Ashby, D. R. H. Jones**, "*matériaux 2. microstructure et mise en œuvre*", Paris, p155-1991.
- [4] **F. Giraud**, "*Modélisation causale et commande d'un actionneur piézoélectrique à onde progressive*", *Thèse doctorat*, 2000.
- [5] **Y. Yondea, K. Sakaue and H. Terauchi**, *Dielectric investigation of BaTiO₃ thin film capacitor- Jpn, J. Appl, Vol. 39, 2000, pp. 4839-4842.*
- [6] **A. Tilmatine**, *Thèse doctorat, Université Sidi Bel Abbes*, 2004.
- [7] **C. Million**, "*Contributions à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystèmes piézoélectriques*", *Thèse doctorat, Université de Lyon*, 2003.
- [8] **A. Khrief**, "*Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}La_zCa_x [(ZrY Ti_{1-y})_{0.75} (Sb)_{0.25}] O_3$* ", *Thèse de Magistère, Université de Constantine*, 2012.
- [9] **V.M. Goldshmidh**, *Shrifter Norske Videnskaps Akad. Oslo I: Matemot. Naturid. Klasse, n°2, 1927.*
- [10] **R. Leanza, I. Rossetti, L. Fabbrini, C. Oliva**, *Appl. Catal. B.28, 2000, p.55.*
- [11] **R. Kamel**, "*Synthèse, caractérisation et propriétés catalytique des oxydes $La_{1-x}M_xCrO_3$ ($M = Sr$ et Ce)*", *Thèse doctorat , Université de Constantine*,2008.
- [12] **B. Jaffe**, *Piezoelectric ceramics. London: Academic Press, pp. 317-1971.*
- [13] **K. Kakegawa, J. Mohria**. *Solid State. Communication vol. 24, 1977, pp.769-772.*
- [14] **R. C. Pohanka, P. L. Smith, M . Lionel** , *Electronic ceramics, Recent Advances In Piezoelectric Ceramics,1988, pp. 45-145.*
- [15] **G. H.Haertling**. *Ferroelectric Ceramics; History and Technologg. J.-the American Ceramic Society, vol. 82,1999, n°4, pp.797-818.*
- [16] **Y. Bouzmit**, "*Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de lanthane*, *Université de JIJEL, Mémoire d'ingéniera*, 2007.

- [17] **M. Tanter**, “*Imagerie échographique ultrarapide et élasticité vers une rhéologie temps réel du corps humain*”.
- [18] www.bulletins-electroniques.com
- [19] **S. Liebus**, “*Couches minces ferroélectriques appliquées aux dispositifs microondes accordables en fréquence*”, Thèse doctorat, Université de LIMOGES, 2003.
- [20] **B. Guiffared**, “*Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluore*”, Thèse de doctorat, Université de Lyon ,1999.
- [21] **E. Boucher**, “*Elaboration et caractérisation de céramique PZT BI-Substituée et Modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique*”. Thèse doctorat, Université de Lyon ,2002.
- [22] **R. Caruso, O. Sanctis, A. Frattini, C. Steren and R. Gil**, *Synthesis of precursors for chemical solution deposition of PZT” thin films Surface and Coatings Technology* 122, 1999, 44–50.
- [23] **T. Takechi, A. Tabuchi, K. Ado K. Honjo, O. Nakamura and H. Kageyama**, “*Grain size dependence of dielectric properties of ultrafine BaTiO₃ prepared by a sol–crystal method*” ,*J. materials science*,vol.32,1997,pp. 4053- 4060.
- [24] **T. Yamaguchi, H. Sho, M. Makamori and H. Kuno**, *Ceramurgia Intn*, vol.2, 1976, p.76.
- [25] **E. Jaren and P. Duran**, *J. Phys*, vol.47, 1986, pp.537.
- [26] **H. R. Rukmini,R. N. P. Choudhary,D. L. Prabhkara**, “*Effect of sintering temperature on dielectric properties of Pb_{0.96}(La_{1-z/3} Li_z)_{0.09} (Zr_{0.65} Ti_{0.35})_{0.9775}O₃ ceramics*”, *J. Materials Letters*, vol .44, 2000, pp. 96-104.
- [27] **S. R. Shannigrahi, R. N. P.Choudhary,H. N. Acharya**, “*Microstructure and electrical characterisations of K-modified PLZT ”* *J. Materials Science* ,vol.35, 2000, pp. 1737-1742
- [28] **R. N. P. Choudhary, J. Mal**, “*Phase transition in Bi-modified PLZT ferroelectrics*”,*J. Materials Letters*, vol. 54,2002, pp. 175-180.
- [29] **S. Dutta, R. N. P. Choudhary, P. K. Sinha**, “*Ferroelectric phase transition Bi-doped PLZT ceramics*”. *J. Materials science and Engineering* , vol. 98, 2003, pp. 74-80.
- [30] **S. Dutta, R. N. P. Choudhary, P. K. Sinha**, “*Ferroelectric phase transition in sol-gel derived Bi-doped PLZT ceramics*”, *J. Materials Science*, vol. 39 , 2004, pp. 3129-3135.

- [31] **S. Dutta ,R .N. P. Choudhary, P. K. Sinha**, “*Structural,dielectric and electrical properties of Al⁺³– modified PLZT ceramics*”, *J. Materials Letters*,vol. 58, 2004, pp. 2735-2740.
- [32] **R. Rai, S. Sharma, R. N. P. Choudhary**, “*Structural and dielectric properties of Bi-modified PLZT ceramics*”, *J Solid State Commun*, vol. 133, 2005, pp. 635-639 .
- [33] **S. Dutta,R. N. P. Choudhary, P. K.Sinha**, “*Structural,dielectric and piezoelectric properties of aluminium doped PLZT ceramics prepared by sol-gel route*”, *J. Alloys and Compounds*, vol. 430 ,2007, pp. 344 – 349.
- [34] **E. A. Bikyashev, E. A. Reshetnikova, M. I. Tostunov**, “ *La⁺³ Effect on dipole ordering in $Pb_{1-x}La_x(Zr_{0.7}Sn_{0.2}Ti_{0.1})_{[1-x/4]}O_3(0 < x \leq 0.03)$ solid solutions*”, *J. Inorganic Materials* ,Vol .45,2009, pp.919-924.
- [35] **R. Rai, S. Mishra, N. K. Singh**, “*Effect of Fe and Mn doping at B-site of PLZT ceramics on dielectric properties*”, *J. Alloys and Compounds*, vol. 48 , 2009, pp. 494 – 498.
- [36] **A. Pelaiz Brranco, J. D. S. Guerra,O. Garcia Zaldivar**, “*Phase transition and dielectric properties of La-doped $Pb(Zr,Ti)O_3$* ”, *J. Solid State Commun*, vol. 149 ,2009, pp. 1308-1311.
- [37] **A. S. Fawzi, A. D. Sheikh**, “*Muliferroic properties of Ni ferrite –PLZT composites*”, *J .Pysica B* .405,2010, pp. 340 – 344.
- [38] **B. M. Rauls, W. Dong, E. H. John**, “ *The effect of temperature on the large field electromechanical reponse of relaxor ferroelectric 8/65/35 PLZT* ”, *J. Acta Materialia*, vol. 59, 2011, pp. 2713- 2722.
- [39] **E. P. Delfin, J. E. Garcia, A. V. Garcia, F. Guerrero**, “*Influence of Mn-doped on phase transition characteristics and relaxor behaviour of lead lanthanum zirconate titanate ceramics*”, *J.The European ceramic Society*, vol. 32, 2012, pp. 1659 – 1665.

CHAPITRE II

Synthèse et caractérisation des poudres PLZMST

If you want you can

II.1.Introduction

La technique choisie pour former un solide ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé (la taille des grains, la porosité, l'état de surface, l'homogénéité, etc.). ^[1]

La préparation des poudres est une étape importante des procédés de mise en 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. ^[2]

La synthèse de nos échantillons a été faite par la méthode classique (voie solide) définie de façon générale, dans le (**chap. I, p. 15**)

Donc ce chapitre présente les différentes étapes de la synthèse des poudres de $\text{Pb}_x \text{La}_{1-x} [(\text{Mn}_{1/3} \text{Sb}_{2/3})_{0.05} (\text{Zr}_{60} \text{Ti}_{40})_{0.95}] \text{O}_3$ avec $x=0.02, 0.03, \text{ et } 0.04$ (abrégé PLZMST) par la méthode classique (solide –solide).

Nous présenterons les résultats de la synthèse et leurs caractérisations par IRTF et DRX.

II.2. Préparation des poudres par voie solide

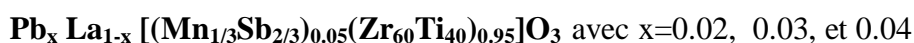
II.2.1. Choix de méthode et dopants

Pour la synthèse de nos échantillons, nous avons opté pour la méthode par voie solide « dite méthode classique » qui est la plus utilisée au laboratoire et à l'industrie. Elle est facile à mettre en œuvre et nécessite relativement peu de matériel. [3,4]

Il est aussi possible de doper une céramique avec plusieurs substituant donneurs et ou/accepteurs. L'influence globale de la substitution sur les propriétés du matériau dépend alors de la concentration de chaque substituant. [5]

II.3. Conditions de stabilités

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



Le tableau ci-dessous (*Tableau II.1*) résume les différentes compositions que nous allons synthétiser, leurs abréviations et les résultats de calcul de chaque condition de stabilité. On remarque bien que toutes les nuances obéissent aux conditions de stabilités d'une perovskite

Tableau II.1 : les formules des solutions solides et les résultats de chaque condition de stabilité.

Les solutions solides	Nom abrégé	Conditions géométrique (t)	Conditions stœchiométrique $A_1B_1O_3$	Conditions d'électronéutralité
$\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02} [(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}(\text{Zr}_{60}\text{Ti}_{40})_{0.95}]\text{O}_3$	PLZMST 2%	0.8791	A= (0.98, 0.02) et B= (0.57,0.38,0.016,0.03)	+6.012
$\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.03} [(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}(\text{Zr}_{60}\text{Ti}_{40})_{0.95}]\text{O}_3$	PLZMST 3%	0.8786	A= (0.97, 0.03) et B= (0.57,0.38,0.016,0.03)	+6.00
$\text{Pb}_{0.96}\text{La}_{0.04} [(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}(\text{Zr}_{60}\text{Ti}_{40})_{0.95}]\text{O}_3$	PLZMST 4%	0.8780	A= (0.96, 0.04) et B= (0.57,0.38,0.016,0.03)	+6.015

D'après **Goldschmidt** La structure pérovskite est stable si : $0.8 < t < 1.09$ et cela est vérifié dans les trois nuances (voir le Tableau II.1).

II.4. Technique d'élaboration des poudres PLZMST

Les solutions solides étudiées ici ont été synthétisées par réaction chimique à l'état solide. Elles sont pesées dans les proportions stœchiométriques et leurs puretés correspondant à la composition (cationique et anionique) nominale désirée.

Les différentes étapes de la méthode de synthèse des échantillons par cette voie peuvent être résumées dans l'organigramme suivant (**figure II.1**)

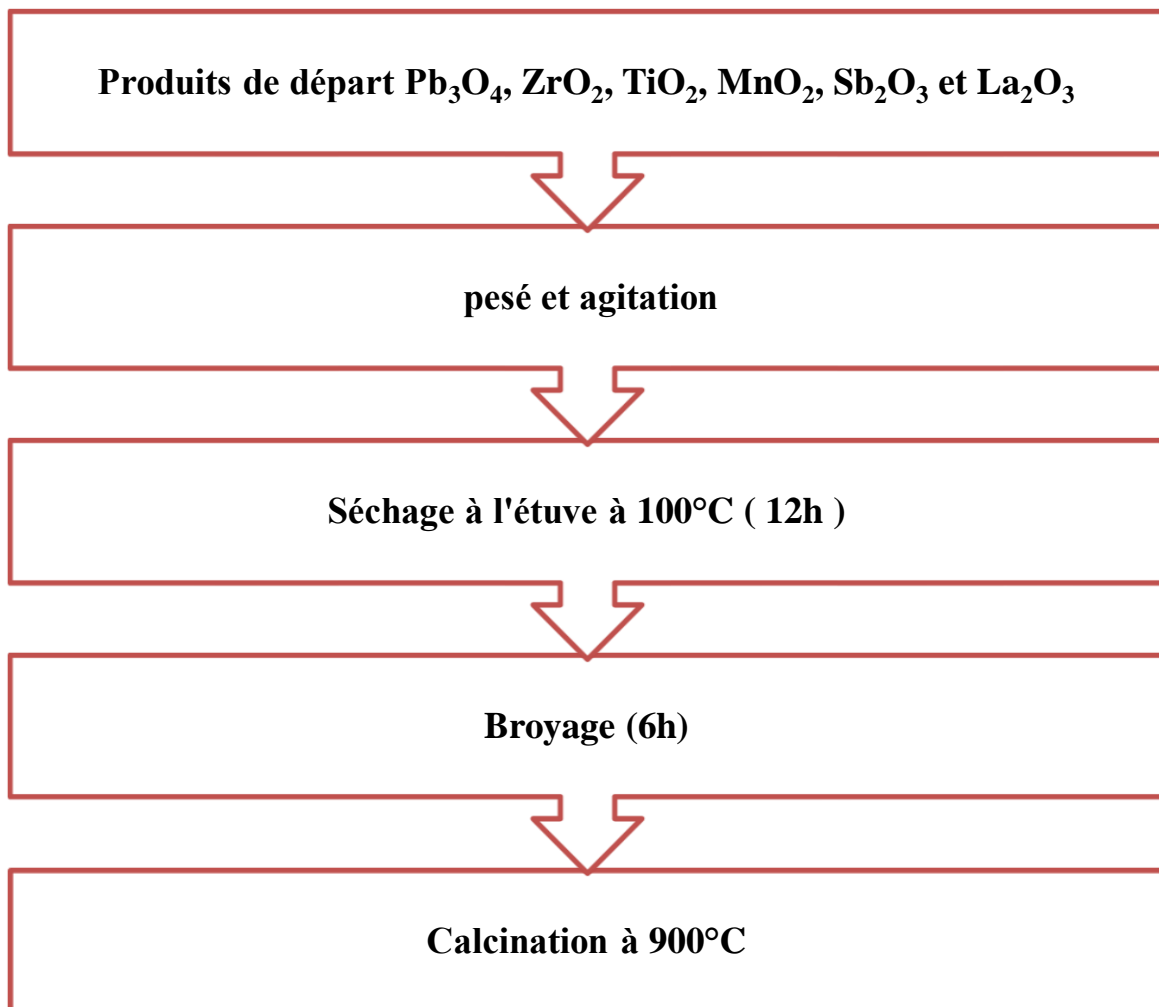


Figure (II.1): Les principales étapes de préparation des céramiques de type PZT.

II.4.1. produits de départ

La solution solide $Pb_x La_{1-x} [(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}(Zr_{60}Ti_{40})_{0.95}]O_3$ avec $x=0.02, 0.03, \text{ et } 0.04$ est préparée à partir du mélange des produits de départ (oxydes de base et dopants).

II.4.1.1. Les oxydes de bases

Les oxydes de bases utilisés dans la solution solide, $Pb_x La_{1-x} [(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}(Zr_{60}Ti_{40})_{0.95}]O_3$ avec $x=0.02, 0.03, \text{ et } 0.04$, sont : Pb_3O_4, TiO_2, ZrO_2 , dont les taux de pureté sont donnés dans le tableau (II.1). Les quantités de produits nécessaires à la synthèse d'un mélange d'environ 30g sont calculées, pesées et mélangées.

Tableau (II.2) : Caractéristiques des oxydes de bases

Oxydes de bases	Masse molaire (g/mole)	Degré de pureté (%)
Pb_3O_4	685.57	97
TiO_2	79.87	99
ZrO_2	123.22	99

II.4.1.2. Les dopants

Les zircono-titanate de plomb PZT sont des matériaux largement utilisés dans diverses applications, mais rarement dans la formulation chimique simple.

Ils sont souvent modifiés par l'introduction d'élément de substitution (dopants) dans les sites-A ou les sites-B, de leur structure pérovskite ABO_3 .

Le rôle des dopants est généralement l'amélioration des propriétés de ces matériaux en vue de leur adaptation à des applications bien spécifiques. ^[6]

Notre choix est porté sur l'oxyde de lanthane (La_2O_3), l'oxyde de manganèse (MnO_2) et l'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3).

Tableau (II.3) : les masses molaires et les degrés de puretés des dopants.

Les dopants	Masse molaire (g/mole)	Degré de pureté (%)
La_2O_3	325,82	99,99
MnO_2	86.94	90
Sb_2O_3	291.5	99.99

II.4.2. Pesée et l'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. Les poudres sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction. Puis l'étape d'homogénéisation de nos poudres est réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique avec la présence d'acétone.

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.

II.4.3. Etuvage

Cette étape consiste à sécher le mélange obtenu à une température 60 °C pendant un demi-jour jusqu'à l'acétone s'évapore.

II.4.4. Broyage

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

II.4.5. Calcination

C'est l'opération la plus délicate dans la méthode de préparation à voie solide et appelé aussi le traitement thermique est réalisé vers 900°C pendant 24 heures c'est-à-dire un jour.

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. On fait la calcination pour l'apparition de la phase pérovskite.

Dans ce but, les échantillons, placés sur une plaque en céramique, sont soumis à un cycle thermique au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée.

La calcination se fait dans un four (Nabertherm-D) à régulation programmable (**figure II.2**)



Figure (II.2) : les trois échantillons dans un four programmable

On note que le cycle thermique de calcination de la solution solide PLZMST broyée est motionné dans la (**figure II.3**) suivante.

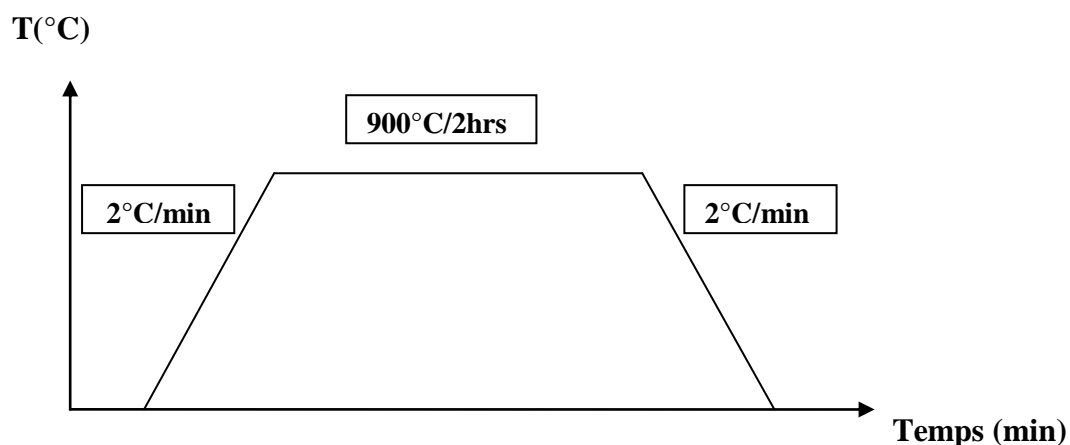


Figure (II.3): Cycle thermique de calcination

On a choisi la température de calcination 900°C selon la bibliographie de chapitre (I) (de [31]-[36]).

II.5. Caractérisation structurales des poudres calcinées

II.5.1. Analyse par spectrométrie infrarouge(IR)

La spectroscopie Infrarouge à Transformé de fourrier (ou FTIR : Fourier transformed Infra Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

Dans les solides inorganique, l'étude des phénomènes d'adsorption en infrarouge permet d'identifier certains groupements, dans notre cas (oxydes) les bondes B-O et O-B-O de la structure ABO_3 [7], apporte des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelle. L'étude par spectroscopie Infrarouge a Transformé de fourrier a été effectuée sur les poudres PLZMST calcinées à 900°C.

Les échantillons sont sous forme de pastille, préparées à base de KBr (0,2g) avec faible quantité de poudre de PLZMST (0,0001g).

Le spectre obtenu de la poudre PLZMST avec 0,003% de La_2O_3 est présenté sur la **figure (II.4)** suivante.

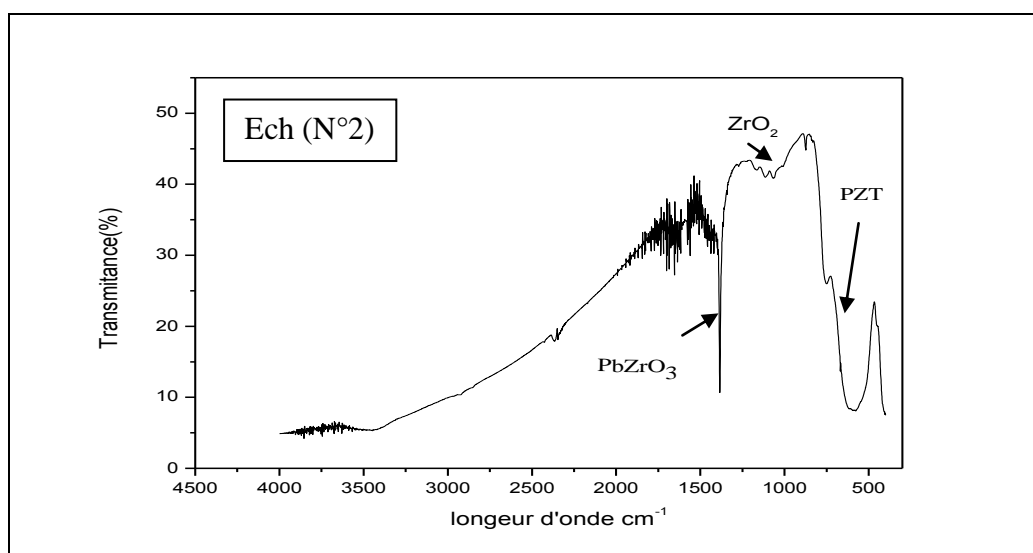
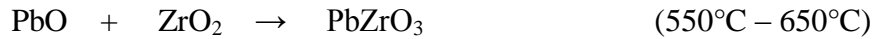


Figure (II.4) : le spectre IR de l'échantillon N°2

Ce spectre présente trois séries de bande d'absorption :

- La bande située à (465-730) cm^{-1} est plus intense, elle est attribuée aux bandes de vibrations de la liaison B-O et O-B-O. elle caractérise la bande d'absorption de la structure pérovskite mais la formation de cette structure elle n'est pas achevée parce qu'il y a les deux autres séries de bande d'absorption :
- 1 / La bande comprise entre (894-1241) cm^{-1} moins intense, elle correspond aux vibrations de la liaison ZrO_2 (voir l'annexe)

- 2 / Le pic situé à (1384.71cm^{-1}) est plus intense, il correspond aux vibrations du produit intermédiaire PbZrO_3 (voir l'annexe) qui résulte selon la réaction suivante à la température ($550^\circ\text{C} - 650^\circ\text{C}$). [8]



II.5.2. Caractérisation par DRX des poudres calcinées à 900°C

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre est une méthode commandée 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 quatre informations principales obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par l'échantillon :

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

II.5.2.1. Principe d'obtention des spectres

La poudre, constituée d'une infinité de grains (cristallites), est bombardée par un faisceau de rayon X monochromatique de longueur d'onde connue produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fente Soller) et de fenêtre située avant et après l'échantillon. Ce dernier est placé sur un porte échantillon qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires (hkl).

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

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

d_{hkl} : distance inter réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h,k,l.

θ : Angle de diffraction.

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

n : nombre entier.

Un détecteur mesure l'intensité de rayonnement (X) diffracté dans certaines directions. Il tourne autour de même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence (θ), l'angle mesuré par le déplacement de compteur sera donc (2θ). 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 $I = f(2\theta)$. La **figure (II.5)** présente le schéma de DRX.

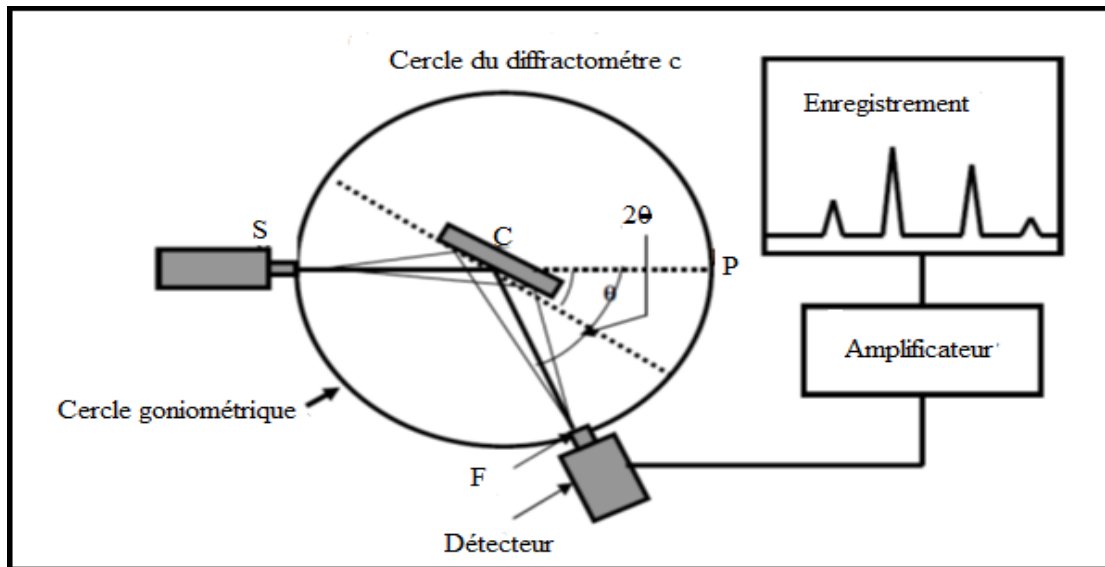


Figure (II.5) : Schéma de DRX

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des diffractogrammes ou les spectres s'effectuent à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiche ASTM (American Society for Testing and Materials) ^[9,10], faisant correspondre les distances interartificielles (d) aux angles (2θ) enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification de la structure ou de la phase cristalline présente dans l'échantillon analysé. Il faut noter que la poudre doit être finement broyée pour obtenir un diagramme exploitable.

Les spectres de nos poudres calcinées à 900°C sont réalisés à température ambiante sur un diffractomètre vertical, « BRUKER-AXE type D8 » au sein du laboratoire des rayons X de l'université de Biskra. Les profils de raies ont été mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° . Tous les diagrammes de diffractions sont enregistrés dans les domaines angulaires $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$, qui sont suffisants pour l'identification des différentes phases.

II.5.2.2. Résultats d'analyses

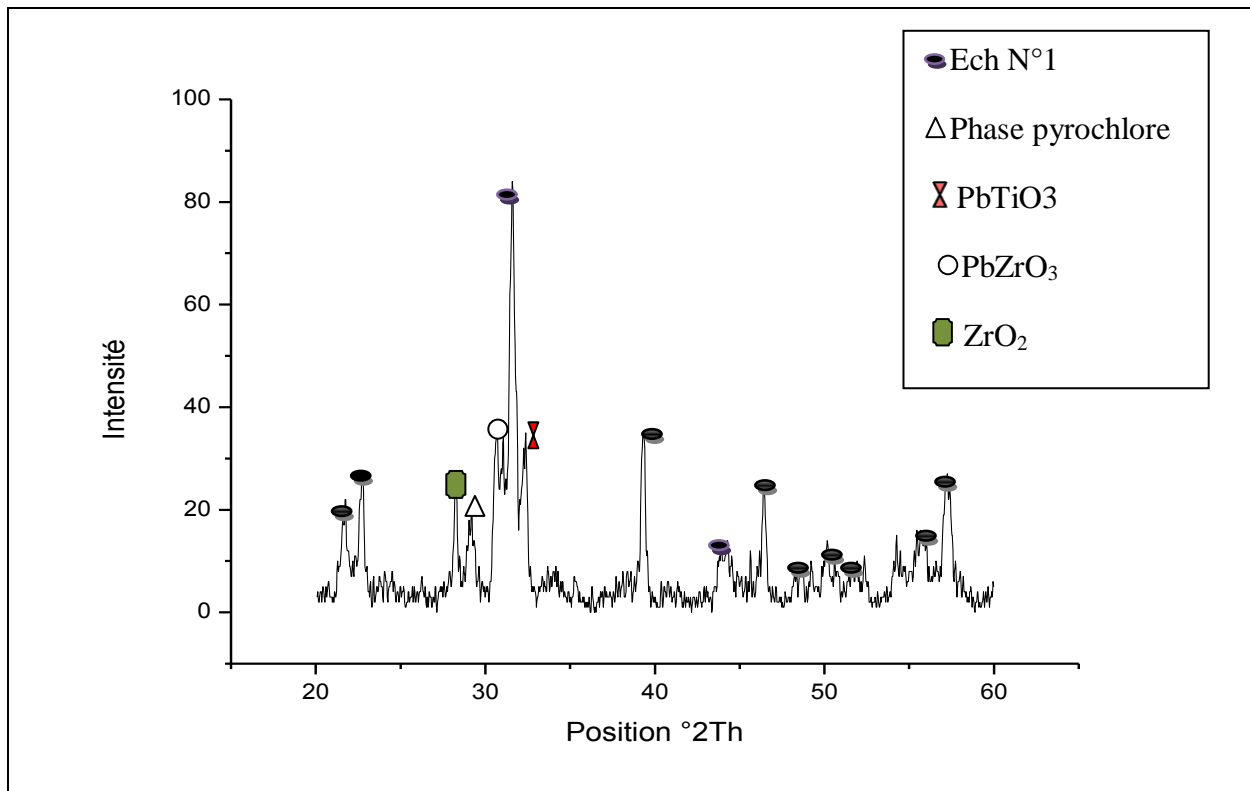


Figure (II.6) : Le spectre DRX de PLZMST 2% après calcination à 900°C

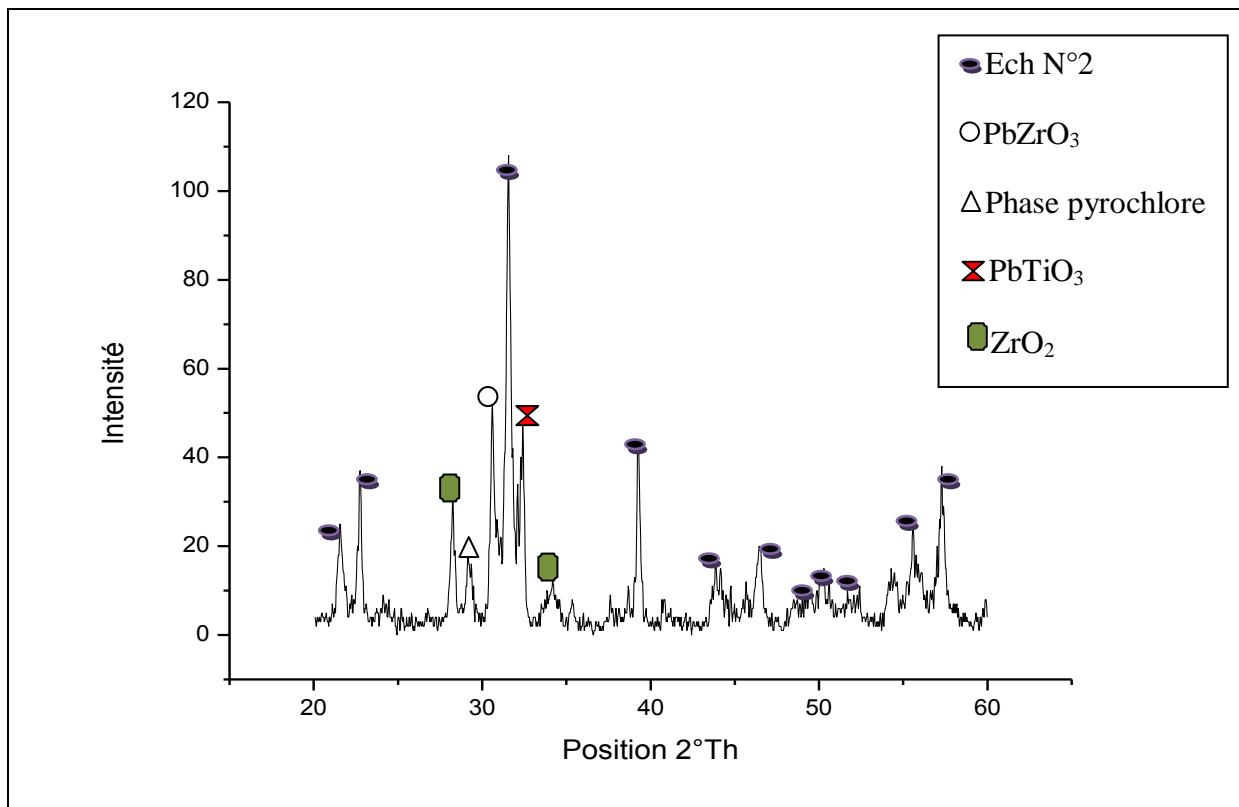


Figure (II.7) : Le spectre DRX de PLZMST 3% après calcination à 900°C

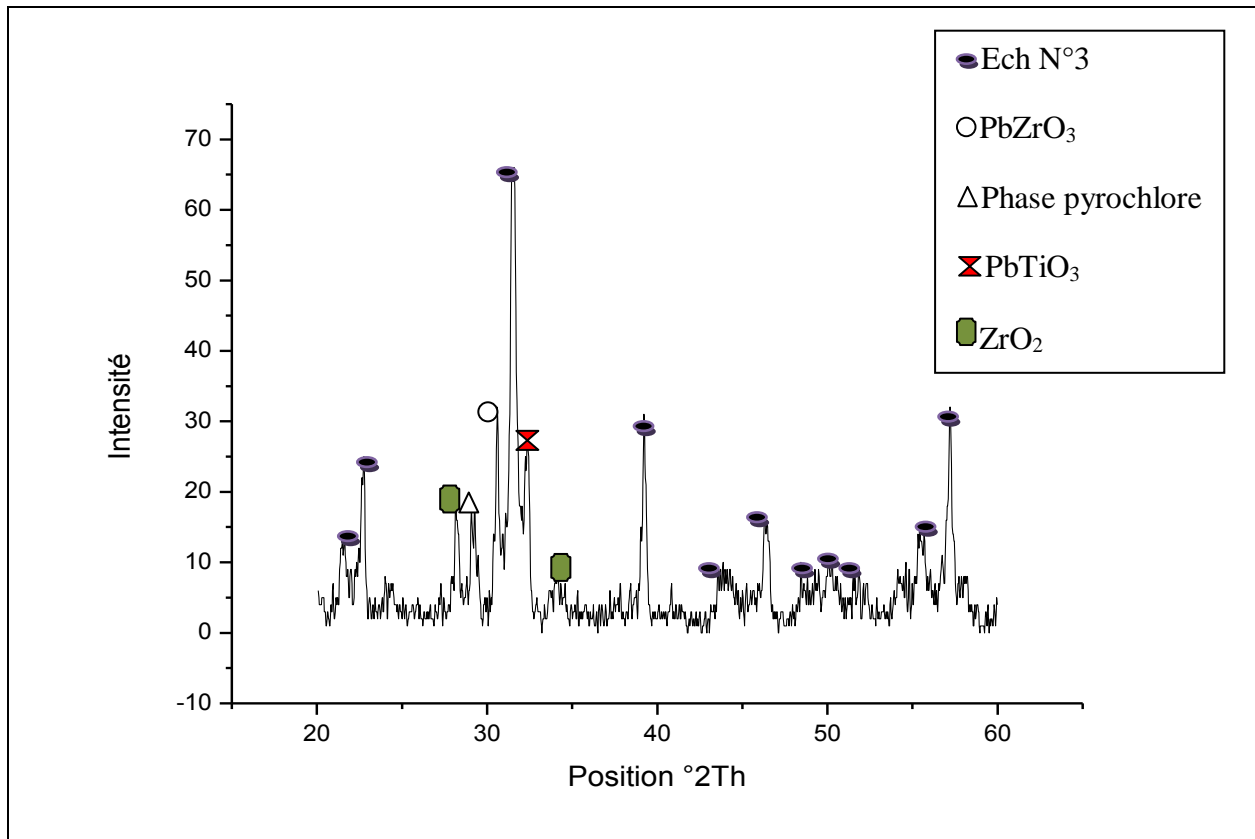


Figure (II.8) : Le spectre DRX de PLZMST 4% après calcination à 900°C

Les figures (II.6, II.7, II.8) représentent les diffractogrammes du PLZMST calciné. Ces trois figures montrent que les poudres sont de structure perovskite et qu'il y a une formation de phase de type pyrochlore en parallèle avec elle (la présence de pic à $2\theta = 29,26^\circ$, caractéristique de la phase pyrochlore). ^[11]

Les diffractogrammes ainsi obtenus présentent une phase de symétrie tétragonale mais elle n'est pas complète parce que dans le tableau suivant mentionne la plupart des pics propre aux oxydes de départ ou les oxydes résultant en fonction de la température telle que PbZrO₃ et PbTiO₃ qui ne sont pas réagies.

Tableau II.4 : les pics propre aux oxydes de départ ou les oxydes résultant en fonction de la température.

2θ	Oxyde
31.12	PbTiO ₃
32.45	
30.60	PbZrO ₃
30.65	
28.25	ZrO ₂
34.21	

II.6. Conclusion

La synthèse par voie solide des poudres assure la formation de la phase pérovskite selon l'étape de calcination qui permet de la transformation d'un mélange de poudre à un matériau de structure cristalline bien définit.

Les analyses utilisées par infrarouge (IR) et par diffraction de rayon X (DRX) montrent que la structure pérovskite est de type Tétraogonale à 900°C.

Mais les diffractogrammes DRX montre que la formation de la pérovskite elle n'est pas complète.

Références bibliographiques

- [1] **L. Smart et E. Moore**, *Introduction à la chimie du solide*, vol.107, paris, 1997.
- [2] **P. Boch**, *Matériaux et processus céramique*, Hermes science Europe LTD , vol. 143, 2001.
- [3] **T. B. Weston, A. H. Webster et ses coll**, “*variation in proprieties with composition in lead zirconate Titanate ceramics*”, *J. Canad ceramic Soc*, vol. 36, 1967, pp. 15-20.
- [4] **L. Benguigui**, “*Thermodynamic theory of the morphotropic phase transition tetragonal-rhombohedral in the perovskite ferroelectric*”, *J. solid sc*, vol.11, 1772, pp. 825-828.
- [5] **D. Berlinourt**, “*Piezoelectric ceramic compositional development*”, *J. Acoust. soc. am*, vol. 91, 1992, pp. 3034-3040.
- [6] **H. Allal**, “*Elaboration, identification et caractérisation de la solution solide PZT*”, *Université de Constantine, Mémoire de magister*, 2010.
- [7] **G. Pecchi et ses coll**, “*Structural ,magnetic and catalytic properties of perovskite-type mixed oxides $LaMn_{1-y}Co_yO_3$ ($y=0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$)*”, *J of Mol . Cталy. A., Chem.* 282, 2008, pp. 158-166.
- [8] **A. Zekri**, “*Synthèse, caractérisation par la DRX et l'étude des proprieties piézpelectrique de la solution solide $[0.51PbZrO_3-0.47PbTiO_3-0.01Pb(Ni_{1/3} Sb_{2/3})O_3-0.01Pb(Ni_{1/2} Nb_{2/3})O_3]$* ” , *Mémoire de magister, Université de Biskra*, 2004.
- [9] **G. Bereti et ses coll**, “*standarisation of X-ray powder diffraction methods*”, *J. Mater scie from*, vol. 443-444 , 2004 , pp. 31-34.
- [10] **R. Ouahes**, *element de radiocristallographie*, 1984.
- [11] **R. Makloufi**, “*Etude de séquence réactionnelle de formation de la solution solide $Pb_{0.95} Ba_{0.05} [(Zr_{0.53} Ti_{0.42})_{0.95}(Al_{0.5}Sb_{0.5})_{0.05}] O_3$ de structure perovskite*”, *Thèse de magister, Université de Biskra*, 2000.

CHAPITRE III

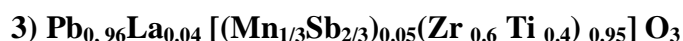
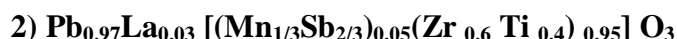
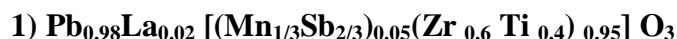
Elaboration et caractérisation des céramiques massives

Assiduity makes all things easy.

III.1. Introduction

L'une des phases finales du cycle d'élaboration du matériau céramique est le frittage.

Les échantillons étudiés ont été synthétisés par la méthode à voie solide à partir d'un mélange d'oxydes Pb_3O_4 , ZrO_2 , TiO_2 (oxydes de bases) et La_2O_3 , Sb_2O_3 , MnO_2 (dopants) sont frittés à haute température (1180°C) suivant le protocole expérimental et les conditions opératoires détaillées dans le chapitre (II). On obtient les solutions solides suivantes:



La géométrie des produits finaux a été étudiée par microscope électronique à balayage (MEB) et l'identification des phases PZT a été faite par diffraction des rayons X (DRX).

III.2. Elaboration de PZT sous forme de céramique

Après l'élaboration de PZT sous forme de poudre des petits grains, et pour obtenir ce matériau sous forme de céramique massive, il faut passer par deux étapes principales :

- ✓ La mise en forme.
- ✓ Le frittage.

On réalise un deuxième broyage afin de réduire les agglomérats formés lors de l'étape de calcination et pour affiner la poudre. Sa durée est de 4 heures.

III.2.1. La mise en forme

La poudre est comprimée dans une presse hydrostatique (**figure III.1**), le produit issu de la compression est appelé (pièce à vert) ou (cru) la compression permet de mettre en contact les particules de poudre et d'augmenter les points de contact entre les grains sous l'action d'une pression, par glissement, écrasement des agglomérats et fragmentation des grains les plus durs, cette étape donne une tenue mécanique au produit avant frittage.^[1]

Les pastilles sont réalisées par un moule de 13mm de diamètre et 1mm d'épaisseur.



Figure (III.1): La presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles.

III.2.2. Le frittage

III.2.2.1. Définition ^[1]

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

III.2.2.2. Les conditions de frittage

Le frittage des échantillons est une opération délicate, elle dépend essentiellement de deux paramètres, la température (cinétique et palie) et l'atmosphère de frittage, ces deux paramètres influents directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau. ^[2].

Le gros problème qui nous confronte Lors de frittage de la céramique PZT, est la volatilité de l'oxyde de plomb PbO qui est très volatile [$T \geq 900^{\circ}\text{C}$]. Alors, pour limiter cet effet il faut effectuer le frittage sous atmosphère relativement riche en PbO pour minimiser leur volatilisation qui rend le matériau non stœchiométrique. L'atmosphère de PbO dans l'enceinte de frittage a été maintenue avec la poudre de (PbZrO_3)

La perte de masse pour nos échantillons a été contrôlée en pesant chaque pastille avant et après frittage (elle ne doit pas dépasser les 2%).

Les échantillons à fritter sont placés sur un petit creuset en alumine, entouré par une couche d'alumine Al_2O_3 .

Ensuite on met une quantité de 0.75g de PbZrO_3 , tout autour du creuset au ceint de la nappe d'alumine, isolé des pastilles à fritter pour éviter la diffusion des ions titane de nos échantillons PLZMST vers PbZrO_3 , puis fermé par un autre creuset plus grand et placé dans le four sous la température 1180°C. La figure (III.2) explique les étapes de frittage.

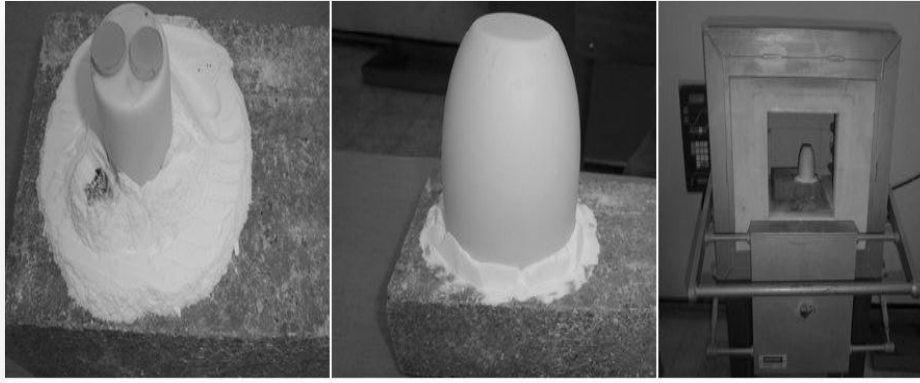


Figure (III.2) : les étapes de frittage

III.2.3. La densité des céramiques (d)

Définie comme 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 [3]. Les propriétés structurales et physiques d'une céramique sont liées à sa densité. Cette dernière dépend fortement de la température de frittage.

Afin d'optimiser la température de frittage pour les échantillons choisis dans cette étude, des mesures de densité sont réalisées à partir des mesures géométrique (diamètre et épaisseur) sur chaque pastille pour les trois série d'échantillons frittés à différents température (1100, 1900, 1800). Ces mesures sont faites par un palmaire électronique.

On applique la relation suivante :

$$d = \frac{m}{\pi \left(\frac{\Phi}{2}\right)^2 e} \quad (\text{g/cm}^3) \quad (\text{III.1})$$

Avec :

m : masse de l'échantillon (g).

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

Par contre la densité théorique est définie par la relation suivante ^[4] :

$$d_{th} = \frac{\sum A/N}{V} \quad (\text{g/cm}^3) \quad (\text{III.2})$$

Avec:

A: la masse atomique de PLZMST.

N :nombre d'avogadro.

V : Le volume de la maille.

III.2.4. La porosité (P)

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

$$P = 1 - \frac{d}{d_{th}} \quad (\text{III.3})$$

Avec :

d : Densité calculée (g/cm^3).

d_{th} : Densité théorique (g/cm^3).

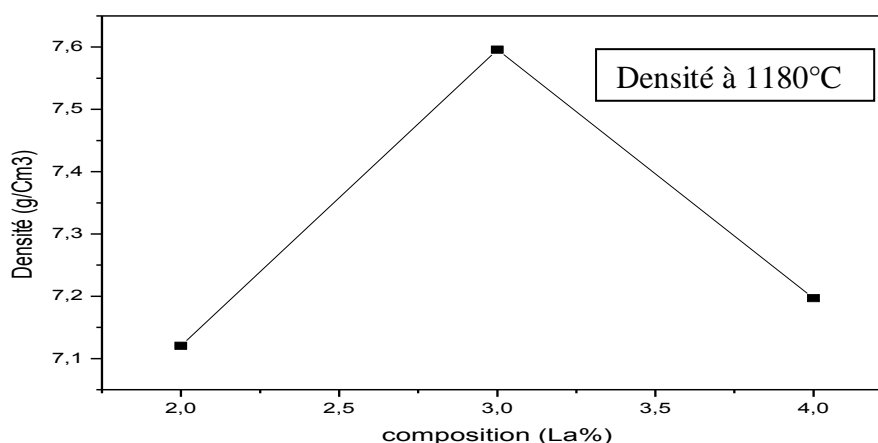
Les mesures de densité sont effectuées sur des échantillons de la solution solide et dopées avec trois taux de La_2O_3 ($X = 2\%, 3\%, 4\%$) frittées à une température 1180°C .

Le tableau III.1 montre l'évolution de la densité expérimentale, théorique et la porosité des différentes solutions solides dopées et frittées à la température 1180°C .

Tableau (III.1) : la densité et la porosité de chaque échantillon dopé et frittés à 1180 °C.

Température (°C)	Taux de La ₂ O ₃ (X%)	Densité (g/cm ³)	Densité théorique (g/cm ³)	Porosité
1180°C	2%	7.1205	8.6060	0.1726
	3%	7.5956	8.4734	0.1035
	4%	7.197	8.5007	0.1533

La figure (III.6) représente l'évolution de la densité des différents échantillons de PLZMST frittés à 1180 °C en fonction du taux de La³⁺ dopé.

**Figure (III.3) : L'allure de la densité en fonction de la composition de La**

La figure III.3 montre que la densité augmente pour l'ensemble des échantillons frittés à 1180°C avec l'augmentation de concentration de dopant, et elle atteint une valeur maximale de 7.59 g/cm³ pour l'échantillon dopé avec 3% de La³⁺.

Cette bonne densification due aux croissances des laissons entre les grains et diminution des nombres des pores ainsi le volume de matériau.

III.3. Techniques de caractérisation

III.3.1 Caractérisation structurale par DRX

En dessous de la température de curie, la structure de la céramique 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 mais dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002) ^[5]. (**Figure III.4**).

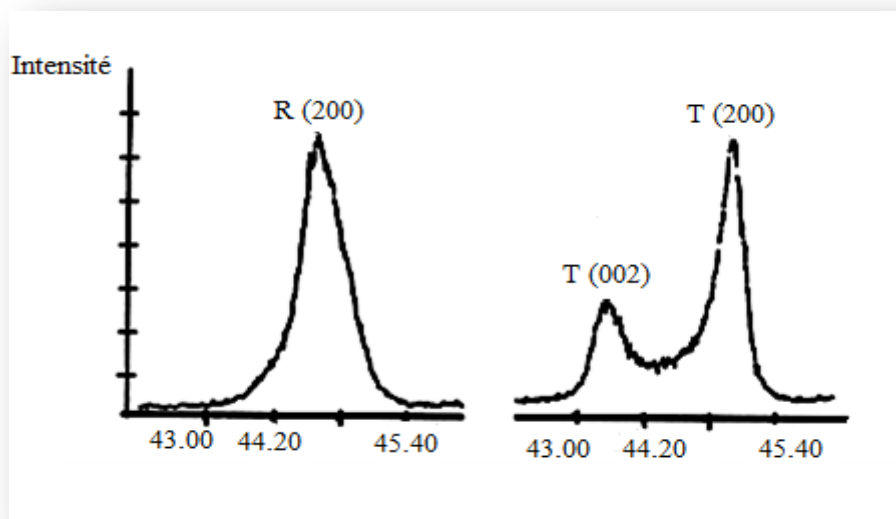


Figure (III.4) : Spectres de diffraction typiques des phases : tétragonale (T) et rhomboédrique (R)

III.3.1.1. Résultats d'analyses

Les résultats des rayons X concernant les trois échantillons frittés à 1180°C sont illustrés sur les figures suivantes (III.5, III.6, III.7).

Échantillon N°1

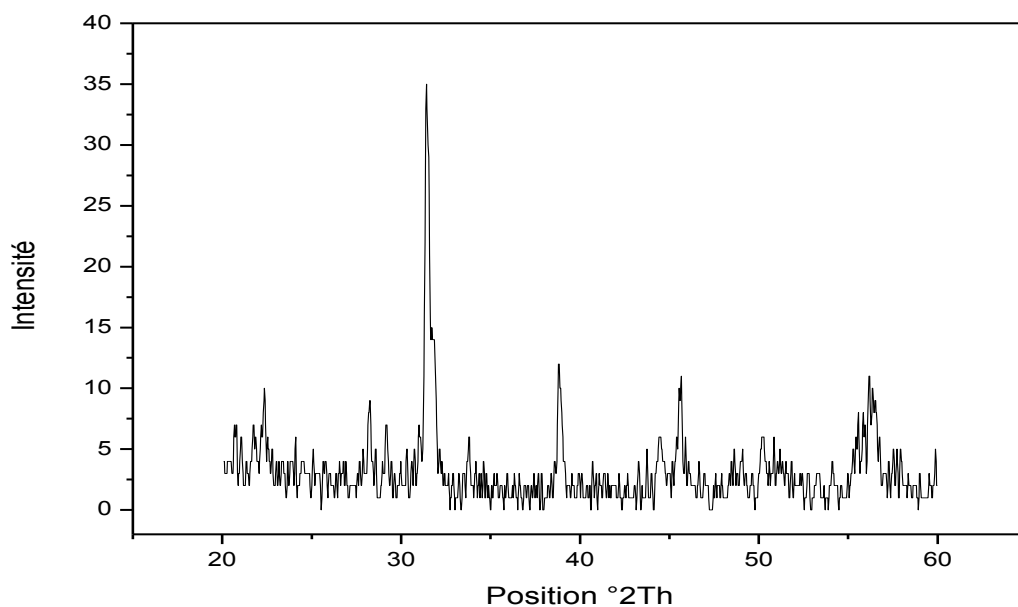


Figure (III.5) : Le spectre de PLZMST 2% fritté à 1180°C

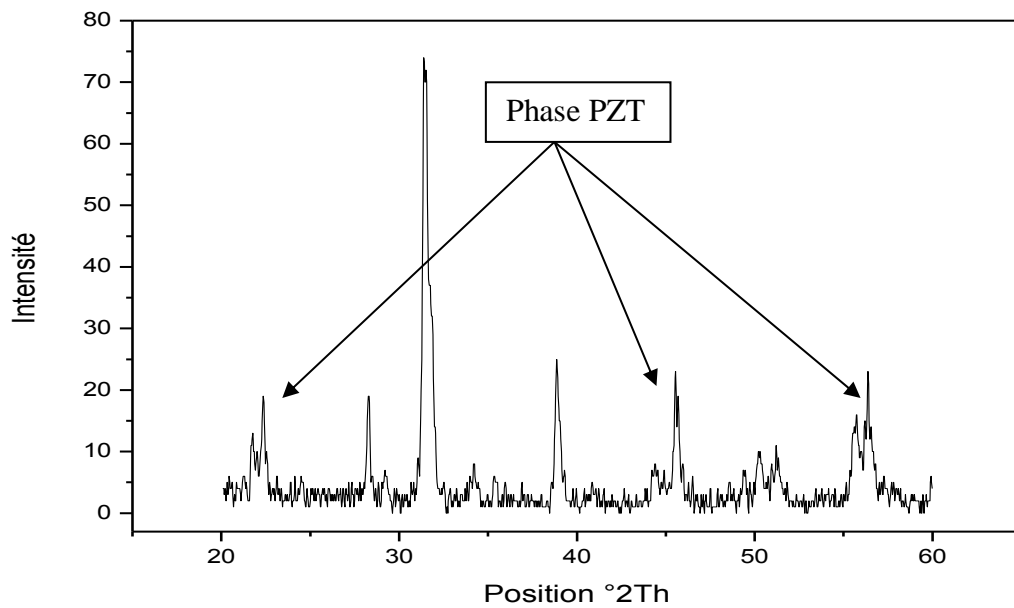
Échantillon N°2

Figure (III.6) : Le spectre de PLZMST 3% fritté à 1180°C

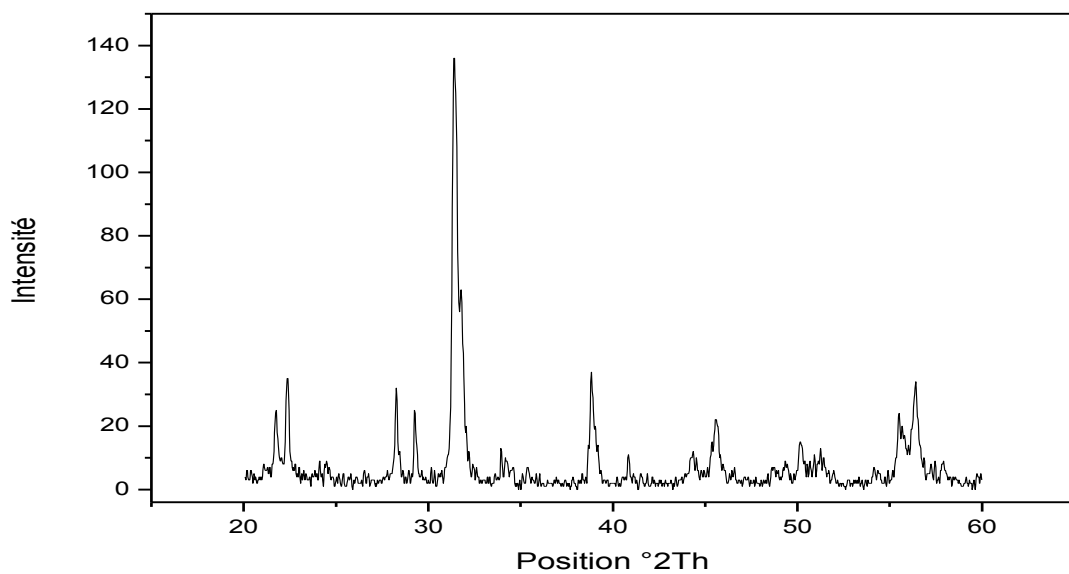
Échantillon N°3

Figure (III.7) : Le spectre de PLZMST 4% fritté à 1180°C

Dans les intervalles angulaires 2θ : [21-22], [44-46] et [56-57] on observe les pics correspondants à la phase pérovskite. D'après ces résultats et selon la comparaison avec les fichiers ASTM on peut dire que la phase PZT obtenue est la phase tétragonale. Le tableau ci-dessous résume les régions en 2θ les plus importantes de la phase T.

Tableau (III.2) : les différentes régions et les raies de la phase tétragonale. [6]

(2θ)	(hkl) T
(21 - 23)	(001), (100)
(30 - 33)	(101), (110)
(43 - 47)	(002), (200)
(53 - 57)	(112), (211)

III.3.1.2. Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition

Dans la phase tétragonale on sait que $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ et $a = b \neq c$ selon le logiciel X'Pert High Score nous pouvons calculer les paramètres de maille.

Le tableau ci-dessous résume ces paramètres, aussi le rapport de tétragonalité (c_T/a_T) et le volume pour chaque échantillon.

Tableau (III.3) : les paramètres de maille pour les trois échantillons

Paramètres	Echantillons		
	Ech N°1	Ech N°2	Ech N°3
a = b	3.8993	3.8850	3.9610
c	4.0665	4.0738	4.0791
c/a	1.0509	1.0485	1.0298
v	61.70	61.59	64.38

L'analyse radiocristallographie a été réalisées pour les trois compositions. la figure (III.8) résume l'évolution des paramètres de maille.

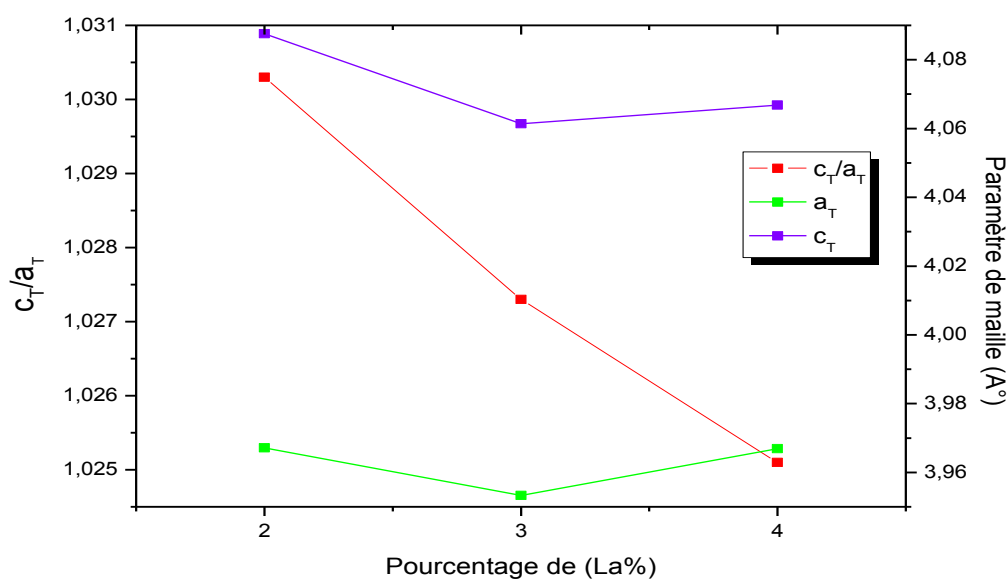


Figure (III.8) : l'allure des paramètres de maille en fonction de La

D'après cette figure on remarque qu'il y a une légère déformation de la maille quadratique dépend du pourcentage de La^{3+} dans la composition.

III.3.2. Caractérisation microstructurale par MEB

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir une image topologique ou chimique de l'échantillon. C'est une technique basée sur la détection des électrons secondaires récoltés par bombardement de l'échantillon. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon, et les électrons réfléchis sont collectés par un détecteur, le signal ainsi obtenu est transformé en un point lumineux sur l'écran d'un tube à rayons cathodiques, la brillance de ce point dépend avec l'intensité du signal détecté, et sa position sur l'écran correspond à celle du point frappé par le faisceau d'électrons [7,8].

Les micrographies de nos échantillons sont réalisées à l'aide d'un microscope de type JEOL JSM-6390lv du laboratoire des rayons X de l'Université de Biskra. Il est piloté par ordinateur grâce à un logiciel exploitation. Ces analyses ont pour but étudié la morphologie de nos échantillons à la température de frittage 1180°C.

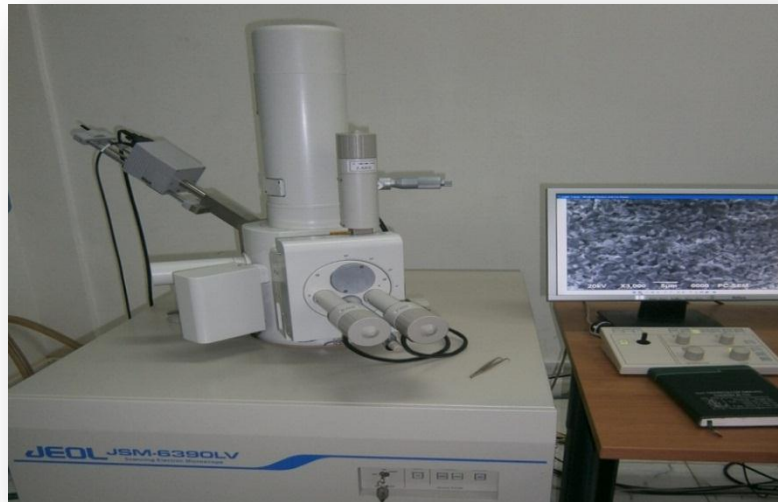


Figure (III.9) : Le microscope électronique à balayage de type JEOL JSM-6390lv.

III.3.2.1. Taille des grains

Le microscope électronique à balayage apporte des informations sur la forme et la taille des grains après le frittage. Elle permet aussi d'évaluer qualitativement la présence de la porosité et les phases secondaires. ^[9] les figures suivantes des micrographes correspondants aux les trois échantillons (a) (PLZMST 2%), (b) (PLZMST 3%) et (c) (PLZMST 4%).

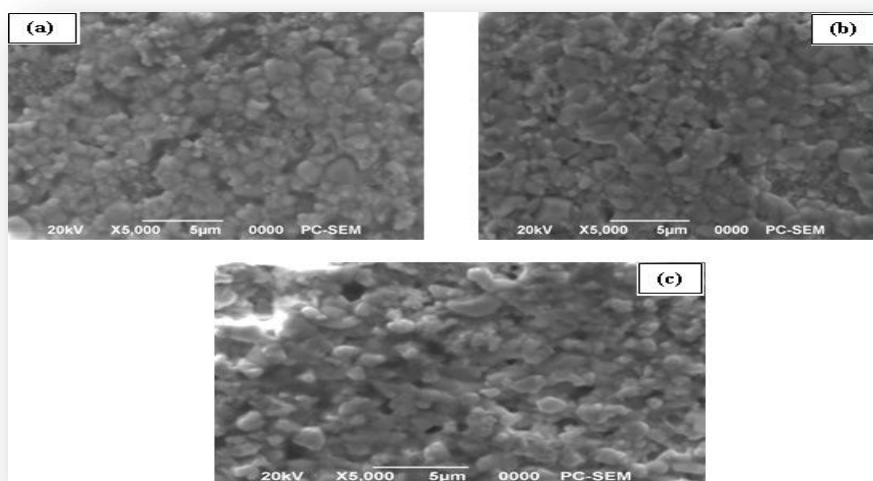


Figure (III.10) : Micrographes du MEB pour les trois échantillons (a) (PLZMST 2%), (b) (PLZMST 3%) et (c) (PLZMST 4%)

Pour les trois échantillons on observe que la distribution des grains est uniforme sur la totalité de la surface des compositions. La taille moyenne des grains généralement augmente avec l'augmentation de la température de frittage. ^[6] sur la totalité de la surface des micrographes on observe :

- La distribution des grains est uniforme.
- Il y a une légère variation en taille moyenne des grains entre [1.61-1.66] μm .
- La présence de la phase secondaire pyrochlore parce qu'elle est remarquable par sa forme pyramidale ^[10].

Toutes ses remarques sur les trois micrographes sont dues à la bonne densification de matériaux frittés.

Le tableau (III.4) représente les valeurs de la taille moyenne des grains qui obtenu par le logiciel « Visiomètre ».

Les échantillons	La taille moyenne des grains (μm)
(1)	1.66
(2)	1.61
(3)	1.63

III.4. Conclusion

Les céramiques élaborées frittés à 1180°C sont denses, elles présentent un taux de densification de l'ordre de 89.65%.

L'analyse par diffraction de rayon X montre que le système est de symétrie tétragonale.

Les observations par microscopie électronique à balayage MEB montrent des céramiques denses et une distribution étroite et homogène des grains dont la taille est de l'ordre de 1.61 μm .

Références bibliographiques

- [1] **F. Djedid**, “*Elaboration et caractérisation diélectriques des matériaux ferroélectriques de type PZT* ”, *Mémoire de Magister, université de m’silla* , 2009.
- [2] **Lee, J. M. Xue, D. M. Wan and J. Wang**, “*Effect of mechanical activation on the sintering and dielectrique properties of oxide derived PZT*”, *Published by Elsevier Science Ltd, Vol. 47, No.9, 1999, pp.2633- 2639.*
- [3] **A. Zekri**, “*Synthèse, caractérisation par la DRX, et l’étude des propriétés piézoélectriques de la solution solide[0.51PbZrO₃-0.47PbTiO₃-0.01Pb(Ni_{1/3}Sb_{2/3})O₃ -0.01Pb(Ni_{1/2} Nb_{2/3})O₃]* ”, *Mémoire de magister, Université de Biskra, 2004.*
- [4] **S. Dutta, R. N. P. Chaudary, P. K. Sinha**, “*Studies on structural , electrical and electromechanical properties of Sb³⁺ modified PLZT*”, *J. Mat. Scie and Eng, B, vol. 113, 2004, pp. 215-223.*
- [5] **A. I. Kingon, P. J. Terblanche et J. B. Clark**, *ceramics intrn* , vol. 8, 1982, p. 108.
- [6] **Z. Necira**, “*Etude structurale et physique des céramiques à base d’oxyde de type PZT* ”, *Mémoire de magister, Université de Biskra* ,2005.
- [7] **D. Dumara**, *Technique de l’ingénieur, D. 274*, 1982.
- [8] **J. P. Eberhart**, “*Analyse, structurale et chimique des matériaux* ”, *Paris, Dunod. 1997.*
- [9] **R. Makloufi**, “*Etude de séquence réactionnelle de formation de la solution solide Pb_{0.95} Ba_{0.05} [(Zr_{0.53} Ti_{0.42})_{0.95}(Al_{0.5}Sb_{0.5})_{0.05}] O₃ de structure perovskite* ”, *Thèse de magister, Université de Biskra, 2000.*
- [10] **L. Louanes, F. Kahoul, N. Abdesalem, A. Boutarfaia**, *MSA, 2012, vol. 3, pp. 41- 49.*

Conclusion générale

All good things must come to an end.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce mémoire, notre travail est consacré à la synthèse et l'élaboration des trois nuances de céramique PLZMST par voie solide, et leurs caractérisation de point de vue morphotrope et structurale.

La synthèse par voie solide des poudres $Pb_xLa_{1-x} [(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}(Zr_{0.6}Ti_{0.4})_{0.95}] O_3$, avec ($x= 0.02, 0.03, 0.04$) assure la formation de la phase pérovskite selon l'étape de calcination qui permet la transformation d'un mélange de poudre à un matériau de structure cristalline bien définit.

Les analyses utilisées par infrarouge (IR) et par diffraction de rayon X (DRX) montrent que la structure pérovskite de type Tétragonale à 900°C.

Les céramiques élaborées frittés à 1180°C sont denses, elles présentent un taux de densification de l'ordre de 89.65 % pour la composition PLZMST 2%.

Les observations par microscopie électronique à balayage MEB montrent des céramiques denses et une distribution étroite et homogène des grains dont la taille est de l'ordre de 1.61µm.

D'après les résultats trouvés on peut dire que la composition PLZMST 2% présente une meilleur densification et ça est confirmé par analyse (DRX, IRTF) d'une part, et mérite l'étude de ces propriétés piézoélectriques et diélectriques pour savoir si accordable aux application industrielle d'autre part.

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

Annexe

Annexe

Tableau des raies les plus intenses, pour chaque phase utilisées pour l'identification des phases initiales et apparaissant lors de la calcination du mélange initial.

composé	Dhkl (Å [°])	2θ	hkl
PbTiO ₃	2.84	31.50	(101)
	2.76	32.40	(110)
	3.90	22.80	(100)
	2.30	39.14	(111)
	1.61	57.20	(211)
	1.95	46.54	(200)
	4.15	21.40	(001)
	1.66	55.30	(112)
PbZrO ₃	2.92	30.60	(122)
	2.94	30.40	(200)
	1.69	54.16	(162)
	2.08	43.50	(240)
	2.39	37.60	(202)
	1.68	54.55	(044)
	2.05	44.15	(004)
	4.15	21.40	(120)
ZrO ₂	3.16	28.22	(-111)
	2.84	31.48	(111)
	2.62	34.20	(002)
	3.69	24.10	(011)
	1.82	50.08	(-220)
	1.85	49.20	(022)
	2.54	35.31	(200)
	3.64	24.44	(-110)

TiO ₂	3.25	27.42	(110)
	1.69	54.30	(211)
	2.49	36.00	(101)
	2.19	41.20	(111)
	1.62	56.80	(220)

Les figures IRTF les plus intenses, pour les oxydes (ZrO₂, PbO, PbZrO₃)

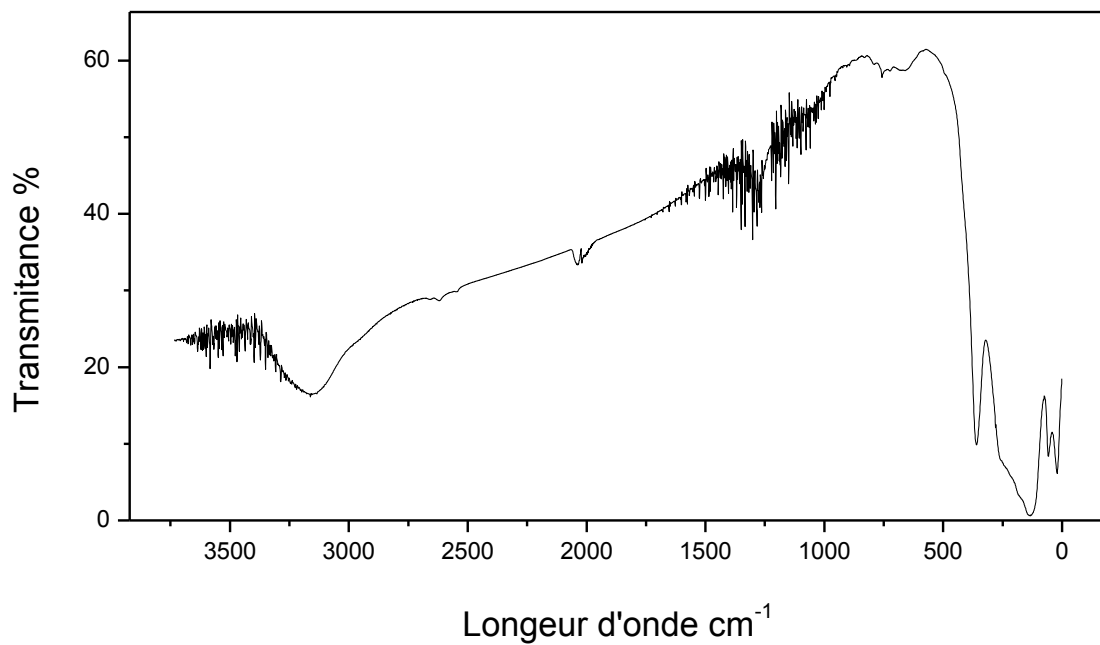


Figure 1 : Spectre IR de ZrO₂

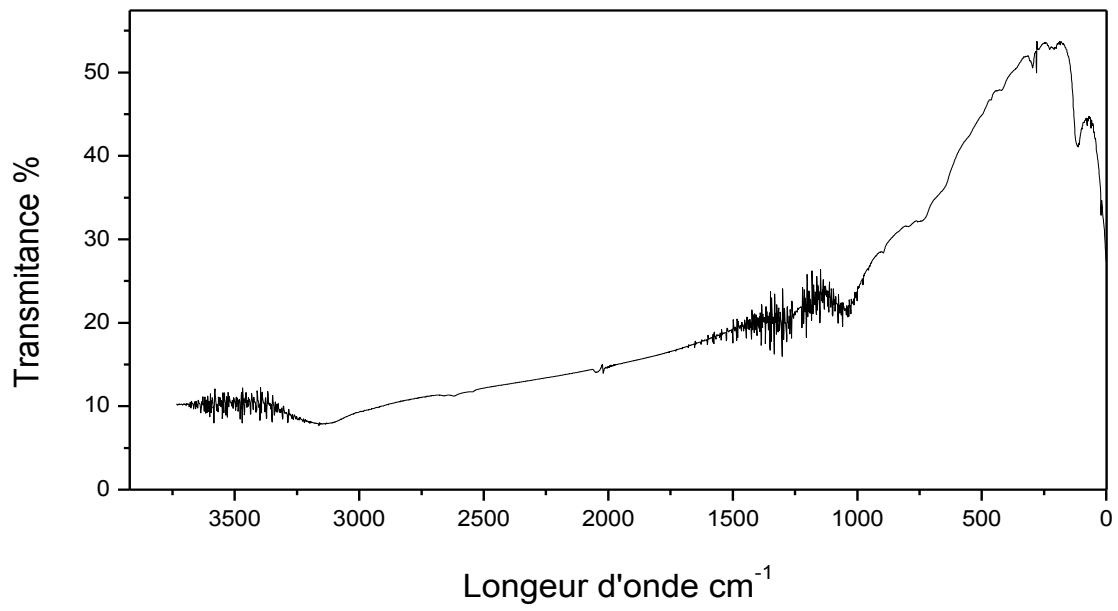


Figure 2 : Spectre IR de PbO

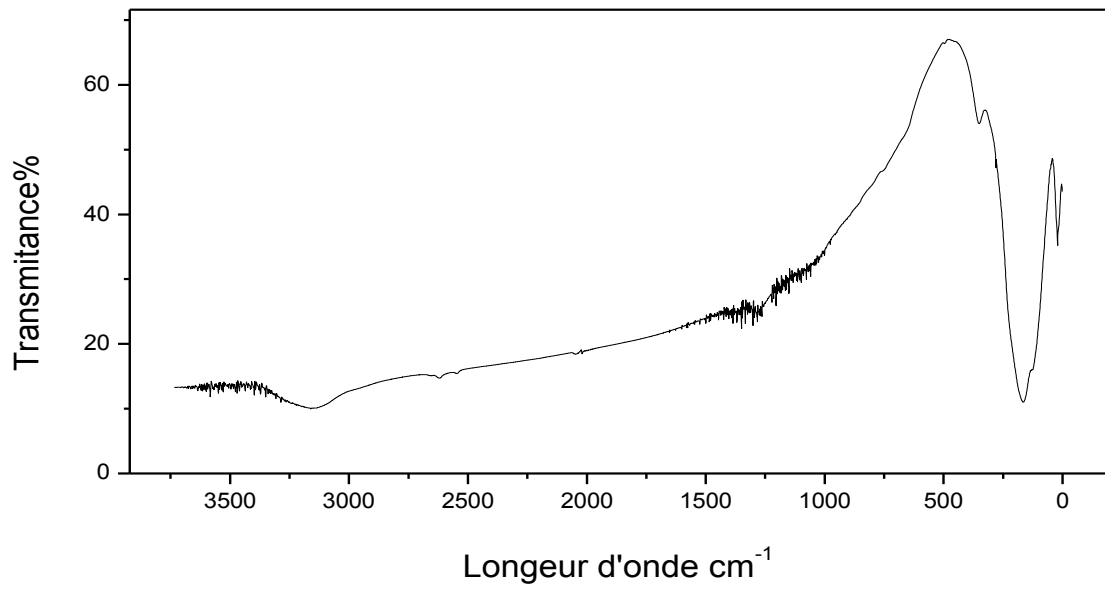


Figure 3 : Spectre IR de PbZrO₃