

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

**Titre**

*Effet de la température de frittage sur les propriétés structural d'une  
céramique industrielle.*

Présentée par :

AMARA Chahrazed

**Devant le jury composé de :**

Président : Dr. BOUREMEL Chérifa

Encadreur : Dr. SAKRI Adel

Examineur : Dr. GHEBGHOUB Fatima

Promotion Juin 2015

## **Remerciement**

Tout d'abord, je remercie ALLAH tout puissant de m'avoir donné la force et le courage pour réaliser ce travail.

Je tiens à remercier mon encadreur *M<sup>r</sup> SAKRI Adel*, pour son encouragement, son attention, sa patience et surtout ses orientations très avisées qui nous ont aidés à poursuivre cette étude jusqu'à la dernière minute.

Un grand merci à ma chère enseignante *M<sup>me</sup> BOUREMEL Chérifa*, pour les efforts extraordinaires afin de nous faire découvrir, ce qui exprime l'amour qu'elle a envers ses étudiants et de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury.

Je voudrais également remercier très sincèrement *M<sup>me</sup> GHEBGHOUB Fatima* enseignante de l'université de Biskra.

Je tiens à remercier mes parents, mes sœurs et mes frères, pour leurs conseils et leurs encouragements qu'ils m'ont toujours prodigués ainsi que pour leur soutien tant moral que financier.

Dans ces dernières lignes je tiens à remercier mes chers amis *Selma, Fatima, Chems Eddine, Haider et Hicham* pour les beaux souvenirs et les belles moments que nous avons passés ensemble.

Enfin je remercie toutes les personnes qui ont de près ou de loin contribué à ce résultat.



## *Dédicace*

*À mes chers parents : mon père (Othmane) et ma mère (Hdda), pour leur sacrifice leurs endurance et leurs souffrances pour moi et qui m'ont encouragé à chaque étape de ma vie pour atteindre ce niveau*

*À ma sœur (Yasmina) et son mari (Samir)*

*À mes frères (Adlène, Badreddine, Radhouane) et mes sœurs (Moufida et Iman) je souhaite un avenir plein de joie, de bonheur et de succès*

*À mes grandes mers*

*À ma tante (Radjiha) et mes cousines (Hassina et Sabrina) pour sont soutient moral aussi bien qu'intellectuel*

*À tout mes oncles plus particulièrement mes oncle (Boualem et Rachid) pour leurs encouragement et leur aide.*

*À toute ma famille et mes amies En leur souhaitant beaucoup de bonheur*

*À tous ceux qui me sont chers et à tout ce qui vont lire un jour ce manuscrit*

## Résumé

Au cours de ce travail, on a préparé un matériau intelligent de type céramique piézoélectrique à base de PLZT par voie solide à une température de calcination 800°C et à des différentes températures de frittage 1050°C, 1100°C, 1200°C. Pour la caractérisation structurale ont utilisé un diffractomètre des rayons X (DRX) de type Brucker D800. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de température de frittage provoque un changement dans les paramètres de maille qui peut être due à une substitution au niveau de la maille. Et on peut constater aussi que l'augmentation de la température de frittage favorise la cinétique de formation de PLZT.

**Mot clés :** Synthèse, PLZT, frittage, caractérisation structurale, DRX

## المخلص

خلال هذا العمل، قمنا بتحضير مادة ذكية من نوع سيراميك كهروضغطي ذات الأساس PLZT بالطريقة الصلبة إلى درجة حرارة 800 درجة مئوية، وعند درجات حرارة تلبد مختلفة إلى 1050 ، 1100 ، 1200 درجة مئوية. من أجل الخصائص البنيوية استخدمنا الأشعة السينية (DRX) من نوع بروكر D800. النتائج التي تم الحصول عليها تشير إلى أن ارتفاع درجة الحرارة تلبد يؤدي إلى تغير في المعالم البنيوية وهذا راجع إلى الخاصية الاستبدالية داخل الشبكة. و كما نؤكد أيضا أن الزيادة في درجة الحرارة التلبد تعزز حركية تشكيل PLZT.

**الكلمات الرئيسية:** تحضير، PLZT، تلبد، الخصائص البنيوية، الأشعة السينية (XRD)

# *Sommaire*

Remerciement : .....	i
Dédicace.....	ii
Résumé .....	iii
Sommaire .....	iv
Liste des figures .....	vii
Liste des tableaux.....	ix
Introduction générale.....	01
<b>Chapitre I : Généralité sur les matériaux piézoélectriques</b>	
I. Généralité sur les matériaux piézoélectriques : .....	03
I.1 Matériaux intelligents : .....	03
I.2 Introduction : .....	03
I.3. Définition des matériaux intelligents : .....	03
I.4.Quelques types des matériaux intelligents : .....	03
I.4.1. Alliages à mémoire de forme (AMF) : .....	03
I.4.2.Matériaux magnétostrictifs : .....	03
I.4.3. Matériaux piézo-électriques : .....	04
I.4.3.1. Historique des matériaux piézo-électriques : .....	04
I.4.3.2. Définition de la piézoélectricité : .....	04
I.5.Classification des céramiques piézoélectriques : .....	05
I.5.1. Titanate de Baryum BaTiO <sub>3</sub> : .....	05
I.5.2.Titanate de Plomb PbTiO <sub>3</sub> : .....	05
I.5.3. Zirconate de Plomb PbZrO <sub>3</sub> : .....	05
I.6.Généralité sur les compositions PZT et PLZT : .....	06
I.6.1.Effet de l'introduction de lanthane sur les propriétés de PZT : .....	07
I.6.2. Structure pérovskite : .....	07
I.6.2.1.Structure atomique d'un céramique PLZT : .....	07
I.6.2.2.Critères de stabilité de la structure pérovskite : .....	08
I.7. Propriétés des céramiques piézoélectriques : .....	09
I.7.1.Propriétés structurales des matériaux piézoélectriques : .....	09
I.7.1.1. Symétrie des matériaux piézoélectriques : .....	09

I.7.1.2. Structure cristalline :.....	10
I.7.1.3. Matériaux pyroélectriques :.....	11
I.7.1.4. Matériaux ferroélectriques :.....	11
I.7.1.5. Microstructure :.....	11
I.7.2. Propriétés diélectriques :.....	12
I.7.3. Propriétés mécaniques :.....	12
I.7.4. Propriétés électro-optiques :.....	13
I.8. Quelques applications des matériaux piézoélectriques :.....	13

## **Chapitre II. : Procédé de synthèse de PZT par voie solide et l'effet de frittage**

II. Procédé de synthèse de PZT par voie solide et l'effet de frittage :.....	16
II.1. Différents procédés d'élaborations des poudres de PZT :.....	16
II.2. Procédé de synthèse par voie solide :.....	16
II.1.a. Procédé de synthèse de PZT par voie solide (calcination) :.....	16
II.1.b. Voie solide par activation mécanique (broyage sec) :.....	16
II.1.2. Synthèse par voie liquide :.....	18
II.3. Mise en forme avant le frittage :.....	19
II.4. Frittage :.....	20
II.4.1. Frittage en phase solide :.....	20
II.4.2. Évaporation de l'oxyde de plomb au cours de frittage :.....	23
II.4.3. Conditions opératoires du frittage :.....	24
II.4.4. Effet de la pression pendant le frittage :.....	24
II.5. Caractérisation morphologique de céramiques frittées :.....	25
II.5.1. Densité (d) :.....	25
II.5.2. Porosité (p) :.....	25
II.5.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) :.....	26
II.5.3.1. Principe d'obtention des micrographes :.....	26
II.5.4. Analyse par DRX :.....	27
II.5.4.1. Principe d'obtention des spectres :.....	27

## **Chapitre III : Étude expérimentale et résultat et discussion**

III. Étude expérimentale :.....	30
III.1. Introduction :.....	30
III.2. Choix de la méthode de préparation des échantillons :.....	30
III.3. Produit de départ :.....	31
III.3.1. Oxydes de base :.....	31

---

III.3.1.1.Oxyde de plomb :	31
III.3.1.2.Oxyde de zirconium :	32
III.3.1.3.Oxyde de lanthane :	32
III.3.1.4.Dioxyde de titane :	32
III.3.2.Dopants :	33
III.3.2.1.Trioxyle d'antimoine ( $Sb_2O_3$ ) :	33
III.3.2.2.Oxyde de zinc :	33
III.3. Étapes d'élaboration de céramique PLZT :	34
III.3.1.Pesée et agitation :	34
III.3.2.Séchage à l'étuve :	34
III.3.4.Broyage :	35
III.3.5.Calcination :	35
III.3.6. broyage de la chamotte:	35
III.3.7.Mise en forme (compactage) :	35
III.3.8. Frittage :	36
III.3.8.Caractérisation structurales par DRX :	37
III.3.9. Spectres typiques de DRX :	37
III.4. Résultats et discussion :	39
Conclusion général :	47
Les références :	48

## Liste des figures

- Figure I.1** : Effet direct applique une force  $\Rightarrow$  recueille une tension.
- Figure I.2** : Effet inverse applique une tension  $\Rightarrow$  recueille une déformation.
- Figure I.3**: Diagramme de phase température-composition système PZT-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Figure I.4**: Structure perovskite d'un céramique PLZT.
- Figure I.5** : Cristal est un réseau tridimensionnel continu de groupe d'octaèdres BO<sub>6</sub>
- Figure I.6** : Cristal possédant un centre de symétrie.
- Figure I.7** : Cristal ne possédant pas de centre de symétrie, le Barycentre des charges se déplace, créant une Polarisation P.
- Figure I.8** : Organigramme des classes cristallines.
- Figure I.9**: Microstructure typique de céramique.
- Figure I.10** : Effets piézoélectriques, directs et inverses.
- Figure I.11** : Briquet piézoélectrique.
- Figure I.12** : Produire de l'énergie en marchant.
- Figure II.1**: Organigramme pour l'élaboration de poudres céramiques par voie solide par calcination [19].
- Figure II.2**: Organigramme pour l'élaboration de poudres céramiques par voie solide, par activation mécanique.
- Figure II.3** : Schéma du pressage axial.
- Figure II.4** : différents mécanismes de frittage en phase solide.
- Figure II.5** : Mécanismes de frittage 1,2 et 3.
- Figure II.6** : Mécanismes de frittage 4 et 5.
- Figure II.7** : Évolution de l'activité du PbO en fonction de la température pour différents Mélanges.
- Figure II.8** : Dispositif de frittage.
- Figure II.9** : Cycle thermique de frittage.
- Figure II.10** : Évolution de la densité au cours du frittage [22].
- Figure II.11** : Schéma d'un microscope électronique à balayage
- Figure II.12** : Schéma de DRX.
- Figure II.13** : Exemple d'indexation.
- Figure III.1** : Principales étapes pour la synthèse de céramique PLZT.
- Figure III.2** : Monoxyde de plomb.



**Figure III.3** :Dioxyde de zirconium.

**Figure III.4** : Oxyde de lanthane.

**Figure III.5** : Dioxyde de titane.

**Figure III.6** :Trioxyde de d'antimoine.

**Figure III.7** : Oxyde de zinc.

**Figure III.8** : Étuve.

**Figure III.9** : Four pour faire le traitement thermique.

**Figure III.10**: Presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles

**Figure III.11** : Mécanismes de transfert de matières.

**Figure III.12** : Schéma de DRX.

**Figure III.13** : Spectres typiques de DRX des phases: a) Rhomboédrique (R) ; b)  
Tétraгонаle (T).

**Figure III.14**:Spectres typiques de DRX des phases Tétraгонаle +Rhombohédrique  
(T+R).

**Figure III.15** : diffractogramme des rayons X de PLZT préparé à la température 1050°C.

**Figure III.16** : diffractogramme des rayons X de PLZT préparé à la température 1100°C

**Figure III.17**: diffractogramme des rayons X de PLZT préparé à la température 1200°C

**Figure III.18** : Paramètre de maille «  $c_T$  » en fonction de température de  
frittage

***Liste des tableaux***

**Tableau I.1** : Les Propriétés du PLZT 8/65/35 [Lynch1995a].

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

**Tableau III.2** : Identification des pics de diffractogramme de l'échantillon PLZT fritté à 1050°C.

**Tableau III.3** : Paramètres cristallins de l'échantillon préparé de type PLZT à la température de frittage 1050°C selon la fiche JPCD.

**Tableau III.4** : Paramètres cristallins corrigé de l'échantillon préparé de type PLZT à la température de frittage 1050 °C .

**Tableau III.5** : Identification des phases présentant dans l'échantillon préparé à la température de frittage 1050 selon les spectres typique.

**Tableau III.6:** Identification des pics de diffractogramme de l'échantillon PLZT fritté à 1100°C.

**Tableau III.7** : Paramètres cristallins de l'échantillon préparé type de PLZT à la température de frittage 1100 selon la fiche JPCD.

**Tableau III.8** : Paramètres cristallins corrigé de l'échantillon préparé de type PLZT à la température de frittage 1100 °C.

**Tableau III.9** : Identification des phases présentant dans l'échantillon préparé à la température de frittage 1100°C selon les spectres typique.

**Tableau III.10:** Identification des phases apparaissent dans l'échantillon préparé (PLZT) à la température de frittage 1100 °C.

**Tableau III.11** : Paramètres cristallins de l'échantillon préparé type de PLZT à la température de frittage 1200 selon la fiche JPCD.

**Tableau III.12** : Paramètres cristallins corrigé de l'échantillon préparé de type PLZT à la température de frittage 1200 °C.

**Tableau II.13** : Identification des phases présentant dans l'échantillon préparé à la température de frittage 1200°C selon les spectres typique.

**Tableau III.14** : L'effet la température de frittage sur les paramètres de maille.

**Tableau III.15** : Paramètre de maille  $c$  où  $c_T = c/a$ .

# *Introduction Générale*



## *Introduction générale*

Les premières civilisations se sont construites grâce à des matériaux naturels : le bois, la pierre, le cuir, l'os, la corne, le lin ou le chanvre. Nous avons ensuite connu, mais plus récemment, l'émergence des matières plastiques, puis des composites, dans le bâtiment, l'automobile l'aéronautique, le sport ou le secteur militaire. Mais progressivement, les chercheurs et les ingénieurs ont eu le besoin d'utiliser des matériaux comportant eux-mêmes leurs propres fonctions. C'est l'avènement des matériaux intelligents, nés au début des années 1980 de travaux menés principalement aux États-Unis dans le domaine de l'aérospatiale et qui concernent aujourd'hui tous les secteurs d'activités. Grâce aux matériaux intelligents les fonctions sont inscrites dans la forme et dans la matière.

Les matériaux piézoélectriques capables de convertir l'énergie électrique en énergie mécanique (et réciproquement) sont très largement utilisés pour des applications de transduction ultrasonore (imagerie médicale et contrôle non destructif) ainsi que pour des applications de capteurs et d'actionneurs. De plus, la plupart des matériaux piézoélectriques utilisés de nos jours sont de type PZT [2].

Les composées à base d'oxyde de formule générale  $Pb (Zr_xTi_{1-x})O_3$  de structure pérovskite. Présentent également des propriétés particulièrement intéressantes. Elles sont ferroélectriques dans une grande gamme de températures y compris à température ambiante. En fait, ce sont des matériaux qui se prêtent bien aux investigations expérimentales et qui entrent dans la fabrication industrielle de nombreux composants électroniques comme dispositifs à haute fréquence, résonateurs, transducteurs électromécaniques, capteurs, condensateurs électriques, moteurs piézoélectriques etc...Ceci est grâce à leurs propriétés diélectrique très intéressantes et à leurs couplage électromécanique [3].

Les solutions solides les plus importantes dans la famille des composés pérovskite sont les titano-zirconates de plomb  $Pb(Zr_yTi_{1-y})O_3$  dites (PZT) et aussi les compositions  $Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})_{(1-x)/4}O_3$  dites (PLZT) on ajoute le lanthane à la solution solide précédente.

Les PZT ainsi que les PLZT sont utilisés pour la réalisation des capteurs pyroélectriques, des transducteurs piézoélectriques, et aussi des condensateurs. Les applications en optoélectronique concernent essentiellement les pérovskites substituées de la famille PLZT. On note que les applications piézoélectriques des PLZT mettent en œuvres généralement des matériaux dont la teneur en lanthane est inférieure à 5%, alors que les applications électro-optiques en contiennent plus de 6% [4].

Dans ce mémoire le but essentiel est synthétiser un matériau intelligent de type céramique fonctionnel PLZT utilisant la formule suivante : 0.5PZS-0.5PLZT. Les échantillons ont été élaborés par voie solide à température de frittages 1050,1100 et 1200. Pour la caractérisation structurale on a fait une analyse de diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre des rayons X (DRX).

Ce travail est composé trois chapitres :

Le premier chapitre présente d'une part les matériaux intelligents leur définition et les principales types et d'autre part généralités sur les matériaux piézoélectriques leur définition, historique, leur structure atomique et les différents applications

Le deuxième chapitre présente les procédés de synthèse voie solide et voie liquide et quelque notion de base de frittage de céramique et les caractérisations morphologiques des céramiques frittées

Le troisième chapitre présent l'étude expérimentale de synthèse de céramique PLZT par voie solide puis on voit l'effet de la température de frittage sur les propriétés structural de céramique et on fait la discussion des résultats obtenue par la diffraction des rayons X

Dernièrement, en termine par une conclusion générale.

*Premier chapitre :*

*Généralité sur les matériaux  
piézoélectriques*

---

## **I. Généralité sur les matériaux piézoélectriques :**

### **I.1 Matériaux intelligents :**

#### **I.2 Introduction :**

Les matériaux intelligents existent depuis de nombreuses années et ils ont trouvé un grand nombre d'applications. L'utilisation des termes «intelligent» pour décrire les matériaux et systèmes est venue des États-Unis et a commencé dans les années 1980, malgré le fait que certains de ces matériaux dits intelligents avaient été autour depuis des décennies [02].

#### **I.3. Définition des matériaux intelligents :**

Les matériaux intelligents ou "smart materials" sont de plus en plus sujets de recherche dans de nombreux domaines scientifiques. Un matériau intelligent est sensible, adaptatif et évolutif. Il s'oppose au matériau classique, inerte par définition, car ses caractéristiques restent toujours les mêmes quelques soient les sollicitations auxquelles ce matériau est soumis. Il possède des fonctions qui lui permettent de se comporter comme un capteur (détecter des signaux), un actionneur (effectuer une action sur son environnement) ou parfois comme un processeur (traiter, comparer, stocker des informations) [05].

#### **I.4. Quelques types de matériaux intelligents :**

Les différents matériaux intelligents sont divisés en trois catégories qui connaissent de nombreuses applications dans des secteurs divers : les Alliages à Mémoire de Forme (AMF), les matériaux piézoélectriques, et magnétostrictifs [05].

##### **I.4.1. Alliages à mémoire de forme (AMF) :**

Sont les plus connus. Ces alliages sont le plus souvent fabriqués à base de nickel-titane (le Nitinol), avec différents éléments d'addition, comme du cuivre, du fer, du chrome ou de l'aluminium. Depuis la fin des années 1960, l'industrie de l'armement ou de l'électronique utilise ces alliages dans des conduites hydrauliques ou des collecteurs électriques. Pour le grand public, il existe déjà des thermostats, des carburateurs, des jouets, des sculptures utilisant ces propriétés [01].

##### **I.4.2. Matériaux magnétostrictifs :**

Les matériaux magnétostrictifs peuvent se déformer sous l'action d'un champ magnétique. Il en est de même des matériaux électrostrictifs qui vont subir le même type de déformation, laquelle sera proportionnelle au carré de la puissance des champs appliqués [01].

### I.4.3. Matériaux piézo-électriques :

#### I.4.3.1. Historique des matériaux piézo-électriques :

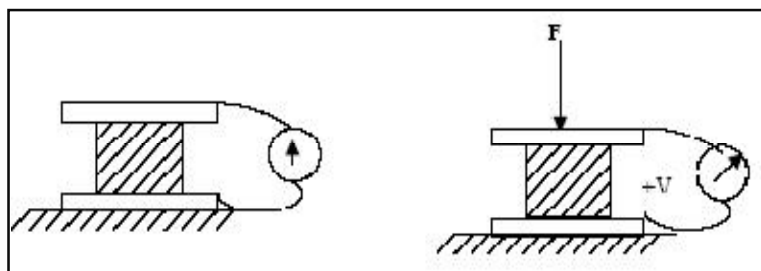
L'origine du mot piézoélectricité dérive du grec « piézo » qui signifie pression. Les phénomènes piézoélectriques et ferroélectriques ont été découverts depuis très longtemps. En effet, les indiens de Ceylan avaient déjà observé le phénomène piézoélectrique sans le savoir, avant que le minéralogiste français l'Abbé René Juste Haïr parvint à l'observer le phénomène électrique résultat de l'action d'une pression mécanique sur certains matériaux cristallins (1817). Les études théoriques et expérimentales de Curie, à qu'il attribue la preuve et la découverte de « l'effet piézoélectrique inverse » sera suggéré théoriquement par le physicien Lippmann en 1881 et confirmé expérimentalement par les frères Curie dans la même année « l'effet piézoélectrique inverse » se manifeste par la déformation mécanique d'un matériau sous un champ électrique [06].

#### I.4.3.2. Définition de la piézoélectricité :

La piézoélectricité est la propriété que possèdent certains matériaux (cristaux, céramiques, polymères ou composites) à pouvoir transformer une énergie électrique en une énergie mécanique. La charge électrique est proportionnelle à la contrainte mécanique imposée : c'est l'effet piézoélectrique direct (Figure I.1), l'effet réciproque, encore appelé effet inverse (Figure I.2), fait que l'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique du matériau. La piézoélectricité peut se définir comme un phénomène de couplage entre énergie élastique et énergie électrique (relation entre deux variable : électrique et mécanique et vice-versa) [07].

On observe qu' il y a deux effets :

Effet direct :



**Figure I.1** : Effet direct applique une force  $\implies$  recueille une tension [07].



Effet inverse :

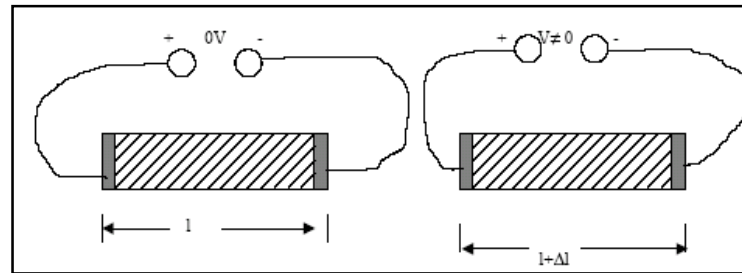
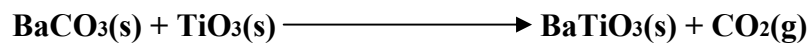


Figure I.2 : Effet inverse applique une tension  $\Rightarrow$  recueille une déformation [07].

## I.5. Classification des céramiques piézoélectriques :

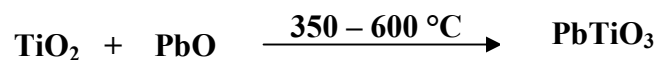
### I.5.1. Titanate de Baryum $\text{BaTiO}_3$ :

Le Titanate de Baryum est le plus étudié des composés ferroélectriques.  $\text{BaTiO}_3$  est un composé chimiquement et mécaniquement très stable qui possède des propriétés ferroélectriques dans un domaine de températures incluant la température ambiante.  $\text{BaTiO}_3$  fait partie de la famille des pérovskites  $\text{ABO}_3$ , il possède des propriétés piézoélectriques. Il est largement utilisé dans les condensateurs à cause de son constant diélectrique élevé (supérieur à 1000). Sa température de Curie est de  $393^\circ\text{C}$ , il est préparé par chauffage à haute température [08].



### I.5.2. Titanate de Plomb $\text{PbTiO}_3$ :

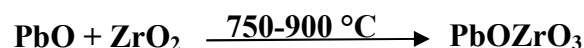
Le titanate de Plomb est obtenu selon la réaction :



La réaction est accompagnée d'un faible dégagement de la chaleur.  $\text{PbTiO}_3$  possède une température de Curie située à  $490^\circ\text{C}$ , il est ferroélectrique comme le  $\text{BaTiO}_3$ . Au-dessus de la température de Curie il est paraélectrique et de symétrie cubique avec le paramètre de maille :  $a = 3.96 \text{ \AA}$  à  $T = 535^\circ\text{C}$ , alors qu'il est ferroélectrique à une température inférieure à la température de Curie et possède une symétrie quadratique et les paramètres de maille sont:  $a = 3.894 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.14 \text{ \AA}$  et  $c/a = 1.132$  [08].

### I.5.3. Zirconate de Plomb $\text{PbZrO}_3$ :

Le Zirconate de Plomb est obtenu selon la réaction :



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

La variété antiferroélectrique est orthorhombique alors que la variété paraélectrique est cubique. Les paramètres de maille de la variété orthorhombique sont :  $a = 5.87 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.74 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.10 \text{ \AA}$  [08].

### I.6. Généralité sur les compositions PZT et PLZT :

Il s'agit des solutions solides de structure pérovskite appartenant au diagramme de composition  $\text{PbO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$  ou  $\text{PbO-ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ . Leurs formules générales peuvent être exprimées respectivement  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}$  où  $x$  est généralement voisin de 0.5 et  $\text{Pb}_{(1-x)}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{(1-y)})_{(1-x/4)}\text{O}_3$ . Ces solutions solides sont caractérisées par des coefficients de couplage électromécanique supérieurs à celui de  $\text{BaTiO}_3$  ainsi que par des températures ambiantes. Elles peuvent être facilement polarisées. Elles présentent en fonction de leur composition, une large gamme de valeurs de la constante diélectrique ainsi que des caractéristiques ferroélectriques, pyroélectriques et piézoélectriques variées [09].

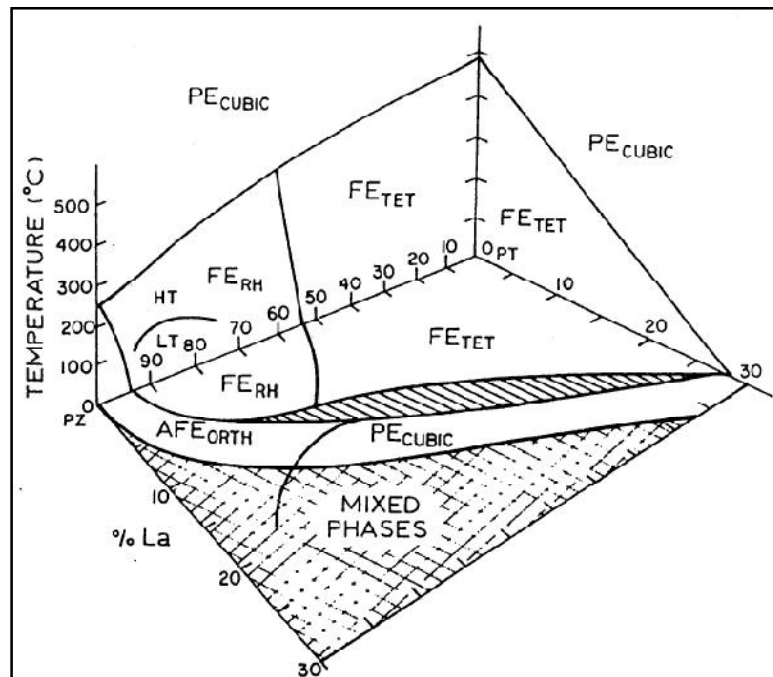


Figure I.3: Diagramme de phase température-composition système PZT- $\text{La}_2\text{O}_3$  [10].

Les dopants sont des additifs qui sont ajoutés avec des concentrations inférieures à 03% en moles, et de modificateurs les substitutions correspondant à des concentrations supérieures à 05% molaire. Parmi les modificateurs, le lanthane est un des plus importants car, en fonction en particulier du rapport  $\text{Zr/Ti}$  et de sa teneur, il permet de définir une famille de compositions couvrant tous les types d'applications, pouvant exploiter

toutes les propriétés de cette classe de matériaux : diélectriques, piézoélectriques, pyroélectriques, ferroélectriques, et électro-optiques. Par convention, une composition PZT est définie par ses teneurs de zirconium et en titane, et une composition PLZT par la teneur molaire en lanthane et les deux teneurs en zirconium et en titane. Par exemple, une composition présentant un rapport molaire  $Zr/Ti=65/35$  et une teneur en lanthane de 09% est notée 9/65/35. La (Figure I.3) montre les propriétés des matériaux en fonction de la composition et la température [09].

Les conséquences les plus évidentes de l'introduction du lanthane sont, d'une part, de permettre une large plage d'existence de solution solide, et, d'autre part, de diminuer la température de curie. Par exemple, la composition PLZT 65/35 citée plus haute est ferroélectrique à température ambiante. La composition PLZT 9/35/65 est normalement cubique et donc n'est pas ferroélectrique. La plage de composition hachurée, séparant les plages ferroélectrique (FE) quadratique ou rhomboédrique de la plage paraélectrique (PE) cubique correspond en fait à des compositions ferroélectrique métastable dont la propriété peut être modulée par l'application d'un champ électrique suffisamment important. Ces matériaux sont caractérisés par un comportement électro-optique de caractère quadratique [09].

### **I.6.1.Effet de l'introduction de lanthane sur les propriétés de PZT :**

L'introduction de lanthane améliore beaucoup de propriétés des PZT : elle rend le cycle d'hystérésis plus rectangulaire, augmente la constante diélectrique, permet l'obtention de coefficients de couplage électromécanique importants, améliore les coefficients de compliances élastiques ainsi que la transparence de la céramique. Cette dernière propriété n'est cependant pas entièrement comprise et est une particularité de l'ajout de lanthane à une composition PZT [11].

### **I.6.2. Structure pérovskite :**

#### **I.6.2.1.Structure atomique d'un céramique PLZT :**

Le nom de cette structure est celui du minérale  $CaTiO_3$ . La formule générale d'une pérovskite est  $ABO_3$ , où la valence des cations A est comprise entre +1 et +3 et la valence des cations B entre +3 et +6.

Dans la forme la plus simple, l'arrangement atomique peut être représenté par une maille cubique. Dans ce cas, les sommets du cube sont occupés par le cation A de coordinence 12, le centre de la maille par le cation B de coordinence 6 et les oxygènes sont situés au centre des faces. Le rayon ionique de l'ion A est toujours supérieur à celui de l'ion B. La (Figure I.4) représente la maille pérovskite cubique où l'ion B se trouve au

centre d'un octaèdre d'oxygènes BO<sub>6</sub>. Les octaèdres sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel (Figure I.5) [08].

La structure pérovskite est de type ABO<sub>3</sub>. Dans la forme la plus simple, l'arrangement atomique peut être représenté par une maille cubique.

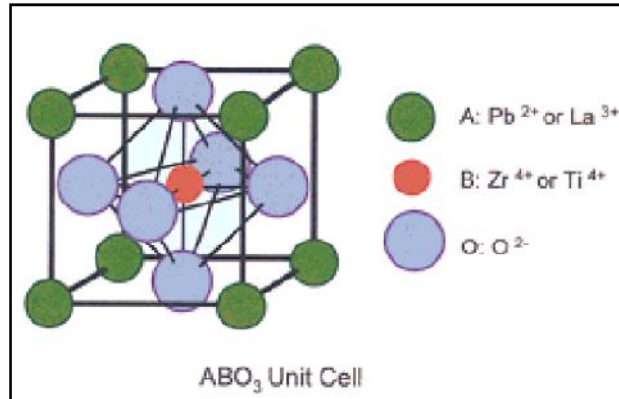


Figure I.4: Structure perovskite d'un céramique PLZT[12].

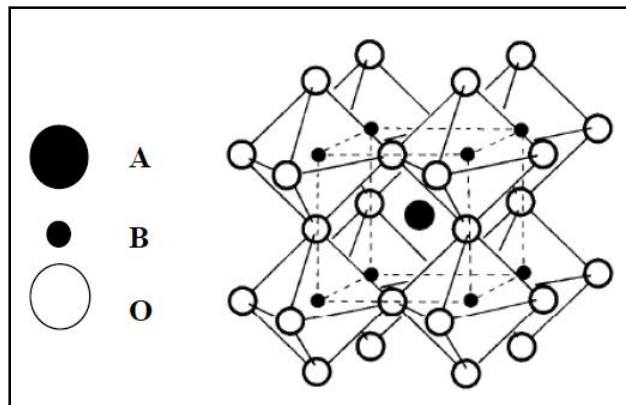


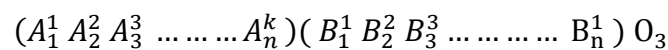
Figure I.5 : Cristal est un réseau tridimensionnel continu de groupe d'octaèdres BO<sub>6</sub> [08].

**I.6.2.2.Critères de stabilité de la structure pérovskite :**

Il existe trois paramètres principaux qui rendent compte de la stabilité de la structure pérovskite:

➤ **Condition d'électro neutralité :**

Soit le composé de structure pérovskite suivant:



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

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

$X_{A_i}$  : 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  $B_j$ .

➤ **Condition Stœchiométrique :**

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

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

➤ **Condition Géométrique :**

Les rayons des cations doivent obéir à la relation:

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

Avec :

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

$$\bar{R}_{B_j} = \sum_{j=1}^1 X_{B_j} R_{B_j} : \text{Moyenne des rayons des atomes } B_j$$

où  $R_{A_i}$ ,  $R_{B_j}$  et  $R_0$  sont les rayons ioniques des atomes A, B et O. D'après Poix, la structure n'est possible que pour  $0,8 \leq t \leq 1,08$ . Toutefois, la pérovskite sera d'autant plus stable que  $t$  est proche de 1.

Pour  $t = 1$ : tous les ions sont en contact, on aura un empilement compact parfait.

Le rayon de l'ion B dans l'intervalle de  $0,6-0,7\text{\AA}$ , semble être une condition favorable pour produire la ferroélectricité.

Pour  $t > 1$  : l'ion B peut être mobile dans le réseau.

Pour  $t < 1$  : l'ion A peut être mobile dans le réseau [13].

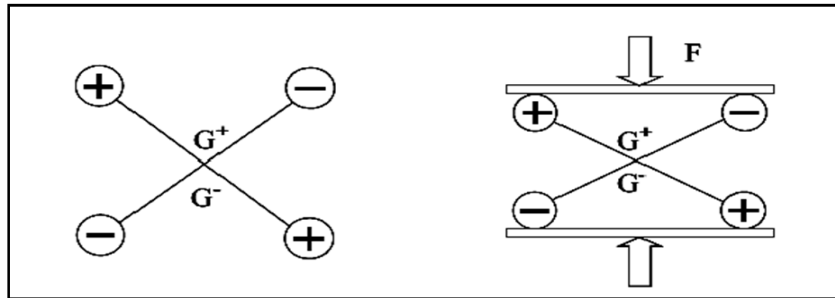
## **I.7. Propriétés des céramiques piézoélectriques :**

### **I.7.1. Propriétés structurales des matériaux piézoélectriques :**

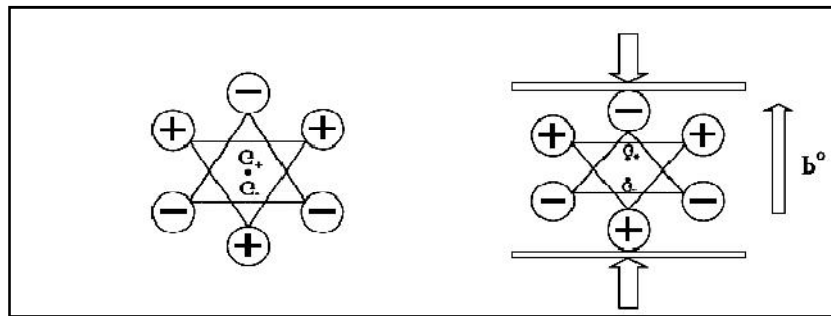
#### **I.7.1.1. Symétrie des matériaux piézoélectriques :**

La symétrie des cristaux est responsable de leurs propriétés structurales et physiques, en particulier les propriétés diélectriques, élastiques et piézoélectriques.

Pour être piézoélectrique, la structure cristalline doit être nécessairement non centro symétrique (absence de centre de symétrie). Sur la (Figure I.6) on peut voir que, par application d'une contrainte engendre une déformation du matériau, elle n'induit pas le déplacement des Barycentres des charges positives et négatives, la polarisation résultante est donc nulle. Au contraire, dans le cristal de la (Figure I.7), la déformation entraîne un déplacement des barycentres et une polarisation apparaît [06].



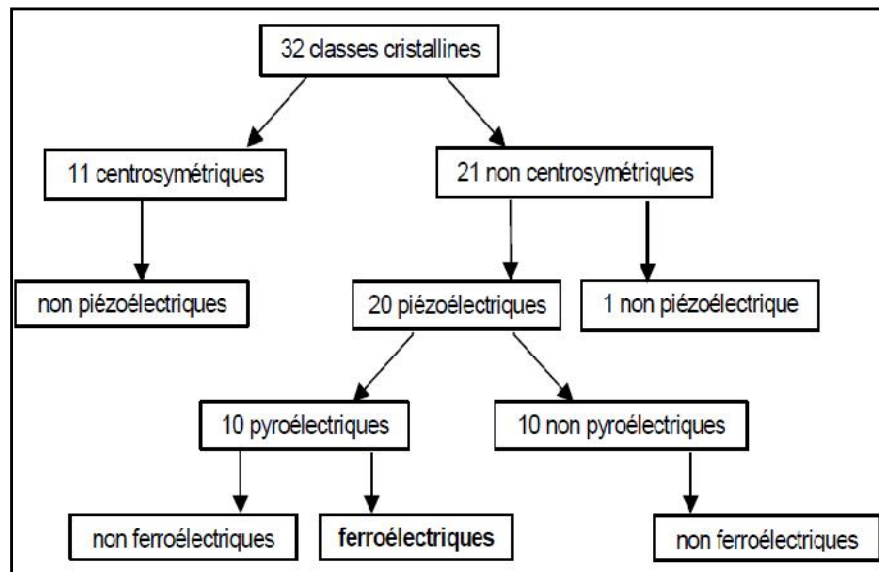
**Figure I.6 :** Cristal possédant un centre de symétrie [06].



**Figure I.7 :** Cristal ne possédant pas de centre de symétrie, le Barycentre des charges se déplace, créant une Polarisation P [06].

### I.7.1.2. Structure cristalline :

Dans les solides cristallins, la piézoélectricité est directement liée à la symétrie des cristaux et se manifeste par une polarisation de la maille. Ce moment dipolaire est créé par la séparation du barycentre des charges positives de celui des charges négatives au niveau de chaque maille du réseau cristallin sous l'action d'une contrainte externe.



**Figure I.8 :** Organigramme des classes cristallines [14].

Pour être piézoélectrique, la structure cristalline doit être nécessairement non centrosymétrique (absence de centre de symétrie). Sur les 32 classes cristallines, 21 présentent cette caractéristique et 20 classes cristallines sont piézoélectriques. Parmi ces 20 classes 10 présentent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ extérieur ; elles sont dites pyroélectriques et polaires en raison de la variation de la polarisation spontanée avec la température. Enfin les cristaux ferroélectriques (Figure I.8) correspondent à un sous-groupe des pyroélectriques pour lesquels l'axe polaire, support d'un dipôle permanent est mobile dans le réseau cristallin sous l'influence d'un champ électrique extérieur [14].

#### **I.7.1.3. Matériaux 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 [06] qui ont été montrés dans la (Figure I.8).

#### **I.7.1.4. Matériaux ferroélectriques :**

Les cristaux ferroélectriques forment un sous-groupe des cristaux pyroélectriques pour lesquels la direction de la polarisation spontanée peut être réorientée ou même renversée sous l'action d'un champ électrique externe [15].

#### **I.7.1.5. Microstructure :**

la microstructure d'un matériau par la distribution et l'arrangement des phases comportant un grand nombre de microstructures bien ordonnées (grains) qui sont reliés entre eux par des zones moins ordonnées (joint de grains) (Figure I.9). Ainsi, il existe toujours une proportion plus moins importante de porosité. Cette dernière qui est

discontinuité dans les matériaux, est responsable en partie de leur fragilité. La plupart des céramiques sont préparées à partir de poudres consolidées et englobées (rendues plus stables et solides) par un traitement thermique « frittage » qui permet de transformer la poudre en une pièce massive bien densifiée. Elle peut être sous forme de poudre. Couche mince. Fibre...etc [13].

Les céramiques pour applications ferroélectriques sont, généralement, caractérisées par une microstructure régulière formée de grains de 2 à 6  $\mu\text{m}$  de diamètre, pouvant aller jusqu'à une dizaine de microns dans le cas de céramiques transparentes. L'analyse de la microstructure des domaines ferroélectriques, d'une dimension pouvant être comprise entre 0.5 et 15  $\mu\text{m}$ , montre que ceux-ci peuvent être communs à des grains adjacents. Ceci démontre le faible désordre de la structure des joints de grains [11].

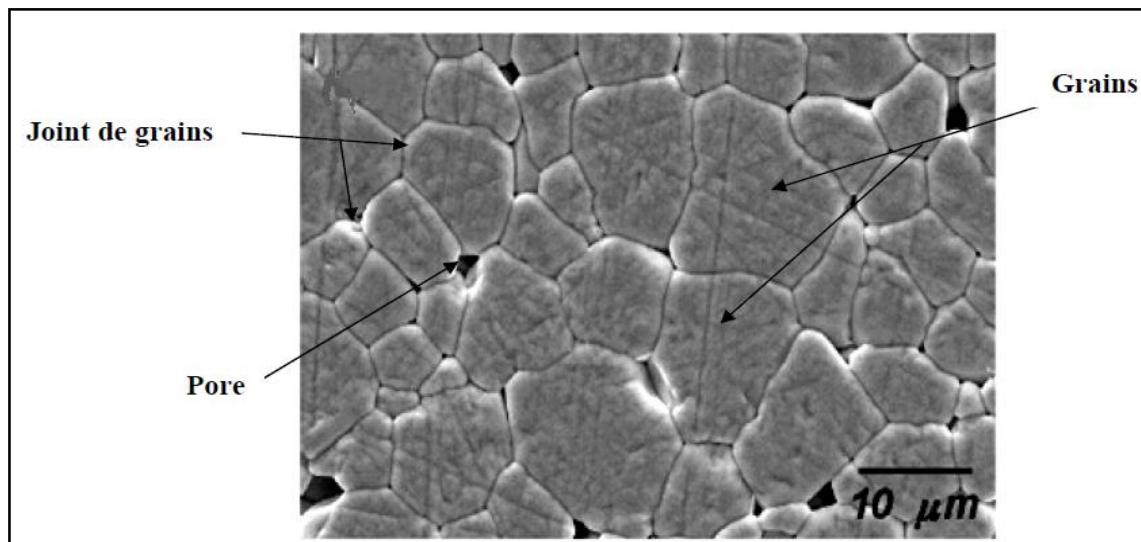


Figure I.9: Microstructure de céramique [13].

### I.7.2. Propriétés diélectriques :

Les propriétés diélectriques d'un matériau sont conséquence des déplacements à courte distance des charges électriques qu'il comporte sous l'effet d'un champ électrique, continu ou alternatif. Le déplacement des charges électrique a pour conséquence le stockage d'une quantité d'électricité (d'une énergie électrique) [09].

### I.7.3. Propriétés mécaniques :

Selon les matériaux et leur technologie de mise en œuvre, la dureté des céramiques peut varier de 6 à 9 dans l'échelle de Mohs. Leur limite élastique très faible. Leur module de Yong est compris entre 3 et 30 MPa, et la résistance à la compression entre  $2 \cdot 10^3$  et  $30 \cdot 10^3$  Pa. La résistance à la traction est généralement inférieure d'un facteur 10 environ relativement à cette dernière valeur [11].



Pour PLZT :

**Tableau I.1** : Les Propriétés du PLZT 8/65/35 [Lynch1995a] [16].

Module d'Yong Y3 (GPa)	68
Coefficient de poisson $\nu$	0.21
Coefficient piézoélectrique $d_{333}$ ( $10^{-12}$ m/v)	682
Coefficient piézoélectrique $-d_{311}$ ( $10^{-12}$ m/v)	320
Permittivité diélectrique relative $\epsilon_r = \epsilon_{33}/\epsilon_0$	3350
Température de curie ( $^{\circ}\text{C}$ )	110

Les compositions des diagrammes PZT et PLZT présentent les plus forts coefficients de couplage électromécanique connus. Les valeurs maximales de  $k_p$  (0.72) et de  $d_{33}$  ( $710 \cdot 10^{-12}$  C/N) sont mesurées pour la composition PLZT 7/60/40. Cette composition est proche de la composition morphotropique limite entre les phases rhomboédriques et quadratiques. L'origine de ces propriétés remarquable n'est pas entièrement comprise [11].

#### I.7.4. Propriétés électro-optiques :

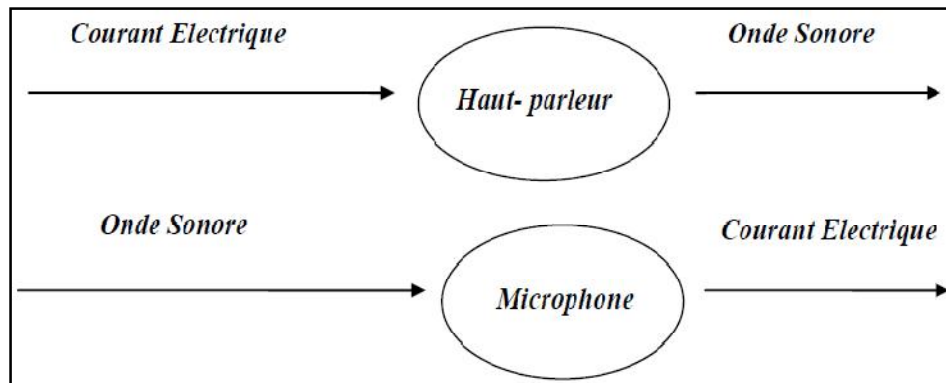
PLZT a été connu comme matériau ferroélectrique à structure de pérovskite, présente différentes phases de structure ayant des propriétés diélectriques et optiques, en fonction de sa composition chimique [02].

Pour un matériau solide ainsi qu'une grande souplesse d'utilisation car la biréfringence induite par application du champ électrique peut être ajustée par la composition de polycristal :  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}$ . Ces composés sont tout à fait adaptés aux longueurs d'onde laser classiques puisqu'ils sont transparents de 0.4 à  $5\mu\text{m}$ . en outre, leur tension d'ouverture est relativement faible, de l'ordre de 100 à 200 volts pour une bande passante de quelque MHz. Ils trouvent des applications Intéressante comme le modulateur ligne qui comprend entre 10 et 100 modulateurs adressables individuellement ou les obturateurs de grandes dimension (10 à 15 cm de diamètre) [17].

#### I.8. Quelques applications des matériaux piézoélectriques :

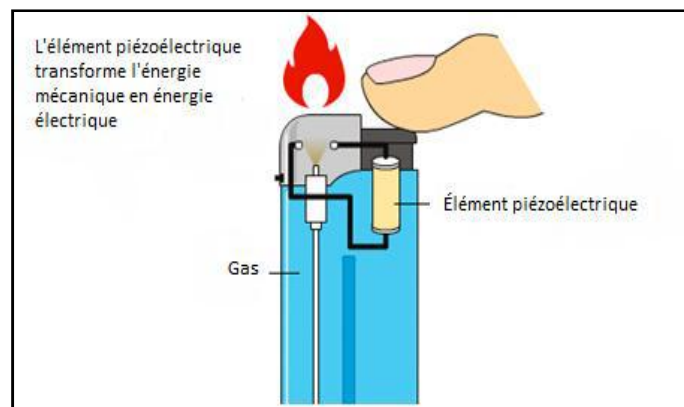
Le domaine d'application des matériaux piézoélectriques est très vaste car il est possible d'exploiter soit l'effet direct, soit l'effet inverse, soit les deux alternativement. Ces matériaux permettent de convertir une onde acoustique en signal électrique et inversement. Ils constituent le cœur des transducteurs acoustiques utilisés pour émettre ou détecter des ondes acoustiques dans toutes les gammes de fréquences. Dans les gammes

de fréquences audibles, on réalise des microphones et des haut-parleurs, dans les sonars, mais aussi dans l'automobile pour la détection d'obstacles et en médecine, ou pour les échographies, qui nécessitent l'émission et la détection d'ondes ultrasonores [16].



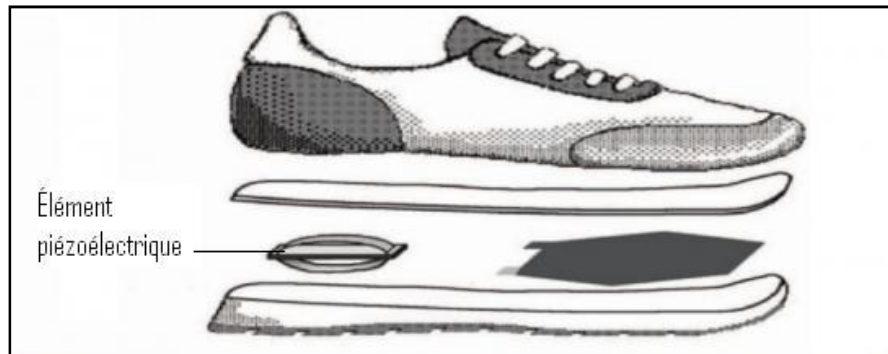
**Figure I.10 :** Effets piézoélectriques, directs et inverses [08].

L'allume-gaz et le briquet électronique sont des exemples de la manière dont les matériaux piézoélectriques permettent de produire de fortes tensions. L'effet piézoélectrique direct permet de générer de très fortes tensions, supérieures à la tension de claquage de l'air (30 kV/cm) pour un écartement de quelques millimètres, générant ainsi une étincelle de décharge mise à profit pour allumer le gaz du briquet ou de la gazinière [16].



**Figure I.11 :** Briquet piézoélectrique [18].

Les matériaux piézoélectriques sont aussi au cœur d'applications visant à récupérer l'énergie présente dans notre environnement sous différentes formes ou effectuées par des mouvements quotidiens. L'incorporation d'un film piézoélectrique dans les chaussures permet de produire de l'énergie grâce à la pression du talon pendant la marche. Les faibles puissances produites pourraient suffire à terme à alimenter certains dispositifs électroniques [16].



**Figure I.12 :** Produire de l'énergie en marchant [18].

Pour rendre le trajet lumineux et clair quand il fait noir, il existe des chaussures de course équipées de polymères électroluminescents alimentés par des générateurs piézoélectriques. Conçus par le designer industriel mexicain Alberto Villarreal, ces chaussures aident les sportifs à éclairer leurs chemins sans avoir à transporter quoi que ce soit [18].

*Deuxième chapitre :*

*Procédé de synthèse de PZT  
par voie solide et l'effet de  
frittage*

---

## II. Procédé de synthèse de PZT par voie solide et l'effet de frittage :

### II.1. Différents procédés d'élaborations 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.

D'après la littérature, il ya deux voies d'élaboration des poudres de PZT : par voie liquide (voie chimique) et par voie solide conventionnelle (Synthèse par voie sèche) qui est largement utilisée en industrie [04].

### II.2. Procédé de synthèse par voie solide :

Élaboration de PZT par voie solide est un procédé facile à mettre en œuvre. C'est la méthode la plus directe pour la préparation des solutions solides de PZT. Elles peuvent être séparées en deux méthodes [14] :

- La voie solide par calcination
- La voie solide par activation mécanique ou broyage sec

#### II.1.a. Procédé de synthèse de PZT par voie solide (calcination) :

Ce procédé consiste à faire une réaction à haute température d'un mélange composé par des oxydes ou des carbonates, il peut se décomposer en des étapes suivantes :

##### ➤ Mélange

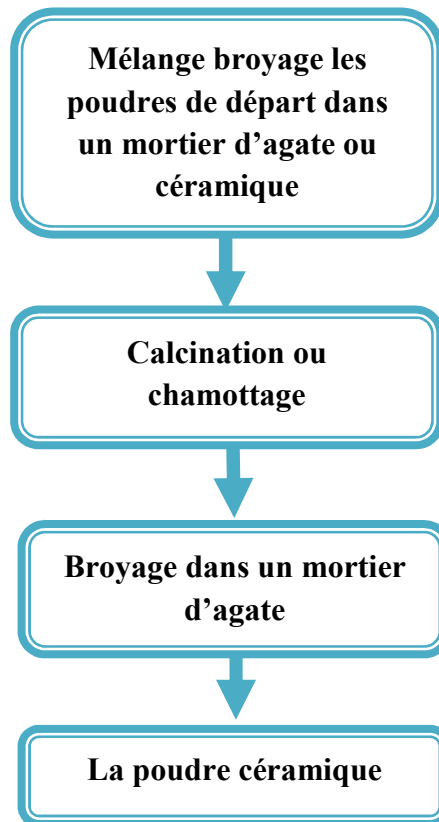
Le mélange d'oxydes de départ ou de précurseurs s'effectue en milieu alcoolique dans des jarres d'agate à l'aide d'un broyeur. Les produits de départ sont généralement l'oxyde de plomb (PbO), l'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) et l'oxyde de titane ( $TiO_2$ ).

##### ➤ Réaction à l'état solide

Le traitement thermique est réalisé à  $900^\circ C$  pendant plusieurs heures. On observe d'abord la formation de  $PbTiO_3$  vers  $450^\circ C$  puis la formation du PZT vers  $700^\circ C$ , par réaction de  $ZrO_2$  sur  $PbTiO_3$ .

##### ➤ Broyage

Les grains formés à haute température se présentent sous formes d'agrégats qui devront être broyés [14].



**Figure II.1:** Organigramme pour l'élaboration de poudres céramiques par voie solide par calcination [19].

### II.1.b. 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 le produit est récupéré par le broyage sec de mélange des oxydes.

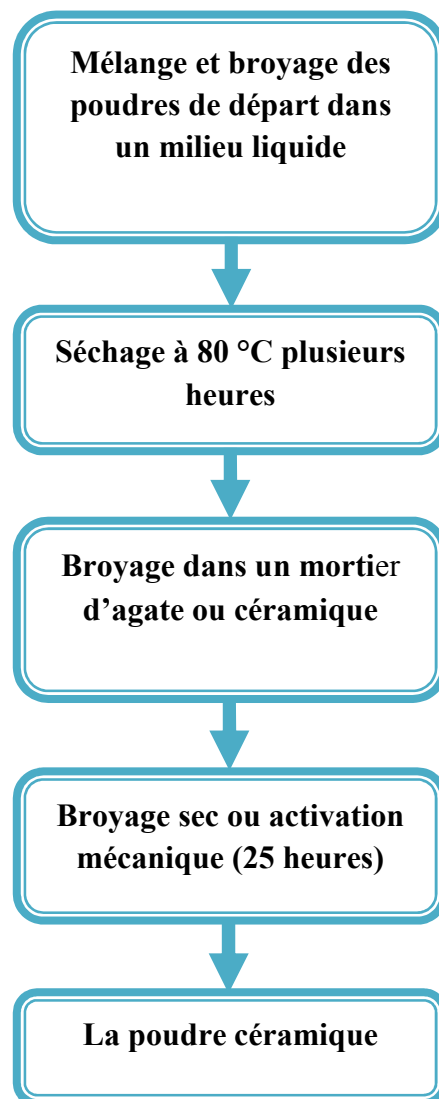
La technique d'activation mécanique ou broyage sec a été de grand succès pour la synthèse des poudres à base de plomb comme PMN, PZN et PZT, c'est une nouvelle technique qui est apparue en 1999. Elle est formée de la même étape que la synthèse par voie solide et utilise les mêmes matières premières, mais dans cette technique le mélange des poudres après séchage est soumis à un 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, ces derniers 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 :  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$ .

- Le deuxième avantage est que la réaction entre les oxydes est complète et la poudre obtenue à des particules très fines [04].

La synthèse par voie solide présente quelques inconvénients :

- La réaction est parfois incomplète et la poudre calcinée contient généralement des agglomérats.
- Le broyage sec de mélange peut engendrer des défauts de contamination.
- Mauvaise distribution des constituants : mauvaise homogénéité du mélange, broyage inefficace [06].



**Figure II.2:** Organigramme pour l'élaboration de poudres céramiques par voie solide par activation mécanique [19].

### II.1.2.Synthèse par voie liquide :

Le procédé par voie liquide ou chimique est connu par sa fiabilité concernant l'homogénéité chimique. La poudre de PZT, obtenue dès 600 °C est homogène et formée de grains de faible taille ayant une distribution granulométrique étroite. Les principales techniques de fabrication apparentée à cette méthode sont énumérées ci-dessous :

- Synthèse par voie hydrothermale.
- Synthèse par atomisation « spray dring ».
- Synthèse par « spray pyrolysis ».
- Méthode du Sels fondu.
- Procédé sol-gel.
- Synthèse par « freeze drying » ou lyophilisation.

La plupart de ces méthodes chimiques ne sont pas différentes du processus de l'état solide dans le terme des étapes réactionnels. De plus, ces méthodes contiennent des produits chimiques sensibles à l'environnement comme l'humidité et la lumière, mettant le processus difficile à traiter avec ces produits [13].

### II.3.Mise en forme avant le frittage :

L'étape de mise en forme consiste à donner au matériau sa forme définitive. Au laboratoire, il existe une méthode de mise en forme : le pressage encore appelé compactage qui peut se faire de manière axiale ou isostatique. Le pressage uniaxial (Figure II.2) est réalisé par l'intermédiaire d'une presse elle permet d'assurer la tenue mécanique de la pièce.

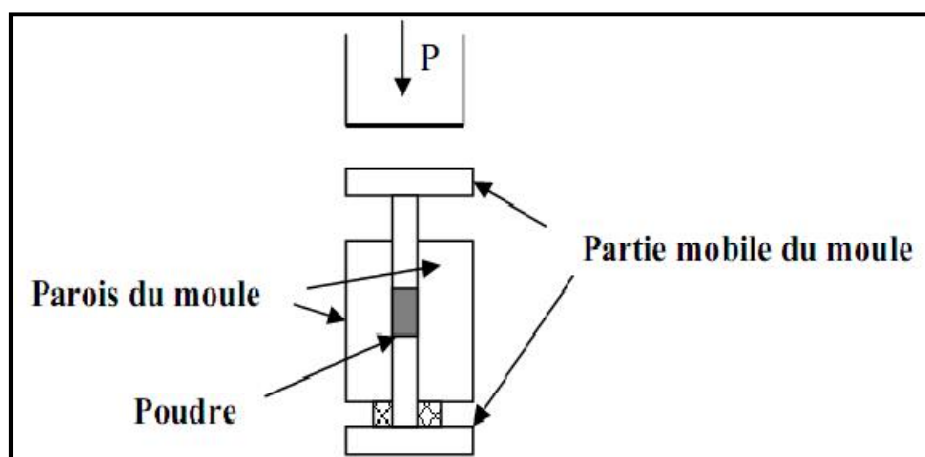


Figure II.3: Schéma du pressage axial [07].

La pièce obtenue est dite « pièce crue » par opposition à la pièce frittée qui a subi un cycle thermique à haute température. La pression appliquée est déterminée pour obtenir une densité en cru optimale. La valeur 1000 kg/cm<sup>2</sup> est la pression souvent retenue



de la poudre du poids de 1g. Plus la densité en cru est importante, plus la densité après frittage est importante. Cependant, si les pressions appliquées sont trop élevées, le démoulage risque de s'accompagner d'une relaxation de contraintes trop violente et des fissures peuvent apparaître.

Les frottements de la poudre contre les parois du moule se traduisent par un flux hétérogène. Ces problèmes peuvent être évités par l'application d'une pression progressive et des temps de pressage suffisamment longs pour permettre une bonne transmission des contraintes. On ajoute à la poudre pressée des gouttes d'eau bidistillée pour faciliter le compactage, pour avoir une bonne distribution des grains (augmenter la densité et la surface de contact des grains) et parfois pour faciliter le glissement des grains entre eux. Les échantillons prennent alors des formes d'une géométrie cylindrique: pastilles ou tores, ce qui permet de s'affranchir de l'étape d'usinage [07].

#### **II.4.Frittage :**

Ce traitement thermique a pour but de terminer la formation de la phase cristalline et de permettre la densification de la céramique. 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 [07].

Le phénomène de frittage conduit, grâce à des phénomènes de diffusion, à la consolidation et à la densification d'un compact granulaire sous l'effet d'un traitement thermique. Au cours de ce processus, les mécanismes engagés tendent à diminuer l'enthalpie libre du système. Cette diminution se traduit essentiellement par une réduction de l'énergie de surface (surface libre des particules puis surface des pores). De ce fait, le frittage résulte d'abord en la formation de zones de raccordement (appelées ponts ou cous) entre les particules, puis en la disparition progressive de la porosité résiduelle [20].

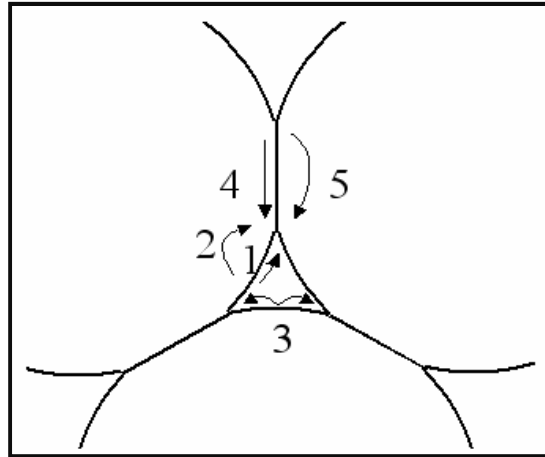
Le frittage représente la dernière et importante étape de l'élaboration de la céramique. Dans l'industrie, le but pratique du frittage est l'obtention, à la température la plus basse possible d'un matériau polycristallin ayant des dimensions géométriques et une microstructure contrôlées [08].

##### **II.4.1.Frittage en phase solide :**

Au cours de ce type de frittage, tous les constituants restent en phase solide. Trois stades se distinguent au cours d'un frittage dit en phase solide [20] :

- **Stade initial**

Ce stade correspond au développement rapide de ponts de matière entre particules en contact. Différents mécanismes, pouvant être modélisés à partir de particules tangentes, sphériques et de taille identique, permettent d'expliquer la formation des cous (Figure II.3). Ils font état d'un transport de matière de la surface des grains ou des joints de grains, vers les ponts. La diffusion de la matière peut se faire en surface, en volume, en phase vapeur ou encore aux joints de grains [20].



**Figure II.4:** différents mécanismes de frittage en phase solide [20].

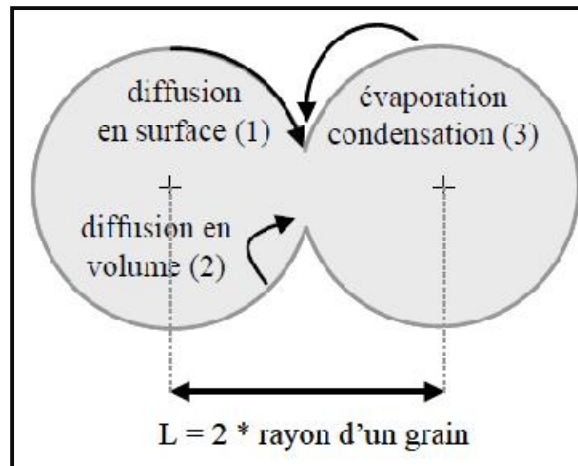
1. diffusion en surface à partir de la surface
2. diffusion en volume à partir de la surface
3. transport en phase vapeur depuis la surface
4. diffusion par les joints de grains depuis les joints de grains
5. diffusion en volume depuis les joints de grains.

Suivant la source de matière (surface des grains ou joint de grains), le processus de frittage induira ou non une densification du matériau.

- Dans le cas d'un transport de matière au départ de la surface des grains, le matériau se consolide sans se densifier. Aucun retrait n'est observé.

En effet, dans le cas d'un mécanisme de frittage faisant appel à une diffusion en surface (mécanisme 1) ou en volume (mécanisme 2), le transport de la matière s'effectue de la surface des particules vers le pont, sans que les centres des grains ne se rapprochent.

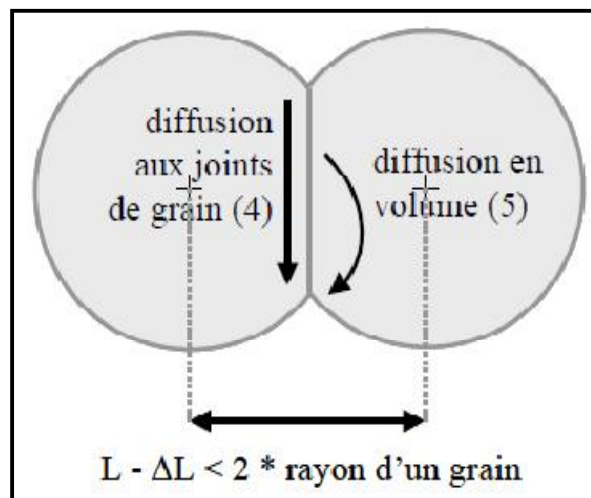
Il en est de même lorsque la matière s'évapore à la surface des grains pour se recondenser ensuite au niveau des ponts (mécanisme 3).



**Figure II.5:** Mécanismes de frittage 1,2 et 3 [20].

- Dans le cas d'une diffusion de matière au départ des joints de grains, la consolidation sera accompagnée d'une densification du matériau. Un retrait ( $\Delta L$ ) et une élimination progressive de la porosité pourront être observés.

En effet, dans le cas de mécanismes de frittage mettant en œuvre un transport de matière Des joints de grains vers le pont, par diffusion au sein même du joint (mécanisme 4) ou en volume (mécanisme 5), les centres des grain peuvent se rapprocher, conduisant ainsi à une densification du matériau [20].



**Figure II.6 :** Mécanismes de frittage 4 et 5 [20].

- **Stade intermédiaire**

La formation des ponts au cours du stade initial de frittage laisse entre les grains des cavités résiduelles. Les mécanismes non densifiants de diffusion superficielle ou d'évaporation condensation pourront entraîner une modification de la morphologie de ces porosités au cours du temps, mais ne conduiront pas à la diminution de leur volume. A contrario, les mécanismes densifiants de diffusion aux joints de grains ou en volume,

pourront faire évoluer cette porosité ouverte en porosité fermée au cours du stade intermédiaire, et l'élimine complètement lors du stade final de frittage. A l'issue du stade initial de frittage, les grains prennent la forme de polyèdres et la porosité évolue en canaux poreux le long des arêtes des grains [20].

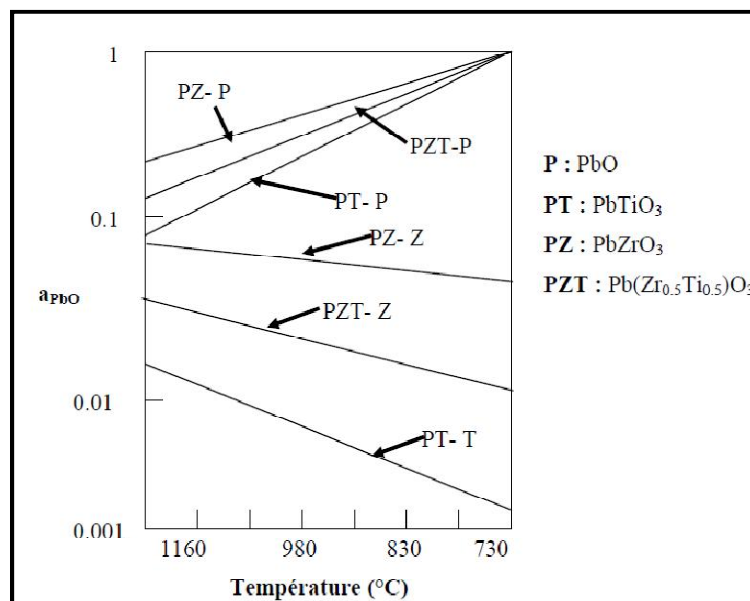
- **Stade final**

Au cours du dernier stade de frittage, les pores isolés, assimilables à des sphères, continuent de rétrécir jusqu'à disparaître plus ou moins complètement. Les processus de densification sont semblables à ceux se produisant lors du stade intermédiaire. En revanche, la microstructure peut évoluer avec des phénomènes plus ou moins marqués de croissance granulaire [20].

#### II.4.2.Évaporation de l'oxyde de plomb au cours de frittage :

Il est connu que l'ajout de petites quantités d'excès de PbO, PbTiO<sub>3</sub>, PbZrO<sub>3</sub> a pour effet l'augmentation de la densité des céramiques, et par conséquent l'amélioration des propriétés diélectrique du produit final.

Lors du frittage de la céramique PZT, le problème majeur est la volatilité de l'oxyde de Plomb PbO. Il doit être effectué 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 est établie en introduisant une pastille d'oxyde mixte (PbZrO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, PbO ou PZT) dont la masse dépend de la taille du brut. On préfère utiliser une poudre de PbZrO<sub>3</sub> car son activité du PbO est plus grande que celle du PbTiO<sub>3</sub> et du PZT.



**Figure II. 7 :** Évolution de l'activité du PbO en fonction de la température pour différents mélanges [07].

Les échantillons à fritter sont placés dans un creuset fermé par un couvercle en alumine. Une petite tranche de  $\text{PbZrO}_3$  est introduire à l'intérieur de creuset qui contient la poudre en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . On isole la tranche de  $\text{PbZrO}_3$  de la pastille à fritter pour éviter la diffusion des ions titane du PZT vers  $\text{PbZrO}_3$ . La poudre en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui entoure les échantillons à frités sert également un rôle tampon thermique pendant le refroidissement naturel du four. Après l'étape de frittage, nous avons pris uniquement les échantillons dont les pertes ou les gains en poids ne dépassent pas les 2%. La (Figure II.7) donne le dispositif de frittage constitué d'un creuset étanche en alumine permettant le maintien d'une atmosphère riche en  $\text{PbO}$  [07].

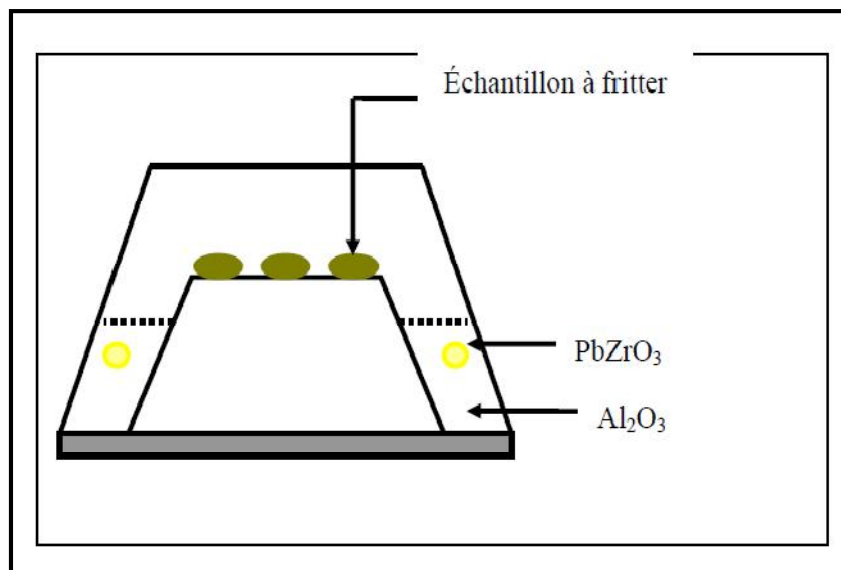


Figure II. 8 : Dispositif de frittage [07].

#### II.4.3. Conditions opératoires du frittage :

Pour obtenir des céramiques utilisables, il faut définir un profil de température : vitesse de la montée et de la descente en température, durée du palier. Le frittage des échantillons 'crus' est réalisé à l'air libre dans un four électrique suivant le cycle thermique de la (Figure II.8). La température du palier est  $12000^\circ\text{C}$  avec une montée en température de  $3\text{ C/min}$  et un refroidissement libre jusqu'à la température ambiante [15].

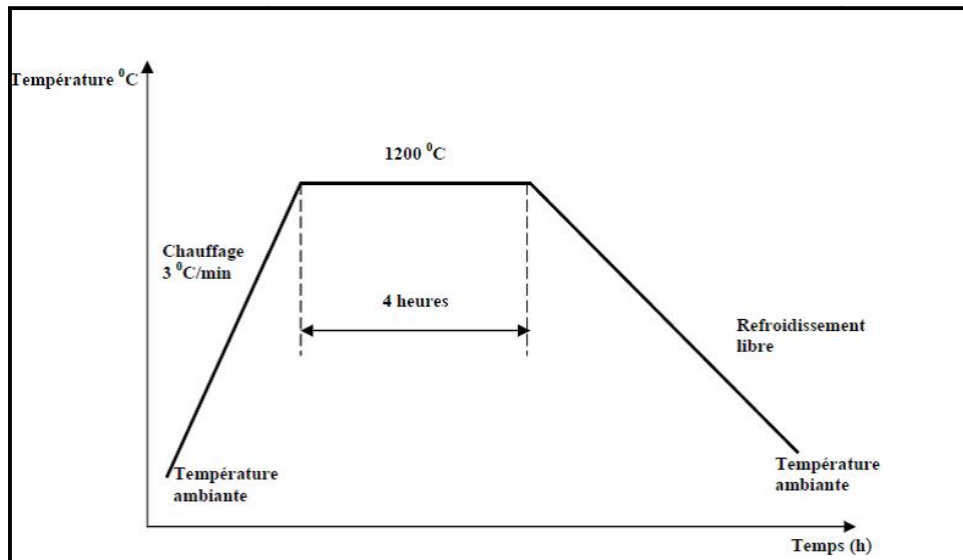


Figure II.9 : Cycle thermique de frittage [15].

#### II.4.4. Effet de la pression pendant le frittage :

Des études ont mis en évidence l'effet de l'application d'une grande pression en cours du frittage sur la diminution de la température de transformation de phase [YEN 2002, AHN 1999, LIAO 1998]. Liao [LIAO 1998] a montré que l'application d'une haute pression durant le frittage peut favoriser la vitesse de nucléation et diminuer la vitesse de grossissement des grains. Ainsi, par application d'une pression élevée, un compact avec une taille de grains finale plus fine est obtenu. Le même phénomène a été observé dans le système n-TiO<sub>2</sub> [LIAO 1997-a, LIAO 1997-b, LIAO 1995-a, LIAO 1995-b] [21].

#### II.5. Caractérisation morphologique de céramiques frittées :

##### II.5.1. Densité (d) :

Les propriétés physiques d'une céramique sont liées à sa densité. Cette dernière dépend fortement de la température de frittage, plus le matériau est dense plus ces propriétés sont meilleures. La densité des échantillons frittés est calculée à l'aide d'un palmer électronique, sa valeur théorique (PZT pur) est 8 g/cm<sup>3</sup> [03].

La densité est calculée par la relation :

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

Où :

m : Masse de l'échantillon (g).

Φ : Diamètre de l'échantillon (cm).

e : Épaisseur de l'échantillon (cm)

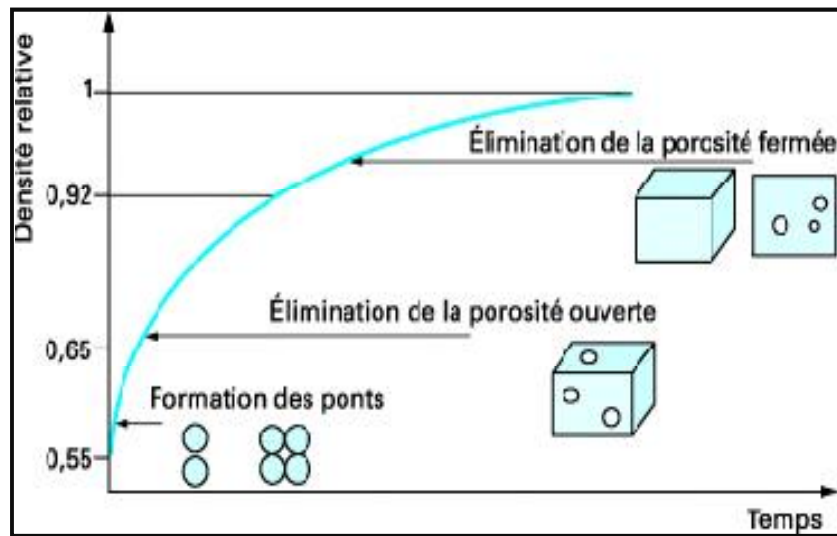


Figure II.10 : Évolution de la densité au cours du frittage [22].

### II.5.2. Porosité (p) :

L'intérêt de l'étude de la porosité en fonction de la température est multiple, le plus important est d'aboutir à des échantillons de céramiques encore moins poreux, parce que leurs propriétés mécaniques dépendent de leur porosité. Ce point constitue en effet un paramètre critique dans la technologie des céramiques de type PZT [03].

La porosité est exprimée par la relation :

$$p = 1 - \frac{d}{d_{théo}}$$

Où :

d : Densité calculée à l'aide d'un palmer électronique ( $g/cm^3$ ).

d théo : Densité théorique ( $g/cm^3$ ).

### II.5.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

C'est une technique basée sur la détection des électrons secondaires récoltés par bombardement de l'échantillon. Elle permet d'obtenir une image à haute résolution et à grande profondeur de champ. La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la forme et la taille des grains. Cette technique permet d'estimer la distribution granulométrique, la taille moyenne des grains après le frittage et d'évaluer qualitativement la présence de porosité [07].

#### II.5.3.1. Principe d'obtention des micrographes

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 de l'intensité du signal détecté, et sa position sur l'écran correspond à celle du point frappé par le faisceau d'électrons (Figure II.10) [04].



**Figure II.11** : Schéma d'un microscope électronique à balayage [04].

#### II.5.4. Analyse par DRX :

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre est une méthode commode pour identifier, différencier les diverses phases d'un mélange et déterminer leur domaine d'existence. La préparation des échantillons semble être un des paramètres essentiels à l'obtention des résultats reproductibles et de bonnes qualités, car les trois informations principales obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par l'échantillon [04]:

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



### II.5.4.1.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 fente (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'orientation possibles des plans réticulaires (hkl). Un détecteur mesure l'intensité de rayonnement (X) diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence ( $\theta$ ), l'angle mesuré 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  $I = f(2\theta)$  [04].

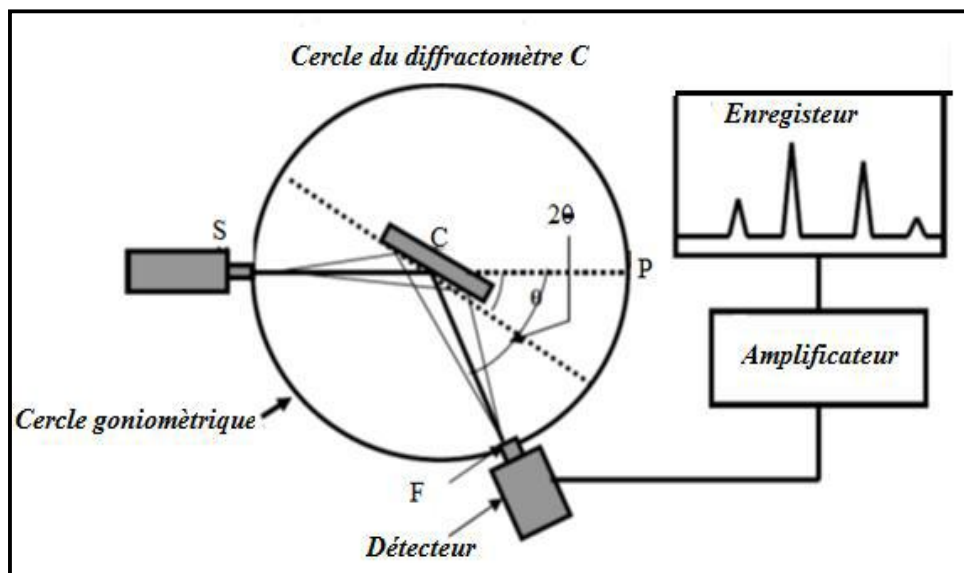


Figure II.12 : Schéma de DRX [04].

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des diffractogrammes où les spectres s'effectuent à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials 2000), faisant correspondre les distances interarticulaires ( $d$ ) aux angles ( $2\theta$ ) enregistrés.

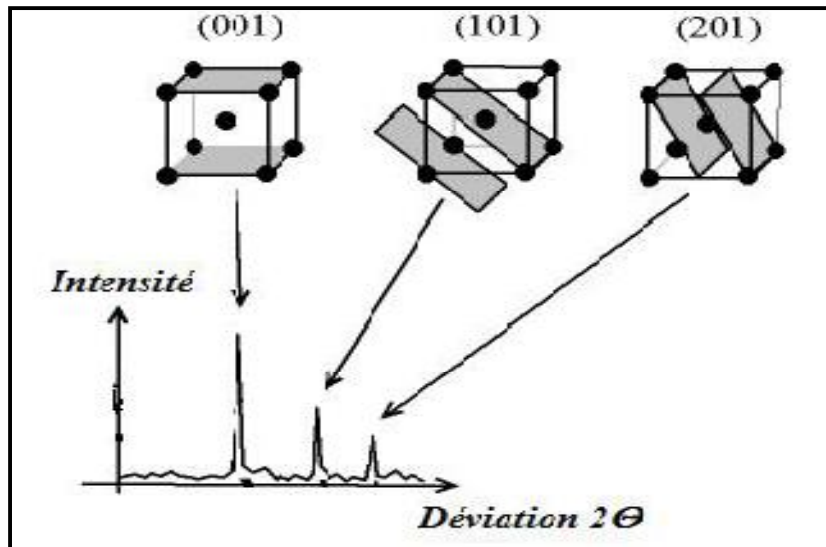


Figure II.13 : Exemple d'indexation [04].

La position de pics de diffraction permet l'identification de structure ou phase cristallines présentes dans l'échantillon analyse. Il faut noter que la poudre doit être finement broyée pour obtenir un diagramme exploitable [04].

*Troisième chapitre :*  
*Partie expérimentale et*  
*résultat et discussion*

---

### III. Étude expérimentale :

#### III.1.Introduction :

La synthèse des céramiques est passée par plusieurs étapes qui peuvent être rassemblées en quatre parties :

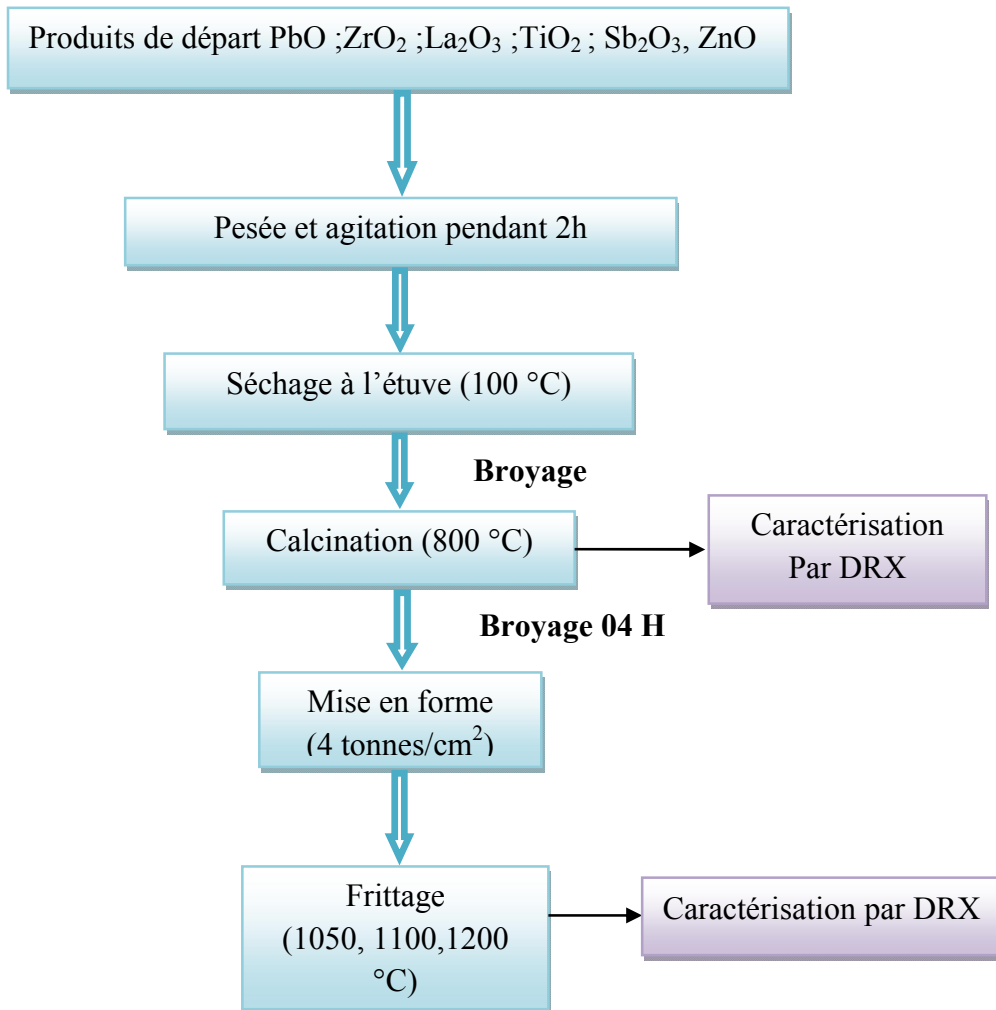
- Préparation des poudres
- Calcination
- Mise en forme
- Frittage

Ces étapes d'élaboration de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes cruciales dans le procédé de fabrication de la céramique [04].

#### III.2.Choix de la méthode de préparation des échantillons :

On distingue communément deux voies d'élaboration des poudres de PZT : la voie solide conventionnelle qui est utilisée industriellement et la voie liquide ou voie chimique (synthèse et caractérisation des poudres PZT) telle que le procédé sol gel la synthèse hydrothermale ou la co-précipitation.

Nous avons opté pour la méthode d'élaboration par voie solide dite méthode classique qui consiste à faire réagir à haute température un mélange pulvérulent d'oxydes. Les réactifs de départ sont l'oxyde de plomb (PbO), le dioxyde de zircon (ZrO<sub>2</sub>), l'oxyde de Lanthane (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), l'oxyde de Zinc (ZnO), l'oxyde d'antimoine (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>). Elle est facile à mettre en œuvre et peu coûteuse. Le procédé suivi pour élaborer les diverses compositions de cette étude est décrit par l'organigramme (Figure III.1) qui résume les différentes étapes [2].



**Figure III.1** : Principales étapes pour la synthèse de céramique PLZT

### III.3. Produit de départ :

Notre solution solide céramique piézoélectrique de type PLZT est préparé à partir de mélange des produits des oxydes de base et des dopants.

#### III.3.1. Oxydes de base :

**III.3.1.1 Oxyde de plomb** : C'est une poudre rouge au jaune qui se comporte chimiquement comme mélange de PbO et de PbO<sub>2</sub>. Sa température de fusion est d'environ 880°C (une transition de l'oxyde rouge au jaune aura lieu à 587°C). Il présente une structure quadratique [03].



**Figure III.2** : Monoxyde de plomb

**III.3.1.2.Oxyde de zirconium** : C'est une poudre 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  $c = 5,21 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 80,45^\circ$ . Présente un point de fusion à  $2677^\circ\text{C}$  et un point d'ébullition à  $3500^\circ\text{C}$  [03].



**Figure III.3** : Dioxyde de zirconium

**III.3.1.3.Oxyde de lanthane** : est  $\text{La}_2\text{O}_3$ , un composé inorganique contenant l'élément des terres rares lanthane et de l'oxygène. Il est utilisé pour développer des matériaux ferroélectriques, en tant que composant de matériaux optiques, et est une matière première pour certains catalyseurs [23].



**Figure III.4** : Oxyde de lanthane

**III.3.1.4.Dioxyde de titane** : C'est une poudre blanche au froid et jaune au chaud. Il présente un point de fusion à  $2000^\circ\text{C}$  et un point d'ébullition à  $3000^\circ\text{C}$ . Le rutile  $\text{TiO}_2$  est de structure quadratique et de paramètres  $a = 4.59 \text{ \AA}$  et  $c = 2.96 \text{ \AA}$  [03].



**Figure III.5 :** Dioxyde de titane

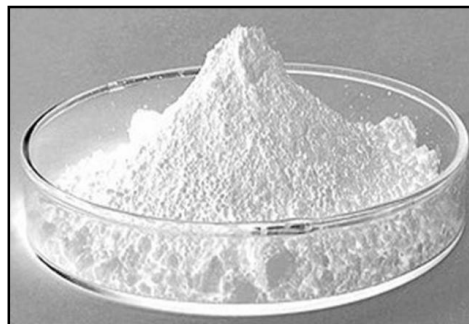
### III.3.2. Dopants :

**III.3.2.1. Trioxyde d'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) :** C'est une poudre blanche qui se transforme en  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  en présence d'atmosphère d'oxygène. Sa température de fusion est d'environ  $656^\circ\text{C}$  [03].



**Figure III.6 :** Trioxyde de d'antimoine

**III.3.2.2. Oxyde de zinc :** est un composé chimique de formule «  $\text{ZnO}$  ». Cet oxyde se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche communément appelée « zinc blanc » ou « blanc de zinc » non soluble dans l'eau. Ce solide est utilisé dans de nombreuses applications, telle que la fabrication de verres, de céramiques [24].



**Figure III.7 :** oxyde de zinc

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

Matières premières	Pureté (%)	Masse molaire (g/mole)
PbO	98	223.19
ZrO <sub>2</sub>	99	123.22
TiO <sub>2</sub>	99	83.996
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.8	309.82
ZnO	99.9	81.38
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.9	291.50

### III.3. Étapes d'élaboration de céramique PLZT :

#### III.3.1. Pesée et agitation :

À l'aide d'une balance à précision de quatre chiffres on a pesée des quantités des produits nécessaires pour faire la synthèse de la composé est mélangée à l'aide d'un agitateur en milieu alcoolique pendant 2 heures.

#### III.3.2. Séchage à l'étuve :

Après l'agitation on va sécher le mélange dans une étuve à une température 100 °C jusqu'à l'évaporation de l'alcool. Donc le produit obtenu après l'opération de séchage est sous forme d'une poudre.

**Figure III.8 :** Étuve

#### III.3.4. Broyage :

La poudre obtenue a été broyée à l'aide d'un mortier en verre pendant 30 min. Le broyage permet d'obtenir d'une poudre très fine ce qui favorise la cinétique de la réaction [02].



### III.3.5. Calcination :

La poudre obtenue subit ensuite un premier traitement thermique appelé calcination. Cette réaction chimique à l'état solide, parfois appelé chamottage, permet d'obtenir la phase recherchée. Elle peut avoir lieu sous différentes atmosphères. La chamotte nom donné au matériau après chamottage, est une poudre constituée de gros agglomérats plus ou moins soudés entre eux par un début de frittage [07]. La calcination a été effectuée dans un four de la marque « Heraeus » où on a placé la poudre dans un creuset d'alumine. La température de calcination est de 800 °C



**Figure III.9 :** Four pour faire le traitement thermique (calcination) .

### III.3.6. broyage de la chamotte:

Après le traitement thermique, la chamotte est rebroyée afin de réduire la taille des agglomérats et pour homogénéiser la poudre et augmenter sa réactivité. La chamotte est broyée à sec dans un mortier en verre. La taille des particules diminue avec la durée de broyage pour atteindre une taille de l'ordre de nanomètres [19].

### III.3.7. Mise en forme (compactage) :

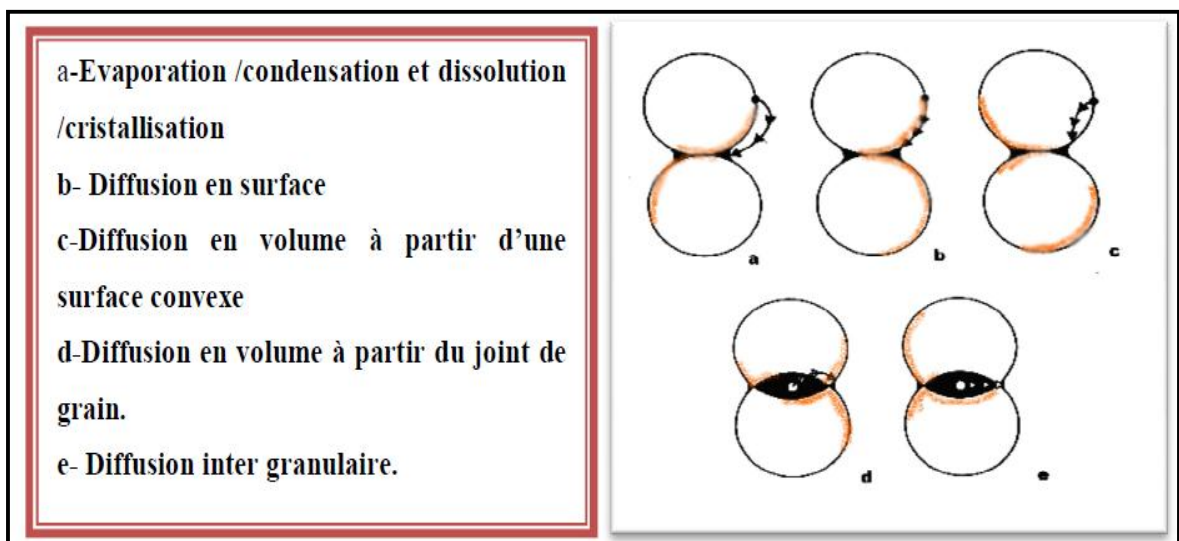
La poudre est comprimée en utilisant une presse hydrostatique de la marque « Specac » comme il est montré dans la (Figure III.10) où la pression utilisée est de 4 tonnes. Le produit issu de la compression est appelé (pièce à vert) ou (cru). La compression permet de mettre en contact les particules de 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 le frittage [04].



**Figure III.10:** Presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles

### III.3.8. Frittage :

Il faut noter que le frittage est l'ultime étape du cycle de préparation d'un matériau céramique de base PZT. 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 de l'énergie libre de surface d'un solide et fait intervenir plusieurs mécanismes de transfert de matière comme le montre la (Figure III. 11) [02].



**Figure III.11 :** Mécanismes de transfert de matières [02].

Les échantillons à fritter sont placés sur un petit creuset en alumine, en évitant le contact entre les pastilles frittés [04].

### III.3.8. Caractérisation structurale par DRX :

La diffraction des rayons X est considérée comme la technique la plus utilisée pour résoudre les structures cristallines grâce à sa grande sensibilité aux changements affectant la maille élémentaire de cristaux ou de matériaux polycristallins.

La technique de diffraction des RX est employée pour identifier les différentes phases formées et déterminer leurs structures cristallines sur des poudres et des céramiques frittées (pour différentes compositions).

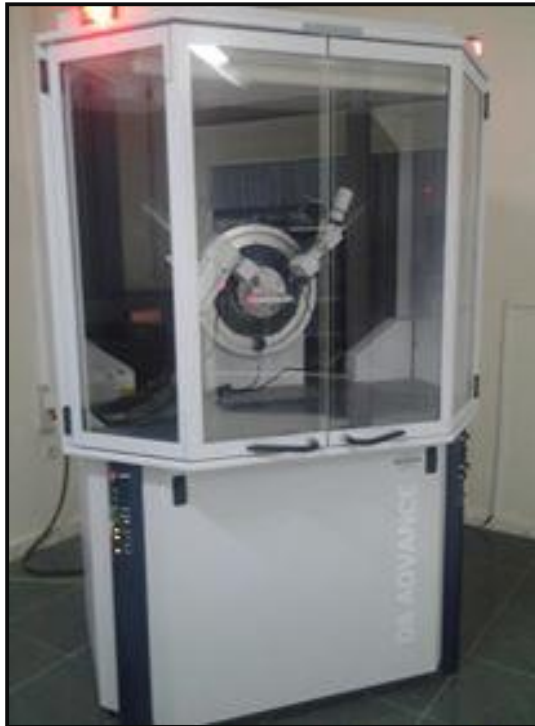
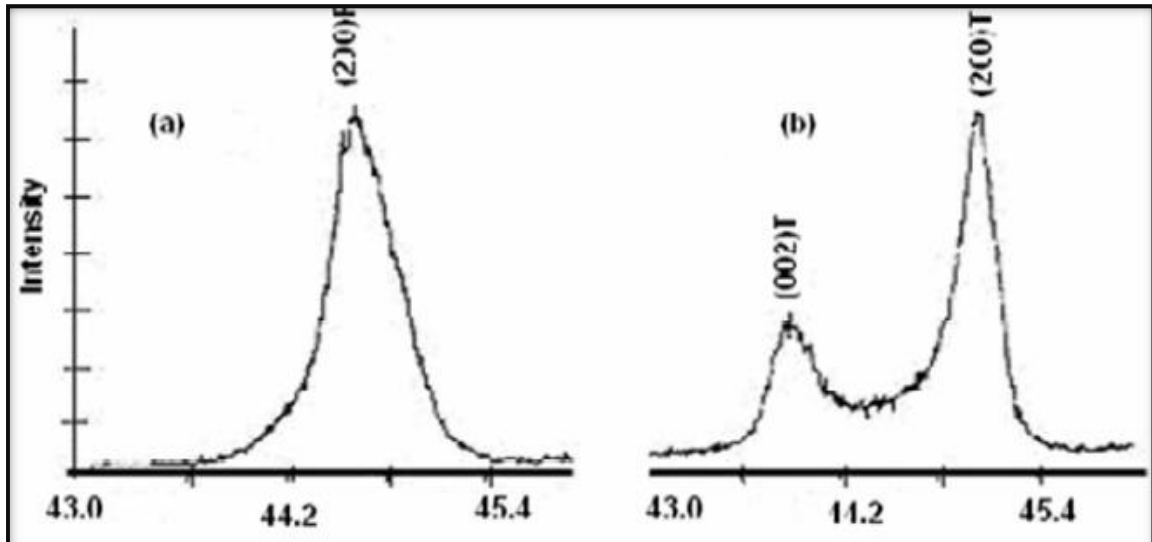


Figure III.12 : Schéma de DRX.

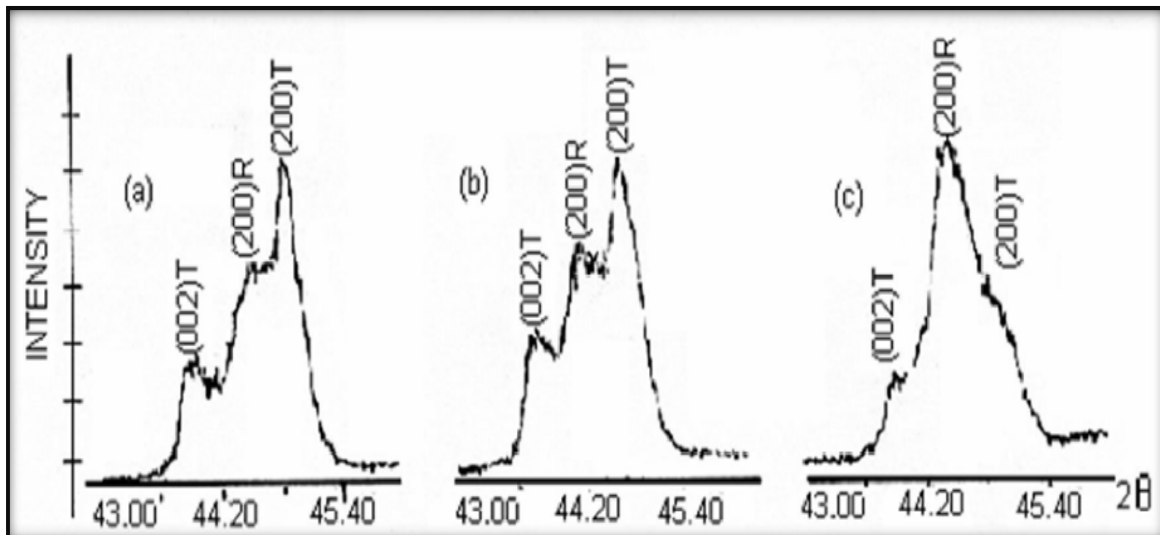
### III.3.9. Spectres typiques de DRX :

La figure III.13 montre les spectres DRX 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.13.a), alors que dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002) (Figure III.13.b) [02].



**Figure III.13 :** Spectres typiques de DRX des phases: a) Rhomboédrique (R) ;b) Tétragonale (T) [02].

La zone de la coexistence des deux phases (T+R) est caractérisée par des spectres qui résultent d'une superposition des spectres de deux phases. Les différentes allures qui caractérisent la frontière morphotropique de phase peuvent être représentées par 3 types de diagramme de diffraction selon la (Figure III.14) [02].

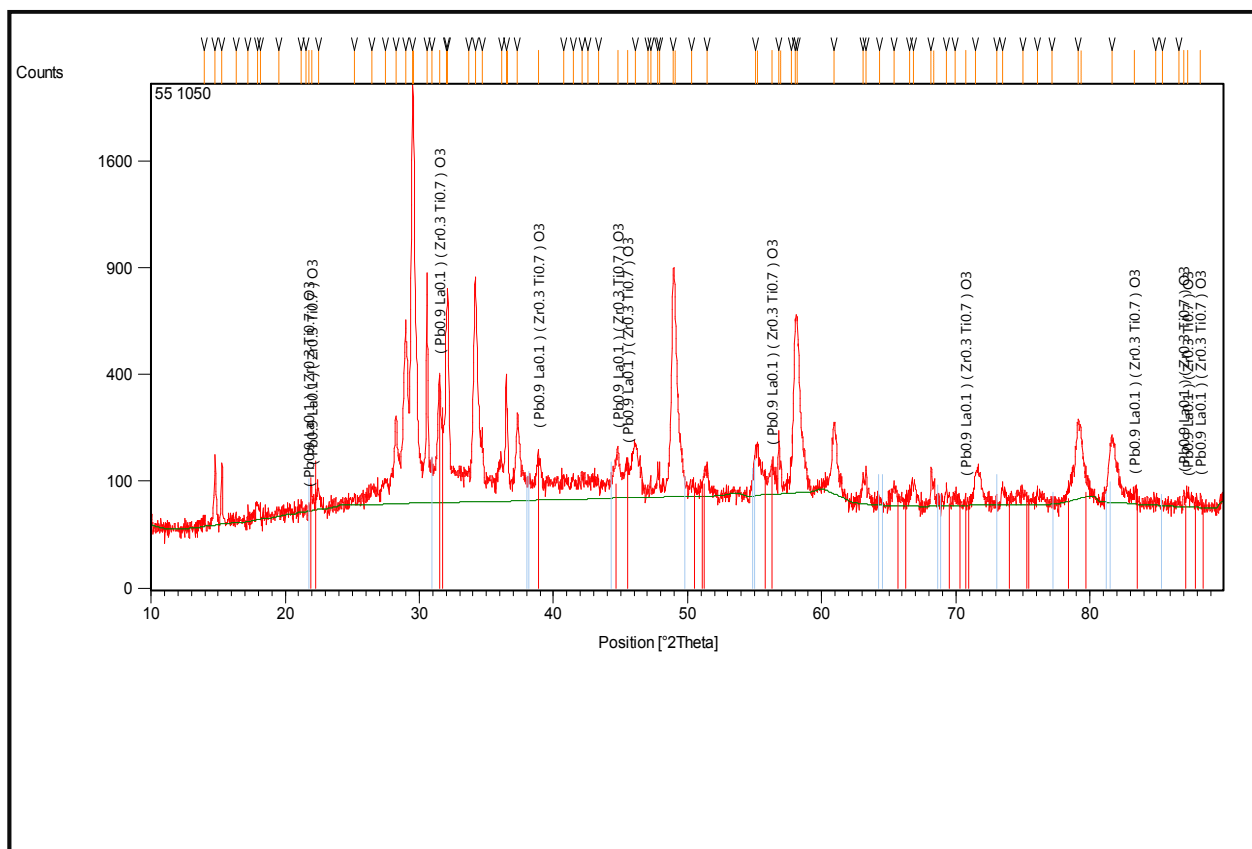


**Figure III.14:** Spectres typiques de DRX des phases Tétragonale +Rhombohédrique (T+R) [02].

### III.4. Résultats et discussion :

#### ➤ Échantillon fritté à 1050°C :

La figure III.15 montre le diffractogramme des rayons X de notre échantillon après le frittage à 1050°C. Le diffractogramme montre clairement la présence d'une microstructure monophasée  $(\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ . La phase tétragonale est identifiés par l'analyse des pics qui est situé à l' angle de diffraction  $2\theta$  entre  $43^\circ$  et  $47^\circ$  suivant le plan (hkl) (002) tétragonale conformément à la fiche JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards). On note aussi que le pic le plus diffracté est situé à  $2\theta = 29^\circ$ .



**Figure III.15 :** diffractogramme des rayons X de PLZT préparé à la température 1050°C

**Tableau III.2 :** Identification des pics de diffractogramme de l'échantillon PLZT fritté à 1050°C

$2\theta$ (°)	Intensité des pics (u.a.)	Produit
21.9	100	$(\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$
22.1	150	
31.4	400	
38.9	150	
44.5	150	
45.5	160	
56.2	155	
71	80	
83.4	85	
87.1	70	
87.2	72	
88.5	75	

**Tableau III.3 :** Paramètres cristallins de l'échantillon préparé de type PLZT à la température de frittage 1050°C selon la fiche JPCD

Température (°C)	Paramètres de mailles selon la fiche JCPDS						Type de phase
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Alfa (°)	Béta (°)	Gamma (°)	Tétragonal
1050	3.9826	3.9826	4.0521	90	90	90	

**Tableau III.4 :** Paramètres cristallins corrigé de l'échantillon préparé de type PLZT à la température de frittage 1050 °C

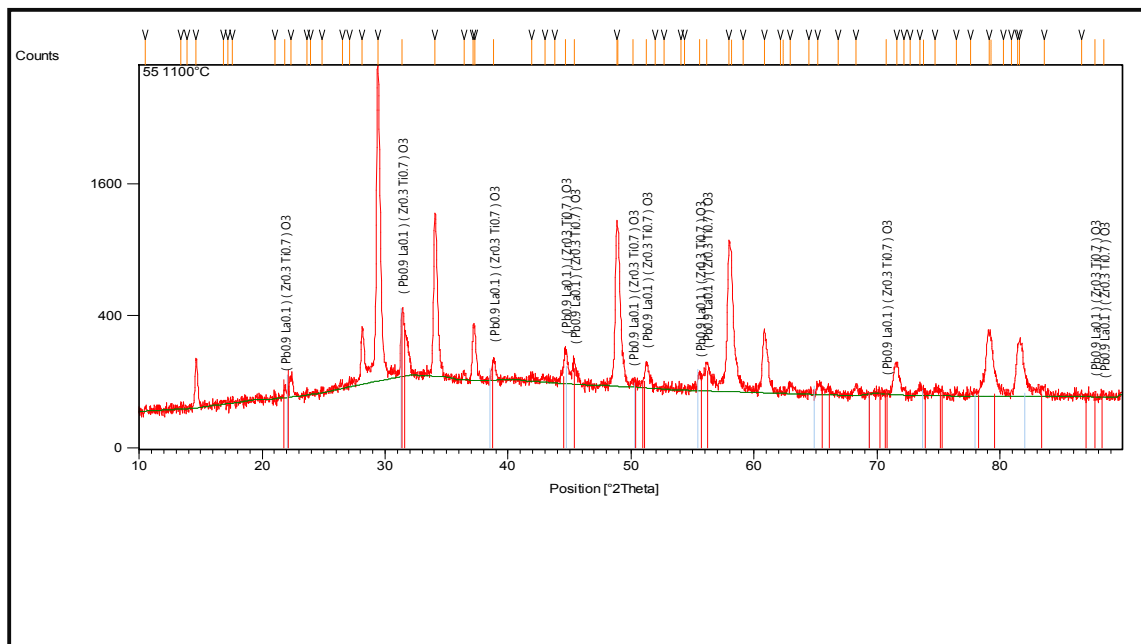
Température (°C)	Paramètres de mailles corrigés			Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Volume de la maille (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	Z	Numéro de groupe d'espace:	Groupe d'espace :
	a (Å)	b (Å)	c (Å)					
1050	3.9467	3.9467	4.0448	7.99	63	1	123	P4/mmm

**Tableau III.5** : Identification des phases présentant dans l'échantillon préparé à la température de frittage 1050 selon les spectres typique

Intervalle 2θ	Intensité de pic	Phase
21-22	100	T
43-45	150	T
52-54	155	T

➤ **Échantillon fritté à 1100 °C :**

La figure III.16 présente le diffractogramme des rayons X de PLZT à la température de frittage à 1100 °C .Le diffractogramme montre la présence d'une microstructure monophasée  $(Pb_{0.9}La_{0.1}) e(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$  de type de phase tétragonal qui est identifiée l'analyse des pics qui est situé à l' angle de diffraction 2θ entre 43 ° et 47 ° suivant le plan (hkl) ( 002) tétragonal conformément à la fiche JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards). Plus la formation de la phase monophasique (tétragonal) on note aussi qu'il ya une augmentation de l'intensité des pics de ce diffractogramme ce qui permet de dire que cette température 1100 °C favorise la réaction de formation de PLZT.



**Figure III.16** : diffractogramme des rayons X de PLZT préparé à la température 1100°C

**Tableau III.6:** Identification des pics de diffractogramme de l'échantillon PLZT fritté à 1100°C

2 $\theta$	Intensité des pics	Produits
22	200	(Pb <sub>0.9</sub> La <sub>0.1</sub> )(Zr <sub>0.3</sub> Ti <sub>0.7</sub> )O <sub>3</sub>
31.1	400	
38.8	300	
44.2	350	
45.2	330	
50.1	190	
51.1	310	
55.5	270	
56.2	310	
71	200	
87.8	210	
88.3	200	

**Tableau III.7 :** Paramètres cristallins de l'échantillon préparé type de PLZT à la température de frittage 1100 selon la fiche JPCD

Température (°C)	Paramètres de mailles selon la fiche JCPDS						Type de phase
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Alfa (°)	Béta (°)	Gamma (°)	
1100	3.9826	3.9826	4.0521	90	90	90	T

**Tableau III.8 :** Paramètres cristallins corrigé de l'échantillon préparé de type PLZT à la température de frittage 1100 °C

Température (°C)	Paramètres de mailles corrigés			Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Volume de la maille (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	Z	Numéro de groupe d'espace:	Groupe d'espace
	a (Å)	b (Å)	c (Å)					
1100	3.9895	3.9895	4.0589	7.99	64.60	1	123	P4/mmm

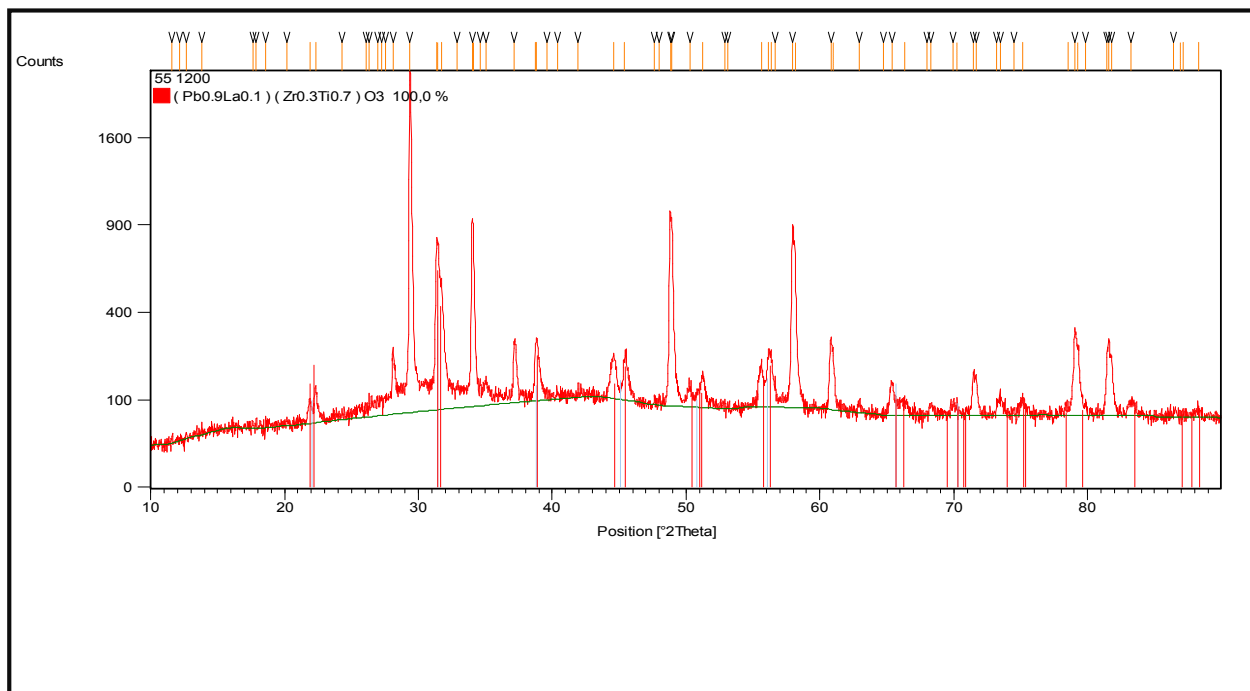


**Tableau III.9** : Identification des phases présentant dans l'échantillon préparé à la température de frittage 1100°C selon les spectres typique

Intervalle 2θ	Intensité de pic	Phase
21-22	200	Tétragonal
43-45	350	Tétragonal
54-57	310	Tétragonal

➤ **Échantillon fritté à 1200°C :**

La figure III.17 montre la diffractogramme des rayons X de l'échantillon PLZT fritté à la température de 1200. D'après ce diffractogramme on note la présence toujours une microstructure monophasique qui est  $(\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$  on trouve aussi qu'il ya une orientation préférentielle suivant le plan (002) situé à  $2\theta=29.5$ . Les analyses de diffractogramme par logiciel X'pert Highscore (ou Xpoder) et la fiche JCPDS montre que avec la température de frittage 1200°C la réaction de formation de PLZT est complète où donne 100%  $(\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ .



**Figure III.17** : diffractogramme des rayons X de PLZT préparé à la température 1200°C

**Tableau III.10:** Identification des phases apparaissent dans l'échantillon préparé (PLZT) à la température de frittage 1100 °C

2 $\theta$	Intensité des pics	Produits
22	200	(Pb <sub>0.9</sub> La <sub>0.1</sub> ) (Zr <sub>0.3</sub> Ti <sub>0.7</sub> ) O <sub>3</sub>
45	300	
51	150	
56	380	

**Tableau III.11 :** Paramètres cristallins de l'échantillon préparé type de PLZT à la température de frittage 1200 selon la fiche JPCD

Température (°C)	Paramètres de mailles selon la fiche JCPDS						Type de phase
	a (Å°)	b (Å°)	c (Å°)	Alfa (°)	Béta (°)	Gamma (°)	Tétragonal
1200	3.9826	3.9826	4.0521	90	90	90	

**Tableau III.12 :** Paramètres cristallins corrigé de l'échantillon préparé de type PLZT à la température de frittage 1200 °C

Température (°C)	Paramètres de mailles corrigés			Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Volume de la maille (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	Z	Numéro de groupe d'espace:	Groupe d'espace :
	a (Å°)	b (Å°)	c (Å°)					
1200	3.9879	3.9879	4.0652	7.99	64.65	1	123	P4/mmm

**Tableau II.13 :** Identification des phases présentant dans l'échantillon préparé à la température de frittage 1200°C selon les spectres typique

Intervalle 2 $\theta$	Intensité de pic	Phase
21-22	200	Tétragonal
43-45	300	Tétragonal
52-57	380	Tétragonal

- **Comparaison :**

**Tableau III.14 :** L'effet la température de frittage sur les paramètres de maille

Température	Paramètres de maille corrigés		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)
1050°C	3.9467	3.9467	4.0448
1100°C	3.9895	3.9895	4.0589
1200°C	3.9879	3.9879	4.0652

On a comparé les paramètres cristallins des échantillons frittés à des différentes températures selon le tableau III.14. On constate que l'augmentation des températures de frittage provoque un changement léger dans les paramètres de la maille de notre produit qui peut être due à la substitution d'un atome a un rayon atomique faible par un atome de rayon atomique plus grand.

Lorsque on fait une comparaison entre les trois diffractogramme on note que l'augmentation de la température de frittage fait un décalage vers les grands  $2\theta$  qui montre qu'il ya une substitution dans les maille.

**Tableau III.15 :** Paramètre de maille c où  $c_T = c/a$ 

Température de frittage	1050°C	1100°C	1200°C
Phase	T	T	T
Paramètre de maille $c_T$	1.0248	1.0173	1.0193

La figure III.18 montre que «  $c_T$  » est diminué à la température 1100 °C qui signifie que la phase tétragonale est approche à la phase cubique où le paramètre c est approche à le paramètre a.

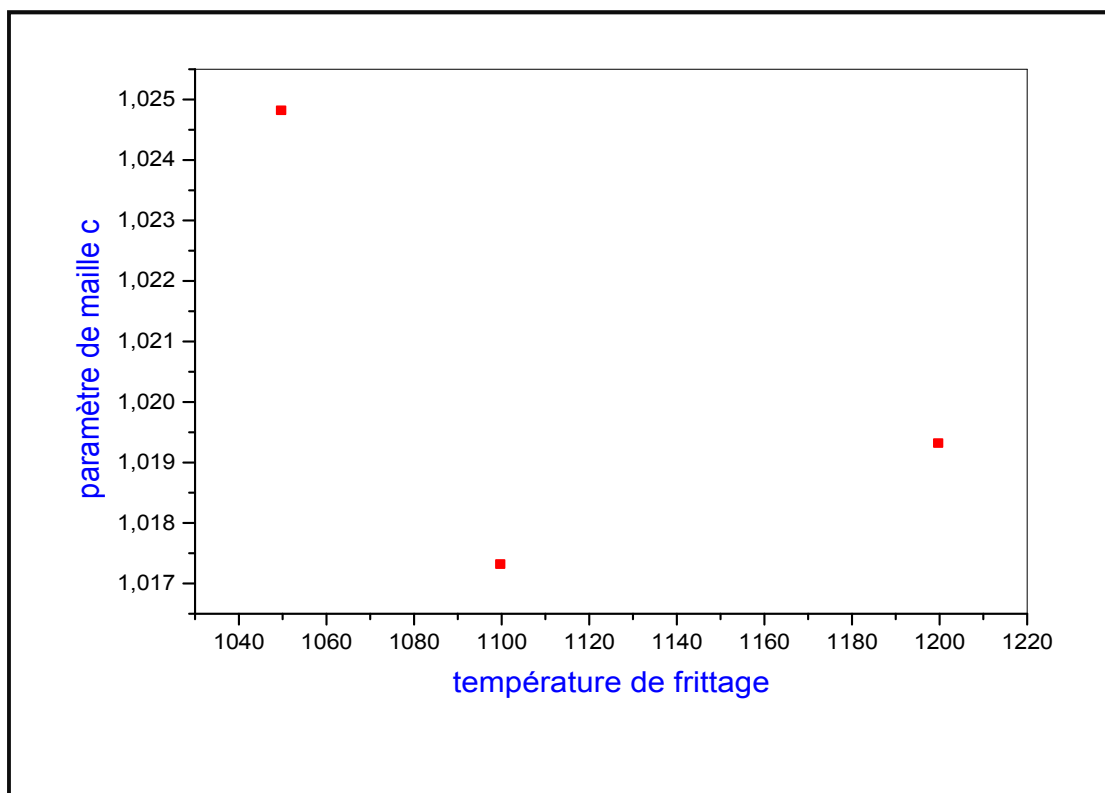


Figure III.18 : Paramètre de maille «  $c_T$  » en fonction de température de frittage.

# *Conclusion générale*



## *Conclusion générale*

Dans ce mémoire on a intéressé de synthèse un matériau intelligent de type céramique fonctionnel à base de PZT. Et on a étudié l'influence de la température de frittage, sur les propriétés structurale.

Notre travail expérimental comporte donc deux parties :

**La première partie** est la préparation des échantillons par voie solide qui consiste à faire réagir à haute température un mélange pulvérulent d'oxydes. Puis l'étape de frittage à des différentes températures (1050, 1100, 1200 °C).

Les produits de départ sont l'oxyde de plomb (PbO), le dioxyde de zircon (ZrO<sub>2</sub>), l'oxyde de Lanthane (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), l'oxyde de Zinc (ZnO), l'oxyde d'antimoine (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et dioxyde de titane

(TiO<sub>2</sub>).

**La deuxième partie** : la caractérisation structurale par la diffraction des rayons X de nos échantillons.

Pour des différentes températures de frittage on peut conclure que l'augmentation de la température de frittage fait un déplacement vers les grands  $2\theta$  qui signifie une substitution. Et on peut dire aussi l'augmentation de la température du frittage favorise beaucoup plus la cinétique de formation de PLZT et influe sur les caractéristiques structurales des produits obtenus.

## Références

- [1] : J. Rosnay, « les matériaux intelligents », 278<sup>ème</sup> conférence de l'Université de tous les savoirs (CNAM), France (2000).
- [2] : A. Sakri «Étude 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, Biskra , Algérie (2015).
- [3] : A. Meklid, « Étude de la transition de phase de la solution solide de céramiques piézoélectrique dans le système ternaire  $:(0.80-x)\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3_{0.20}\text{PbZrO}_3$  », mémoire de magistère, Université de Kasdi Merbah, Ouargla, Algérie (2011).
- [4] : H. Menasra, « Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans les 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 , Biskra Algérie (2015).
- [05] :S. Chetouh, « caractérisation mécanique des matériaux intelligents de type magnétostrictifs et leur application », mémoire de magistère, Université Mentouri, Constantine, Algérie (2010).
- [06] :A. Khariief, « Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_z\text{Ca}_x [(\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y})_{0.75} (\text{Sb})_{0.25}]\text{O}_3$  », mémoire de magistère, Université Mentouri , Constantine , Algérie (2012).
- [07] : F. Kahoul « Élaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP) »,thèse de doctorat, Université Mohamed khider, Biskra, Algérie, (2013).
- [08] : M. Abba « Synthèse, caractérisation et étudeDes propriétésPiézo-électriques des céramiques de type PZT: $\text{Pb}_{1-y} \text{La}_y [\text{Zr}_x\text{Ti}_z (\text{Mo}_{1/3} \text{In}_{2/3} )_{1-(x+z)} ]_{1-y/4} \text{O}_3$  », thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra , Algérie(2013).
- [09] :J. M. Haussonne, « Céramique pour l'électronique et l'électrotechnique », Lausanne, presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Suisse
- [10] : I. El Harrad, « Contribution a l'étude structurale et spectroscopique de céramique pérovskites PLZT :  $(\text{Pb}_{1-3x/2}\text{La}_{x/2})(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3(X=0.01 \text{ à } 0.08)$  et PZTN :  $\text{Pb}_{0.99}[(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{0.97}\text{Nb}_{0.025}]\text{O}_3$  et étude leurs transition de phase », thèse de doctorat, Université de Metz et Supélec, France, 1994.

- [11] :J. M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen, J. Barton, « Céramiques et verres », Lausanne, presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Suisse
- [12] : G. H. Haertling, « Ferroelectric Ceramics: History and Technology », J. Am. Ceram. Soc., **82** [4] (1999).
- [13] :L. Hamzioui « Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans lesystème ternaire:  $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5},Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$  effet du dopage », thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra,Algérie(2013)
- [14] : E. Boucher , « Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non- linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique », thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, France (2002).
- [15] :H. Lidjici, « Étude, élaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques », thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine, Algérie (2011).
- [16] :M. Domenjoud, « Caractérisation des propriétés électroacoustiques de structures piézoélectriques soumises à une contrainte statique de typeélectrique ou mécanique », thèse de doctorat, Université François Rabelais, Tours, France (2012).
- [17] : J.P. Huignrd, « Présentation à l'effet électrooptique », [en ligne], Article disponible sur le site [EDP Sciences et disponible sur le site <http://sfo.edpsciences.org>]ou [<http://dx.doi.org/10.1051/sfo/1990008>]. 22/12/2014. 00 :16.
- [18] :[en ligne] disponible sur le site : [strasbourg.udppc.asso.fr/.../olympiades%20piezoelectricite\\_mexico.pdf](http://strasbourg.udppc.asso.fr/.../olympiades%20piezoelectricite_mexico.pdf). 07/11/2014. 22 :46.
- [19] : F. Z. Fadil, « Synthèse et Caractérisation desMatériaux PT : Mg et LN : Mg/Ho envue de Fabrication de Fibres Cristallines », thèse de doctorat, Université de Lorraine, France (2012).
- [20] :A.C. Bravo, « Elaboration de céramiques transparentesde Yb:Sc2O3 pour applications laser », thèse de doctorat, Université de Limoges, France (2008).
- [21] : M. Azar, « Mise en forme et frittage des poudres de céramique nanostructurées : Cas d'une alumine de transition », thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France (2009).
- [22] : N. Roussel, «Optimisation du dopage d'alumines nanométriques et frittage par SPS. Application aux céramiques transparentes », thèse de doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse, France (2013)
- [23] : [en ligne] disponible sur le site [http://en.wikipedia.org/wiki/Lanthanum\\_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Lanthanum_oxide).
- [24] : [en ligne] disponible sur le site [http://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde\\_de\\_zinc](http://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_de_zinc).