



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

# MÉMOIRE DE MASTER

Sciences de la Matière

Chimie des matériaux

---

Présenté et soutenu par :

**HAZMANI SARA  
HANA BOURENNANE**

## **Etude morphologique et structural d'une céramique technique en fonction du taux de dopage.**

---

Jury :

Mme	Ouassaf Moubareka	MCA	Université Mohamed Khider de Biskra	Président
Mr	Abdelhek MEKLID	MCA	Université Mohamed Khider de Biskra	Rapporteur
Mme	Djouama Hanane	MCB	Université Mohamed Khider de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2020/2021

# Remerciements

Avant d'entamer ce mémoire je tiens à remercier avant tout Allah tout puissant qui m'a donné le courage et la patience durant toutes les années d'études et m'avoir donné la force et la foi d'arriver à ce moment-là.

Je tiens d'abord à remercier « *ABDELSEK MELLO* », qui m'a honorée par son encadrement, pour sa direction, ses conseils, et aussi mes sincères remerciements aux membres jury. Et tous mes enseignants du département Sciences de la Matière durant mes années des études.

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

En fin j'adresse mes remerciements à ma famille et tous mes amis

# DEDICACE

A ma Chère Mère **ALIMA**

A mon Père **HAMID**

Dont le mérite, les sacrifices et les qualités humaines

M'ont permis de vivre ce jour.

A mes Frères Mondher, Mouslim,

Ahmed,Safi et Souhail.

A mon adorable sœur **ILHAM** qui m'a toujours aide

Etencouragé.

A ma grande famille chacun par son nom.

A toutes mes amies (kaouthar ,Amina ,Salsabil ,Fatima ,Khadidja ,Faten ,louiza ,... )

# DEDICACE

A mon Père **MOHAMED SALAH**

A ma Chère Mère **MEKLID HANANE**

Dont le mérite, les sacrifices et les qualités humaines

M'ont permis de vivre ce jour.

A mes Frères **ILYES, WASSIM.**

Et mes sœurs **IBTISSEM, INES.**

A mes adorable amies **FATEN, IMANE** qui m'a toujours aidé

Et encouragé.

A ma grande famille chacun par son nom

Et surtout mon oncle **ABD ELWAHAB.**

A toutes mes amies (kaouthar ,Amina ,Salsabil ,Fatima ,Khadidja ,louiza... )

## **Sommaire**

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

### **Chapitre 1 : Généralités sur les céramiques PZT**

I.1. Introduction .....	4
I.2. Matériaux céramiques .....	4
I.2.1. Définition .....	4
I.3. Les différents types de céramiques .....	5
I.3.1. Les céramiques traditionnelles .....	5
I.3.2. Les céramiques techniques .....	5
I.3.3. Les céramiques naturelles .....	5
I.4. Propriétés des céramiques .....	6
I.4.1. Propriétés Générales .....	6
I.4.1.1. Liaisons chimiques .....	6
I.4.1.2. La microstructure .....	7
I.4.2. Propriétés physiques des céramiques .....	7
I.4.2.1. La diélectricité .....	7
I.4.2.2. Propriétés diélectriques .....	8
I.4.2.3. La pyroélectricité .....	8
I.4.2.4. La piézoélectricité .....	8
I.4.2.4.1. Symétrie et piézoélectricité .....	10
I.4.2.5. Ferroélectriques .....	11
I.5. Les céramiques de structure pérovskites $ABX_3$ .....	12
I.5.1. Introduction .....	12
I.5.2. Description de la structure pérovskite $ABO_3$ (PZT) .....	12
I.5.2.1. Les pérovskites simples .....	15
I.5.2.2. Les pérovskites complexes .....	15

## Sommaire

I.5.3. Conditions de stabilité de la structure pérovskite .....	15
I.5.3.1. Condition d'électronneutralité .....	15
I.5.3.2. Condition stœchiométrique .....	16
I.5.3.3. Condition géométrique .....	16
I.6. La classification des céramiques piézoélectriques .....	16
I.6.1. Titanate de Baryum BaTiO <sub>3</sub> .....	16
I.6.2. Titanate de Plomb PbTiO <sub>3</sub> .....	17
I.6.3. Zirconate de Plomb PbZrO <sub>3</sub> .....	17
I.6.4. Zirconate – Titanate de Plomb PZT .....	18
I.7. Diagramme des phases de la solution solide PZT .....	18
I.8. Réaction chimique de formation PZT .....	20
I.9. Effet de dopage sur les propriétés piézoélectriques .....	21
I.9.1. Dopants isovalents .....	22
I.9.2. Dopants accepteurs .....	22
I.9.3. Dopants donneurs .....	22
I.10. Applications des céramiques piézoélectriques .....	22
Bibliographies .....	24

## Chapitre 2 : Techniques expérimentales

II.1. Introduction .....	28
II.2. Méthodes de préparation des oxydes mixtes .....	28
II.2.1. La méthode céramique .....	28
II.3. Procédure expérimentale .....	30
II.3.1. Produits de départ .....	30
II.3.1.1. Les produits de base .....	30
II.3.1.2. Les dopants .....	32
II.3.2 Mode de préparation des échantillons .....	35
II.3.2.1. Pesée et agitation .....	37
II.3.2.2. Etuvage .....	37
II.3.2.3. Broyage .....	38
II.3.2.4. Calcination .....	38

## Sommaire

II.3.2.5. Rebroyage .....	39
II.3.2.6. La mise en forme .....	40
II.3.2.7. Frittage .....	41
II.4. Techniques de caractérisation structurales des poudres calcinées et céramiques frittées .....	42
II.4.1. La densité (d) .....	42
II.4.2. Porosité (P) .....	43
II.4.3. Technique de diffraction des rayons X sur poudres .....	44
II.4.4. Spectroscopie infrarouge (IR) .....	46
II.4.5. Microscopie électronique à balayage .....	47
Bibliographies .....	51

## Chapitre 3 : Etude structurale et morphologique de la solution solide PSZT-FZS

III.1. Introduction .....	52
III.2. Synthèse .....	52
III.3. Etude des critères de stabilité de la structure pérovskite .....	53
III.3. 1. Condition d'électroneutralité .....	53
III.3. 2. Condition Stœchiométrique .....	54
III.3. 3. Condition géométrique .....	54
III.4. Résultats et discussion .....	56
III.4.1. Etude morphologique des céramiques PSZT-FZS .....	56
III.4.1.1. La densité .....	56
III.4.1.2. La porosité .....	58
III.4.1.3 Microstructure .....	60
III.4.2. Caractérisation structurale des céramiques PSZT-FZS .....	62
III.4.2.1. Analyse par diffraction des rayons X .....	62
III.4.3. Analyse des phases par spectrométrie infrarouge (IR) .....	71
Bibliographies .....	74
Conclusion générale .....	76

**Liste des Figures**

<b>Figure I.1</b>	Classement des céramiques en science des matériaux .....	4
<b>Figure I.2</b>	Céramique traditionnelle .....	5
<b>Figure I.3</b>	Lustration des différents types de liaisons, ainsi la zone des liaisons concernant les céramiques et les verres .....	6
<b>Figure I.4</b>	Microstructure typique d'une surface céramique.....	7
<b>Figure I.5</b>	Effet piézoélectrique directe .....	9
<b>Figure I.6</b>	Effet piézoélectrique inverse.....	9
<b>Figure I.7</b>	Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectrique.....	10
<b>Figure I.8</b>	Organisation des 32 classes cristallines.....	11
<b>Figure I.9</b>	Réorientation des domaines par application d'un champ électrique...	12
<b>Figure I.10</b>	Quelques élément occupes les sites A et B .....	13
<b>Figure I.11</b>	Structure de la maille pérovskite cubique .....	14
<b>Figure I.12</b>	Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.....	14
<b>Figure I.13</b>	Diagramme de phase du Pb (Zr <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> )O <sub>3</sub> , la région grise est la phase morphotropique.....	19
<b>Figure I.14</b>	Les déformations possibles de la structure PZT.....	19
<b>Figure I.15</b>	Diagramme de phase dans le système PbO : TiO <sub>2</sub> – PbO : ZrO <sub>2</sub> en fonction de la température .....	20
<b>Figure I.16</b>	Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs .....	21
<b>Figure II.1</b>	La poudre de monoxyde de plomb PbO .....	30
<b>Figure II.2</b>	Oxyde de Zirconium ZrO <sub>2</sub> .....	31
<b>Figure II.3</b>	Oxyde de titane TiO <sub>2</sub> .....	32
<b>Figure II.4</b>	L'oxyde de fer Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	33
<b>Figure II.5</b>	L'oxyde de Zinc ZnO.....	33
<b>Figure II.6</b>	Trioxyde d'Antimoine Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	34
<b>Figure II.7</b>	l'oxyde de samarium Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	35
<b>Figure II.8</b>	Les différentes étapes de préparation des échantillons par la méthode voie solide.....	36
<b>Figure II.9</b>	Pesée et agitation .....	37
<b>Figure II.10</b>	Etuve .....	38



## Liste des Figures

<b>Figure II.11</b>	Un mortier en ver .....	38
<b>Figure II.12</b>	Schéma des cycles de calcination .....	39
<b>Figure II.13</b>	le four utilisé dans la Calcination.....	39
<b>Figure II.14</b>	La presse et le moule utilisée pour la préparation des pastilles.....	40
<b>Figure II.15</b>	Dispositif de Frittage.....	41
<b>Figure II.16</b>	Schéma des cycles de frittage.....	41
<b>Figure II.17</b>	Les étapes de frittage.....	42
<b>Figure II.18</b>	Pied à coulisse électronique.....	42
<b>Figure II.19</b>	la Forme de pastille utilisée pour le test de densité.....	43
<b>Figure II.20</b>	Principe de la loi de Bragg.....	45
<b>Figure II.21</b>	Principe du diffractomètre à poudre .....	45
<b>Figure II.22</b>	Diffractomètre MiniFlex 600 type Rigaku.....	46
<b>Figure II.23</b>	Schéma de principe du spectrophotomètre FTIR et Spectromètre infrarouge FTIR utilisé.....	47
<b>Figure II.24</b>	Le microscope électronique à balayage de type TESCAN-VEGA3...	48
<b>Figure II.25</b>	Schéma du MEB .....	49
<b>Figure III.1</b>	Evolution de la densité en fonction de la température de frittage.....	57
<b>Figure III.2</b>	Evolution de la densité en fonction du taux de Zirconium (Zr).....	58
<b>Figure III.3</b>	Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage.....	59
<b>Figure III.4</b>	Evolution de la porosité en fonction de Zirconium (Zr).....	60
<b>Figure III.5</b>	Micrographes du MEB pour les quatre compositions frittées à 1250°C: (a)- 2/49/49 ; (b)-2/50/48 ; (c)-2/51/47 ; (d)-2/52/46.....	61
<b>Figure III.6</b>	L'évolution de la taille moyenne des grains en fonction du taux de zirconium pour toutes les compositions PSZT-FZS fritté à 1250° C...	62
<b>Figure III.7</b>	Spectres de diffraction typiques des phases : tétragonale (T) et rhomboédrique (R).....	63
<b>Figure III.8</b>	Les différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R).....	63
<b>Figure III.9</b>	Diffractogramme de PSZT-FZS (49/49) frittés à 1250° C.....	65
<b>Figure III.10</b>	Diffractogramme de PSZT-FZS (50/48) frittés à 1250° C.....	65
<b>Figure III.11</b>	Diffractogramme de PSZT-FZS (51/47) frittés à 1250° C.....	66
<b>Figure III.12</b>	Diffractogramme de PSZT-FZS (52/46) frittés à 1250° C.....	66

## Liste des Figures

<b>Figure III.13</b>	Diagrammes de rayons X pour tous les échantillons PSZT-FZS frittés à 1250° C.....	67
<b>Figure III.14</b>	Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction du taux de Zirconium pour tous les échantillons frittés à 1250° C.....	70
<b>Figure III.15</b>	Spectre d'absorption IR de la composition(2 /49/49)à latempérature de calcination 900° C et de frittage optimale 1250° C.....	71
<b>Figure III.16</b>	Spectre infrarouge du 2 <sup>ème</sup> échantillon (2/48/50) après calcination et après frittage.....	72
<b>Figure III.17</b>	Spectre infrarouge du 3 <sup>ème</sup> échantillon (2/47/51) après calcination et après frittage.....	72
<b>Figure III.18</b>	Spectre infrarouge du 4 <sup>ème</sup> échantillon (2/46/52) après calcination et après frittage.....	73
<b>Figure III.19</b>	Spectre infrarouge du Kbr.....	73

## Liste des tableaux

### Liste des tableaux

<b>Tableau II.1</b>	Les avantages et les inconvénients.
<b>Tableau II.2</b>	Les principales caractéristiques cristallochimiques de monoxyde de plomb PbO.
<b>Tableau II.3</b>	Caractéristiques des produits de départ.
<b>Tableau III.1</b>	Différentes compositions préparées pour notre étude.
<b>Tableau III.2</b>	Rayons ioniques et pourcentage des éléments composant les Matrices préparé.
<b>Tableau III.3</b>	Les conditions d'électroneutralité.
<b>Tableau III.4</b>	La condition stœchiométrique.
<b>Tableau III.5</b>	La condition géométrique.
<b>Tableau III.6</b>	Les masses nécessaires des oxydes pour les différentes compositions.
<b>Tableau III.7</b>	Région de coexistence des phases Tétragonale –rhomboédrique l'indexation des plans correspondant.
<b>Tableau III.8</b>	Nature des phases cristallographiques de tous les échantillons frittés à 1250 °C.
<b>Tableau III.9</b>	Le pourcentage de la phase pyrochlore dans les diffractogramme des céramiques PSZT-FZS.
<b>Tableau III.10</b>	Paramètres cristallins calculés de l'échantillon préparé de type PZT.

# **Introduction**

## **Générale**

### Introduction Générale

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite  $ABO_3$ , depuis de nombreuses années, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B [1].

Les céramiques piézoélectriques PZT de structure pérovskite sont des matériaux inorganiques élaborés à haute température par une technologie particulière appelée technologie céramique. Utilisant des oxydes comme matière première. Ces céramiques sont des matériaux durs et réfractaires, ils sont devenus ces dernières années indispensables dans de nombreux domaines de haute technologie, tels que les industries aéronautiques et spatiales, électriques et électroniques. On rencontre également les céramiques dans l'industrie chimique, en particulier comme supports de catalyseurs et dans la vie courante, comme par exemple dans les articles d'électroménager. La production de céramique est en pleine croissance : c'est un domaine prometteur qui donne lieu à de nombreuses recherches [2].

Parmi tous les matériaux ferroélectriques les titanate zirconate de plomb  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  ont été les plus importants dû à leurs constantes diélectriques et piézoélectriques hautes au voisinage de la frontière morphotropique de phase où coexistent les deux phases rhomboédrique et tétragonale [3].

La frontière morphotropique de phase (FMP) dans les céramiques de type  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  est décrite par Jaffe et al, celle-ci ne cesse d'être étudiée par plusieurs groupes de recherche en raison de son activité piézoélectrique. Cette frontière sépare les deux phases tétragonale et rhomboédrique. Les fluctuations de la frontière morphotropique de phase peuvent résulter de la température de frittage et du temps de maintien de frittage. Des études menées ces dernières années ont montré que les dopants conduisent au déplacement de cette frontière, un changement quelconque par dopage au moyen d'oxydes métalliques ou par substitution des éléments, déplace la frontière morphotropique vers la droite ou vers la gauche.

L'objectif de cette étude est donc d'élaborer, synthétiser une nouvelle céramique piézoélectrique, déterminant la zone de coexistence des deux phases ferroélectriques par la méthode d'analyse de diffraction des rayons X, et l'étude des propriétés structurales de ce matériau en céramique dopée de formule générale :

## Introduction Générale

**Pb<sub>(1-y)</sub>Sm<sub>y</sub> [Zr<sub>x</sub> Ti<sub>0,98-x</sub> (Fe<sub>1/5</sub>Zn<sub>1/5</sub>Sb<sub>3/5</sub>)<sub>0,02</sub>] O<sub>3</sub>**; abrégée dans la suite PSZT-FZS.

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

Chapitre 1 nous avons expliquée de manière simplifiée les notions de base concernant les céramiques piézoélectrique, la structure de la maille pérovskite et les solutions solides PZT.

Chapitre 2 est un exposé des étapes de préparation des échantillons en céramiques PSZT-FZS par voie solide, ainsi une présentation des méthodes de caractérisations morphologiques : microscope à balayage (**MEB**), analyse structurale par diffraction des rayons X (**DRX**), la spectrométrie infra rouge (**IR**) et les différentes techniques expérimentales pour les caractérisations physiques.

Dans le troisième chapitre, nous interprétons les résultats de la caractérisation structurale de **Pb<sub>(1-y)</sub>Sm<sub>y</sub> [Zr<sub>x</sub> Ti<sub>0,98-x</sub> (Fe<sub>1/5</sub>Zn<sub>1/5</sub>Sb<sub>3/5</sub>)<sub>0,02</sub>] O<sub>3</sub>** en fonction de la température de frittage et la concentration de Zirconium à l'aide de plusieurs techniques expérimentales.

En fin la conclusion résume l'essentiel de notre travail et présente les résultats optimaux des échantillons PSZT-FZS.

**Références bibliographiques**

- [1] **C. A. Randall, N. Kim, J. P. Kucera, W. Cao, T. R. ShROUT, J. Am. Ceram. Soc.,**  
81,677(1998).
- [2] **F. Jean-Marie HAUSSONNE,** céramique pour composants électroniques,  
Technique de l'ingénieur E 1820, (1996).
- [3] **L.B.Kong, J.Ma, H.T.Huang, W.Zhu et O.K.Tan.** « « Lead zirconate titanate  
ceramics derived from oxide mixture treated by a high-energy ball milling process  
», Elsevier Science , pp.129-133 , (2001).

**Chapitre I :**  
**Généralité sur les**  
**céramiques PZT**



## I.1. Introduction

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

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

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

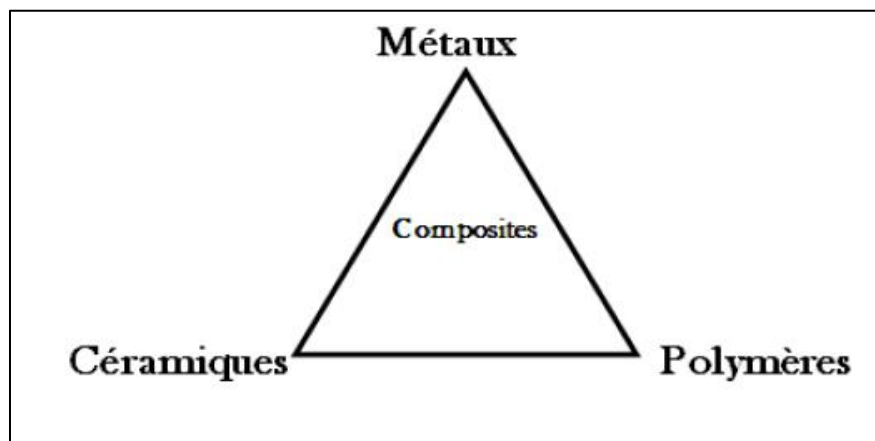


Figure I.1 : Classement des céramiques en science des matériaux.

## I.2. Matériaux céramiques

### I.2.1. Définition

La racine grecque du mot céramique est « **Kéramos** » qui signifie « argile ». C'est un produit issu de la cuisson d'une terre argileuse qui peut être émaillée ou vitrifiée en surface pour donner des produits céramiques : la faïence, de la porcelaine...etc.

Une céramique est un matériau solide de synthèse et qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration [4].

### I.3. Les différents types de céramiques

On distingue trois types des céramiques :

#### I.3.1. Les céramiques traditionnelles

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

**Exemples :** Briques, Carreaux, ...etc.



**Figure I.2 :** Céramique traditionnelle.

#### I.3.2. Les céramiques techniques

Les céramiques techniques regroupent les matériaux développés récemment dans les laboratoires de recherche en raison de leurs propriétés chimiques ou physiques exceptionnelles.

Elles sont obtenues le plus souvent par frittage (traitement thermomécanique dans des fours spéciaux, qui provoque la cohésion de granulés de poudre avec un aggloméré préparé à froid) ou par électrofusion (les oxydes sont coulés directement dans un moule) [5].

#### I.3.3. Les céramiques naturelles

Déjà leur nom les précise. On citera les silicates et l'aluminosilicate.

## I.4. Propriétés des céramiques

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

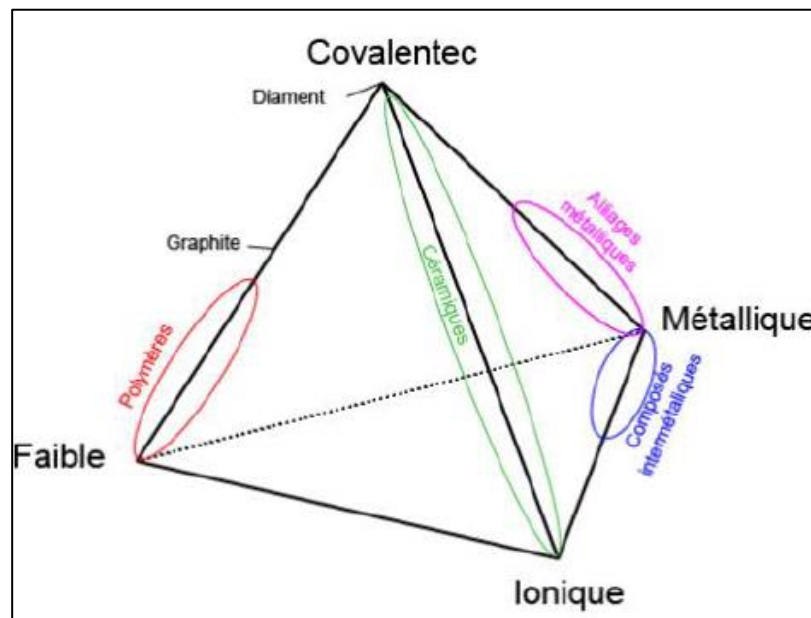
### I.4.1. Propriétés Générales

#### I.4.1.1. Liaisons chimiques

On différencie les céramiques à caractère majoritairement covalent et celles à caractère majoritairement ionique dans leurs liaisons atomiques. Donc on a une association de deux liaisons ioniques et covalentes dit : liaisons iono-covalentes [6 ,7] (Figure I.3).

Les céramiques iono-covalentes, montre une bande de valence remplie et une bande de conduction entièrement vide, d'où leurs propriétés d'isolants.

Les liaisons iono-covalentes son des liaisons particulièrement stables et fortes, ce qui rend les températures de fusion des céramiques très élevées [6].



**Figure I.3** : Lustration des différents types de liaisons, ainsi la zone des liaisons concernant les céramiques et les verres.

### I.4.1.2. La microstructure

La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones appelées (joins de grains) comme illustré en (Figure I.4) [8].

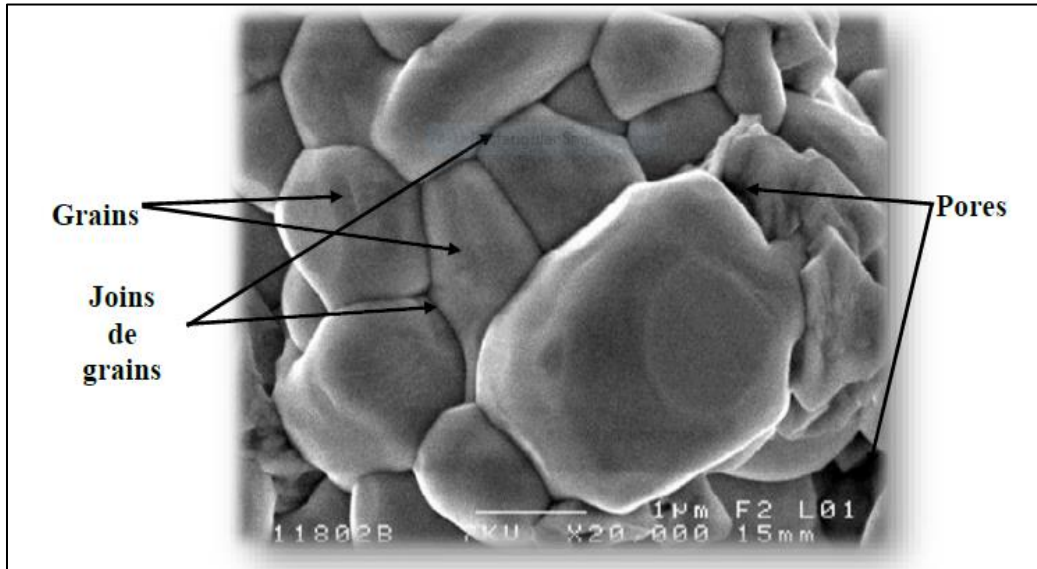


Figure I.4 : Microstructure typique d'une surface céramique.

### I.4.2. Propriétés physiques des céramiques

#### I.4.2.1. La diélectricité

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

Malgré l'impossibilité des milieux diélectriques à conduire le courant, ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques. En effet, et sous l'effet d'un champ électrique extérieur, il se produit un très faible déplacement des charges négatives et positives. Les électrons présents dans un milieu diélectriques ne peuvent pas, par définition, se déplacer sur des grandes distances.

Ils peuvent par contre présenter des mouvements d'amplitude très petite à l'échelle macroscopique, mais qui peuvent être à l'origine de nombreux phénomènes. Ces mouvements sont souvent des mouvements d'oscillation autour du noyau : le nuage électronique peut être

déformé et ainsi créer un dipôle électrostatique. Il en va de même pour le déplacement global des atomes au sein du matériau (ils créent également des dipôles) [9].

### I.4.2.2. Propriétés diélectriques

Les qualités électriques des céramiques sont liées aux propriétés suivantes ou à leurs combinaisons [10,11] :

- rigidité diélectrique.
- Résistivité.
- permittivité diélectrique et facteur de pertes.

### I.4.2.3. La pyroélectricité

L'effet pyroélectrique a été découvert la première fois dans la tourmaline par Théophraste et ainsi appelé par Brewster en 1824 [12]. Les cristaux dont les mailles primitives naturelles, qui ont un moment dipolaire non nul, sont dits pyroélectrique [13].

Dix des 20 classes cristallines piézoélectriques possèdent une polarisation spontanée (ou moment dipolaire permanent). En l'absence d'un champ électrique ou d'une contrainte extérieure. Les cristaux appartenant à ces 10 classes sont dits pyroélectriques en raison de la variation de leur polarisation en fonction de la température. L'amplitude du moment dipolaire étant en fonction de la température, on peut observer la variation de la polarisation spontanée de ces cristaux en mesurant les charges écoulées dans un circuit fermé extérieur lorsqu'on fait varier la température. Ce sont des cristaux pyroélectricités [14,15].

### I.4.2.4. La piézoélectricité

Etymologiquement, le préfixe "**piézo**" provient du grec et signifie serrer ou presser. La piézoélectricité est l'apparition, dans certains diélectriques anisotropes naturels ou artificiels, sous l'effet d'une contrainte mécanique de direction convenable, d'une polarisation électrique (ou de la variation d'une polarisation déjà existante) et sur leurs surfaces, de charges électriques. Le signe de ces charges s'inverse avec le sens de la contrainte appliquée. C'est l'effet appelé direct [9]. La (Figure I-5) [10].

Effet direct de la piézo-électricité :

FORCE  $\longrightarrow$  DEFORMATION  $\longrightarrow$  TENSION



Figure I.5 : Effet piézoélectrique directe.

L'effet piézoélectrique est réversible. Un matériau piézoélectrique soumis à un champ électrique se déforme sous l'action des forces internes. Cette déformation change de sens avec le sens du champ électrique appliqué. C'est l'effet appelé inverse, parfois qualifié de réciproque ou de converse [9]. La (Figure I-6) [10].

Effet inverse de la piézo-électricité :

TENSION  $\longrightarrow$  DEFORMATION

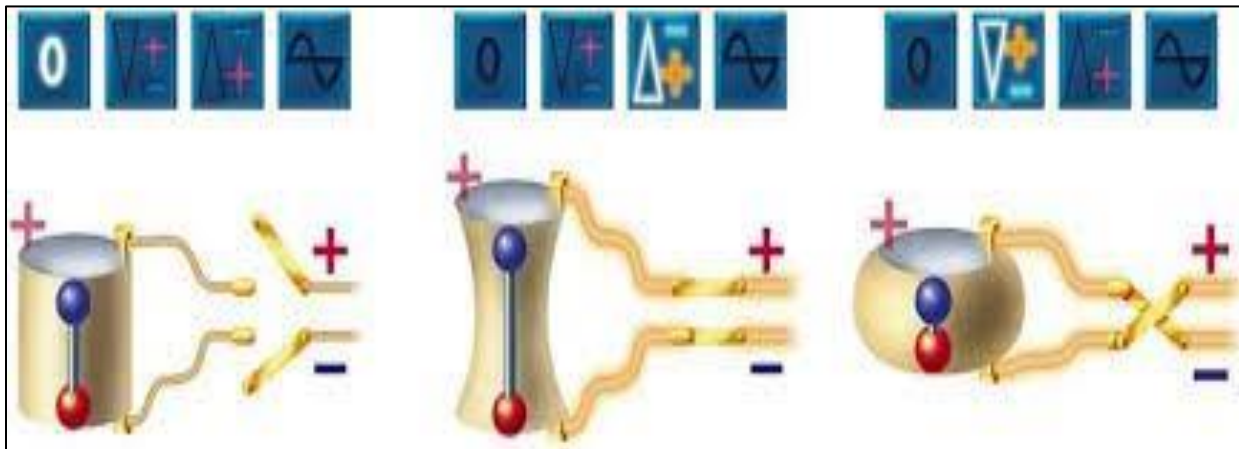
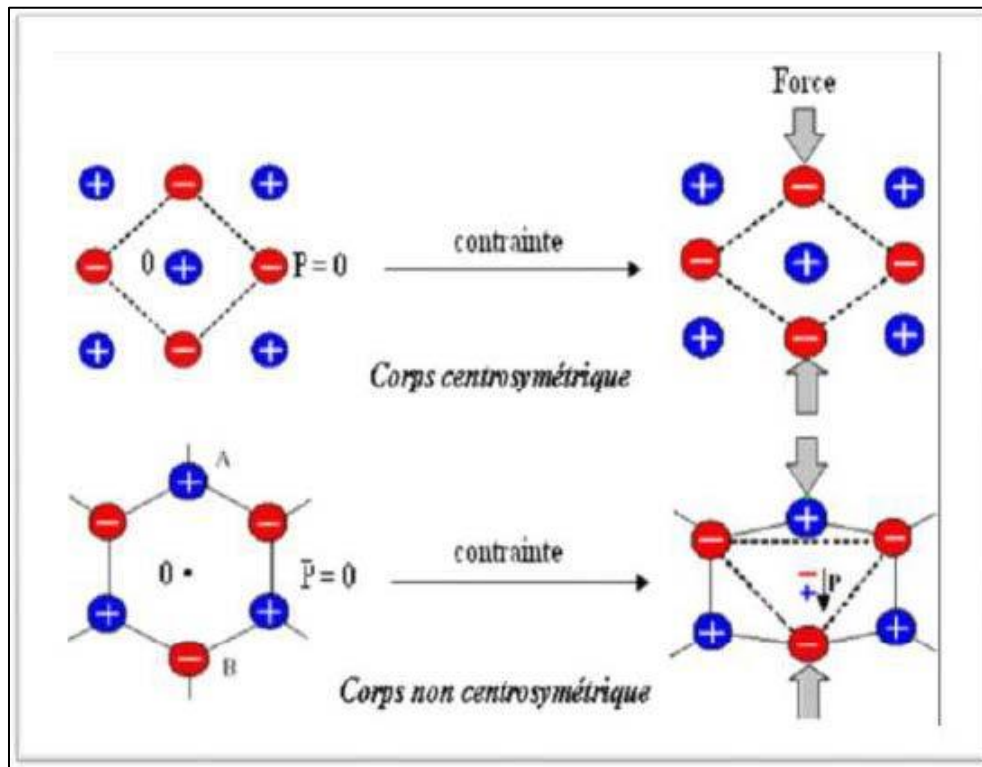


Figure I.6 : Effet piézoélectrique inverse.



#### I.4.2.4.1. Symétrie et piézoélectricité

Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale pour l'existence ou non de la piézoélectricité. Tous corps présentant un centre de symétrie ne peuvent pas être piézoélectrique alors que les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent l'être (Figure I.7).



**Figure I.7 :** Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité.

En cristallographie, on classe toutes les structures répertoriées selon 32 classes de symétrie. 11 de ces classes sont dites centrosymétriques et ne peuvent donc pas présenter des propriétés polaires ou aucune polarisation spontanée. L'une des 21 autres classes possède des éléments de symétrie lui interdisant de présenter des caractéristiques polaires (non piézoélectrique). Les 20 classes restantes sont piézoélectriques parmi eux, 10 sont pyroélectriques c'est-à-dire qu'elles possèdent une polarisation électrique en l'absence de champ électrique appliqué. Elles sont nommées pyroélectriques en raison de la variation de l'amplitude du moment dipolaire suivant la température. Parmi les cristaux pyroélectriques, on peut distinguer les ferroélectriques pour lesquels l'axe polaire, support d'un dipôle permanent, est mobile dans le réseau cristallin sous

l'influence d'un champ électrique extérieur. La décomposition des 32 classes cristallines suivant ces différentes dénominations est résumée sur la (Figure I.8) [16,17].

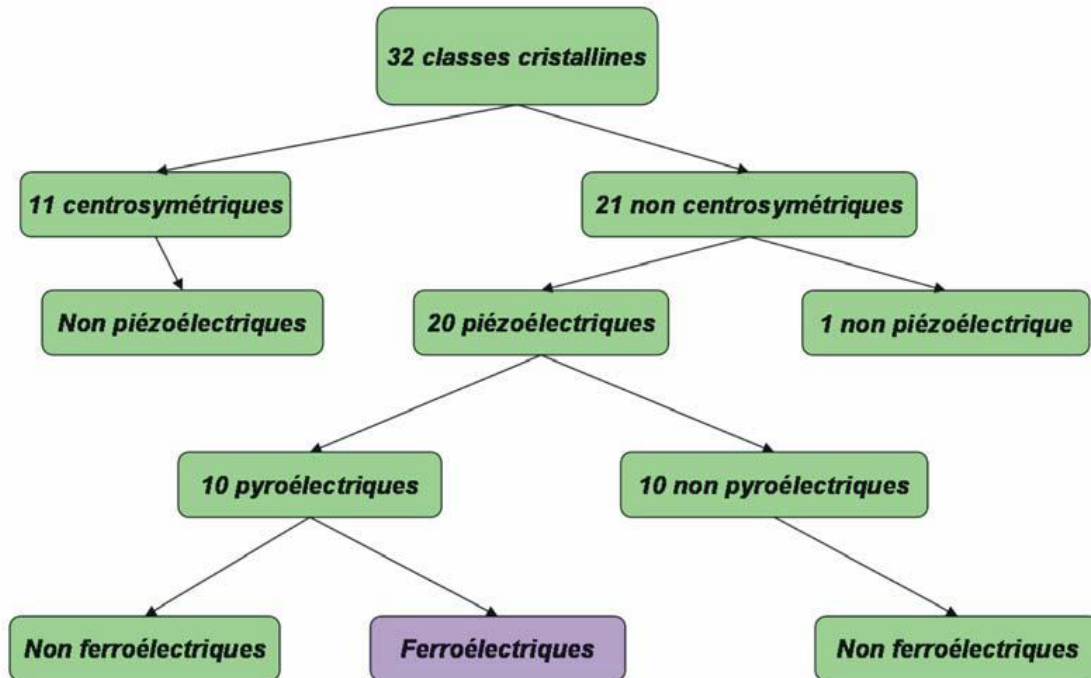


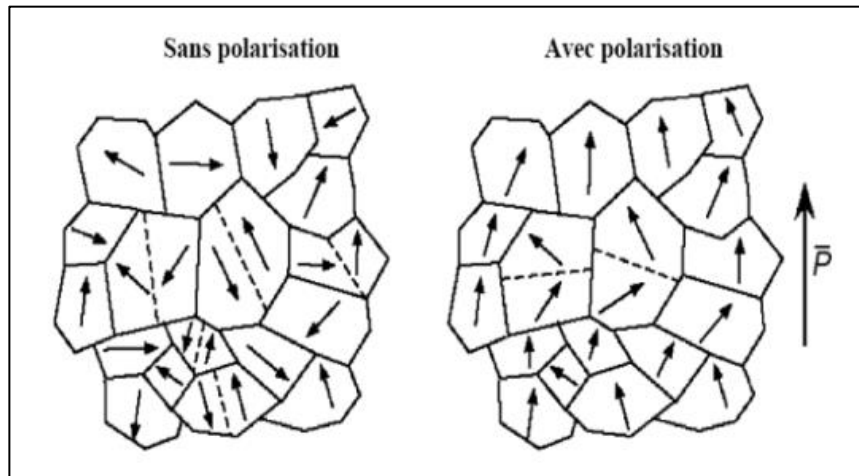
Figure I.8 : Organisation des 32 classes cristallines.

### I.4.2.5. Ferroélectriques

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

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





**Figure I.9** : Réorientation des domaines par application d'un champ électrique.

### I.5. Les céramiques de structure pérovskites $ABX_3$

#### I.5.1. Introduction

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

Aujourd'hui les matériaux piézoélectriques et ferroélectriques classiques ou relaxeurs sont toujours très étudiés, particulièrement sous la structure pérovskite, comme les composés de type BZT ( $BaTi_xZr_{1-x}O_3$ ) et les titano-zirconates de plomb PZT ( $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ ) qui sont principalement utilisés comme générateurs d'impulsion, transducteurs ultrasonores, condensateurs, ... etc.

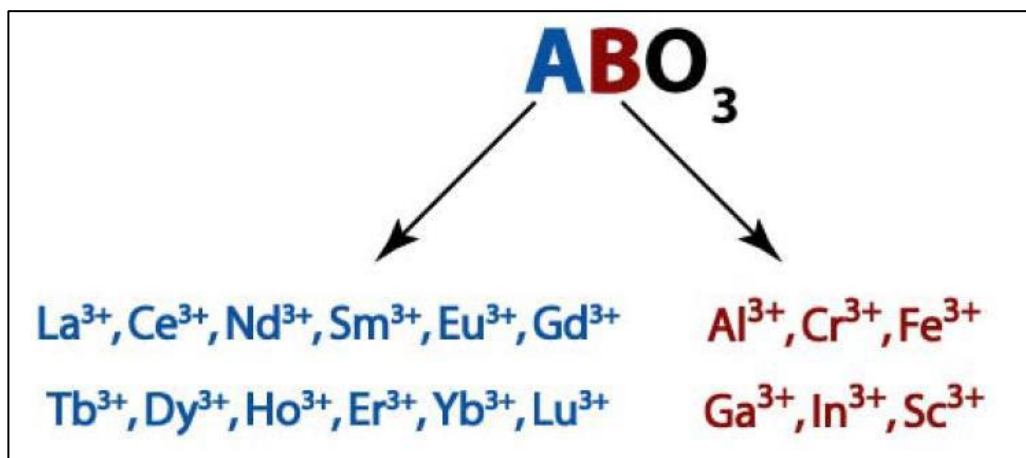
Les zircono-titanates de plomb de structure pérovskite  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  dites PZT, ont été élaborés dès **1952** par le groupe de chercheurs **Y. Takagi**, **G. Shirane** et **E. Sawaguchi** à l'université de technologie Tokyo- Japan, mais leurs excellentes propriétés piézoélectriques et coefficient de couplage électromécanique ont été mise en évidence par **Jaffe**, **Roth** et **Manzello**.

#### I.5.2. Description de la structure pérovskite $ABO_3$ (PZT)

Les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d'un minéral naturel : le titanate de calcium ( $CaTiO_3$ ) identifié par le minéralogiste russe **L.A.Perovski**. On désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable

d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique  $ABO_3$  [19]. La maille prototype contient une seule molécule  $ABO_3$  avec :

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



**Figure I.10** : Quelques éléments occupent les sites A et B.

Dans le cas du PZT, le cation A est  $Pb^{2+}$ , le cation B est soit un ion  $Zr^{4+}$  soit un ion  $Ti^{4+}$ .

La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple dans le groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  où :

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

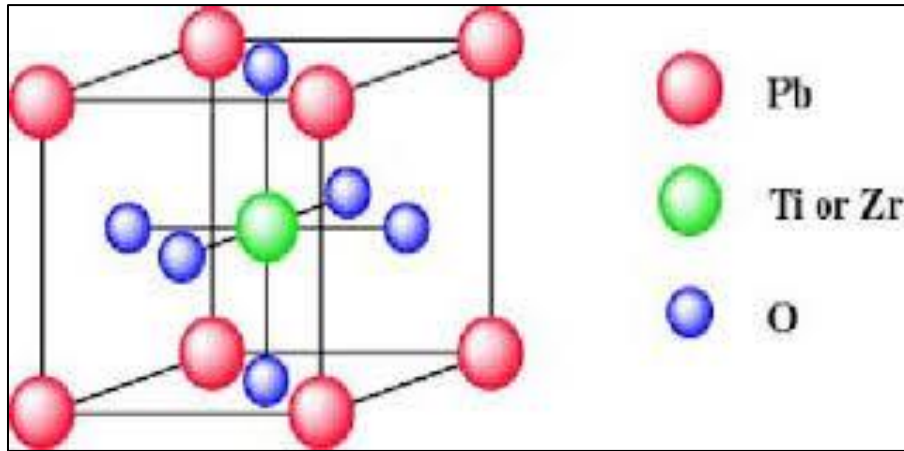


Figure I.11 : Structure de la maille pérovskite cubique.

La (Figure I.10) est une représentation de la maille pérovskite cubique avec le plomb à l'origine. Dans ce système, l'ion B se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygènes  $BO_6$ . Ces derniers sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel d'octaèdres  $BO_6$  (Figure I.11) [19, 20].

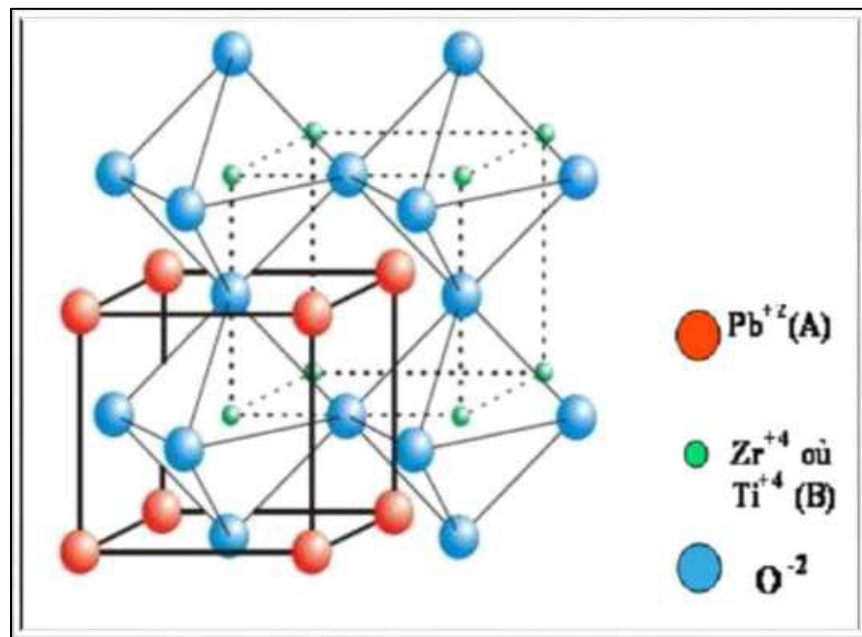


Figure I.12 : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.

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

### **I.5.2.1. Les pérovskites simples**

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

### **I.5.2.2. Les pérovskites complexes**

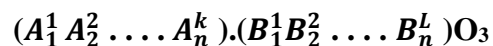
Contrairement aux pérovskites simples, les pérovskites complexes doivent avoir le site A et / ou B occupés par au moins deux atomes différents. La distribution des cations peut être soit aléatoire, soit partiellement ou totalement ordonnée. Selon leur caractère ordonné ou désordonné, ces composés se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

### **I.5.3. Conditions de stabilité de la structure pérovskite**

Toute solution possède la structure pérovskite, doit satisfaire les conditions suivantes [20] :

#### **I.5.3.1. Condition d'électroneutralité [21]**

Soit le composé suivant :



Les cations A et B doivent satisfaire :

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

$X_{A_i}$ : étant la fraction molaire en cation  $A_i$

$X_{B_j}$ : étant la fraction molaire en cation  $B_j$

$n_{A_i}$ : nombre de valence du cation  $A_i$

$n_{B_j}$ : nombre de valence du cation  $B_j$

### I.5.3.2. Condition stœchiométrique [21]

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

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

### I.5.3.3 Condition géométrique [22]

*Goldschmit* définit un facteur de tolérance  $t$  :

$$t = (\overline{R_{A_i}} + R_0) / (\overline{R_{B_j}} + R_0) \cdot 2^{1/2}$$

Où :

$\overline{R_{A_i}} = \sum_{i=1}^k X_{A_i} \cdot R_{A_i}$ : Moyenne des rayons des atomes  $A_i$

$\overline{R_{B_j}} = \sum_{j=1}^L X_{B_j} \cdot R_{B_j}$ : Moyenne des rayons des atomes  $B_j$

D'après POIX,  $t$  varie entre 0.8 et 1.05 pour la structure pérovskite.[23]

- 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.

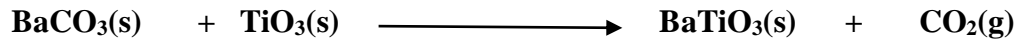
## I.6. La classification des céramiques piézoélectriques

### I.6.1. Titanate de Baryum $BaTiO_3$

Le Titanate de Baryum est le plus étudié des composés ferroélectriques.  $BaTiO_3$  est un composé chimiquement et mécaniquement très stable qui possède des propriétés ferroélectriques dans un domaine de températures incluant la température ambiante.

$BaTiO_3$  fait partie de la famille des pérovskites  $ABO_3$ , il possède des propriétés piézoélectriques. Il est largement utilisé dans les condensateurs à cause de son constant

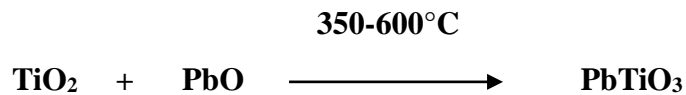
diélectrique élevé (supérieur à 1000). Sa température de Curie est de **393 °C**, il est préparé par chauffage à haute température.



Sa classe de symétrie à température ambiante est de **4mm** [24].

### I.6.2. Titanate de Plomb $\text{PbTiO}_3$

Le titanate de Plomb est obtenu selon la réaction :

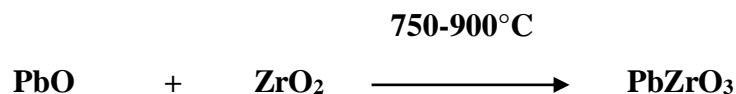


La réaction est accompagnée d'un faible dégagement de la chaleur.  $\text{PbTiO}_3$  possède une température de Curie située à **490 °C** [25,26], il est ferroélectrique comme le  $\text{BaTiO}_3$ . Au-dessus de la température de Curie il est paraélectrique et de symétrie cubique avec le paramètre de maille :  $a = 3.96 \text{ \AA}$  à  $T = 535 \text{ °C}$ , 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 :

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

### I.6.3. 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 [27,28].

Les paramètres de maille de la variété orthorhombique sont :

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

### I.6.4. Zirconate – Titanate de Plomb PZT

Les Zircono-Titanates de Plomb (**PZT**) sont préparé à partir d'un mélange binaire de **PbTiO<sub>3</sub>** (ferroélectrique) et de **PbZrO<sub>3</sub>** (antiferroélectrique) [29]. Il faut savoir que ce mélange est miscible en toutes proportions. Les caractéristiques piézoélectriques et diélectriques des solutions solides **Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>** sont nettement supérieures à celles des composés initiaux. Les propriétés de ces **PZT** sont optimales au voisinage de la composition **Zr/Ti = 0.48 - 0.52** qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques [30].

### I.7. Diagramme des phases de la solution solide PZT

La (**Figure I.12**), montre le diagramme binaire de phase du PbTiO proposé par **Jaffe** en fonction de pourcentage et de la température. La maille pérovskite peut être varié suivant la température et le rapport Zr/Ti. Au-dessus de la température de Curie, c'est dans la phase cubique quel que soit la composition, la ligne de T<sub>c</sub> représente la frontière entre la phase paraélectrique cubique de groupe ponctuelle m<sub>3m</sub> et la phase ferroélectrique où le PZT possède un moment dipolaire permanent, ces distorsions dans la structure sont schématisées sur la (**Figure I.13**).

Nous pouvons classer cette phase en fonction du taux de zirconium noté <x> dans la formule générale : **Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>** [31-32].

- Pour **x > 0,55**, nous sommes dans le domaine riche en zirconium et la phase de cristallisation une structure **rhomboédrique** de groupe ponctuel **R3m**.
- Pour **x < 0,45**, nous sommes dans le domaine riche en titane et cette fois la phase de cristallisation présente une structure quadratique de groupe ponctuel **P4mm**.
- Pour une valeur de **x** entre **0,45** et **0,55** nous avons un mélange des deux structures (quadratique / rhomboédrique) qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques, cette phase se nommée la frontière morphotropique de phase (FMP), dans cet intervalle les propriétés piézoélectriques du **PZT** sont les meilleures, et cette frontière dépend du procédé d'élaboration.
- Dans la région ou **Zr/Ti** est compris entre **100/0** et **94/6** ; la solution solide adopte une symétrie orthorhombique, cette phase ne présente pas l'effet piézoélectrique.

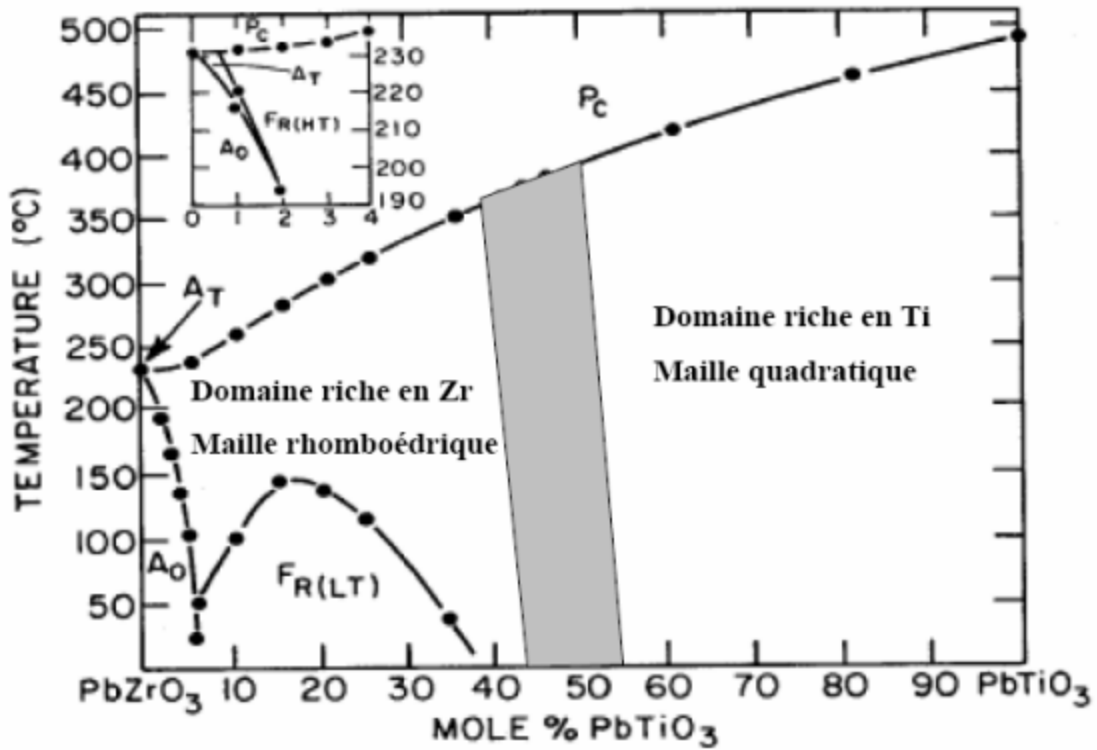


Figure I.13 : Diagramme de phase du  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , la région grise est la phase morphotropique.

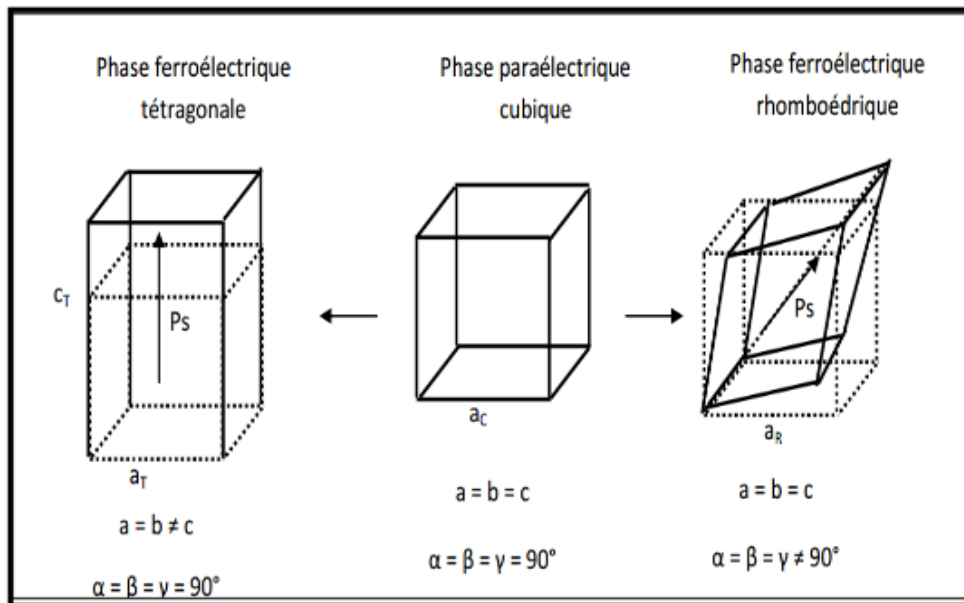


Figure I.14 : Les déformations possibles de la structure PZT.



### I.8. Réaction chimique de formation PZT

Matsuo et Sasaki ont proposé le diagramme de la (Figure I.15) [33] qui décrit la séquence des réactions chimiques qui ont lieu en fonction de la température de frittage. Tout commence par la formation de la solution solide  $\text{PbTiO}_3$  de structure quadratique avec laquelle réagissent ensuite  $\text{PbO}$  et  $\text{ZrO}_2$  pour former  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ . Malgré le fait que la réactivité chimique se déroule sous une atmosphère de  $\text{PbO}$  vapeur, la teneur en monoxyde du Plomb dans la solution solide  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$  est estimée varier entre 48% et 51% moléculaire. A cause de la forte volatilité de  $\text{PbO}$  aux températures supérieures à 1000 °C, lors de la consolidation du matériau, le produit final se trouve déficitaire en  $\text{Pb}$ , ce qui conduit à des fluctuations de la composition et à la présence, presque toujours de  $\text{ZrO}_2$  libre [16].

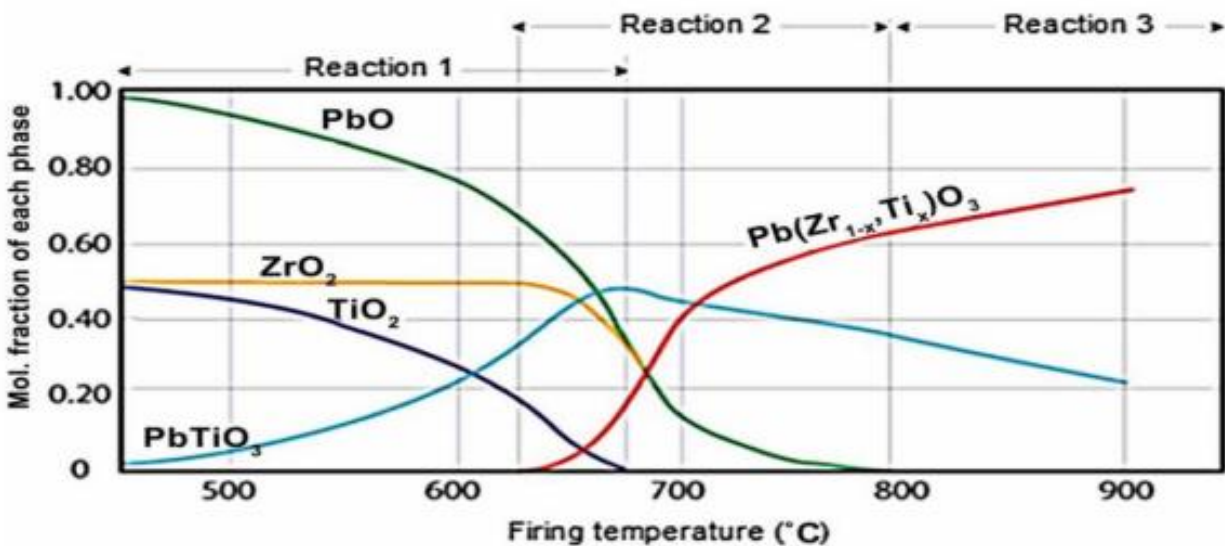


Figure I.15 : Diagramme de phase dans le système  $\text{PbO} : \text{TiO}_2 - \text{PbO} : \text{ZrO}_2$  en fonction de la température.



Dans la première réaction qui se produit entre 350 et 680 °C,  $\text{PbO}$  diffuse dans  $\text{TiO}_2$ . A ce stade, les quantités de  $\text{PbO}$  et  $\text{TiO}_2$  diminuent progressivement et une nouvelle phase, à savoir la phase  $\text{PbTiO}_3$ , est formée, tandis que la quantité de  $\text{ZrO}_2$  est constante.

Dans la seconde réaction, qui se produit entre **620-800 °C**, la quantité de phase **PbTiO<sub>3</sub>** diminue et **Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> (PZT)** lorsqu'une nouvelle phase est formée. Avec l'augmentation de la température, la quantité de cette phase augmente. A la fin de cette étape, le **PbO**, le **TiO<sub>2</sub>** et le **ZrO<sub>2</sub>** disparaissent totalement.

Dans la troisième réaction qui commence à **800 °C**, la quantité de phase **Pb(Zr<sub>1-x</sub>, Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>** augmente, alors que la phase de **PbTiO<sub>3</sub>** diminue [34].

### I.9. Effet de dopage sur les propriétés piézoélectriques

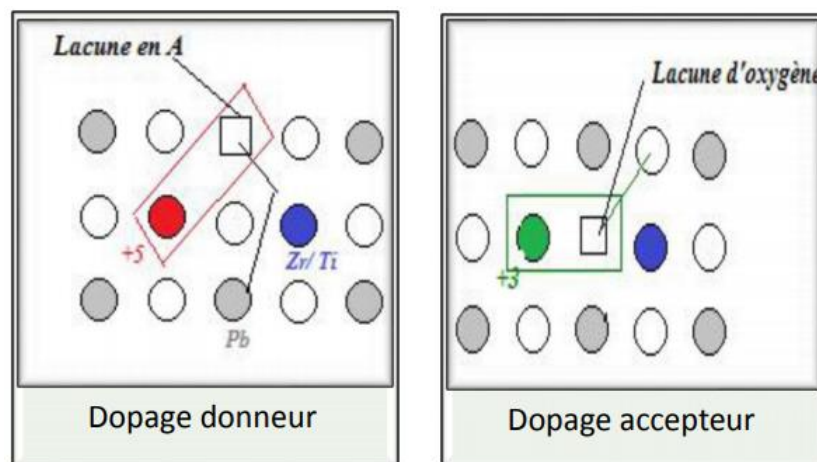
Les céramiques de type **PZT** sont rarement utilisées pour des applications techniques dans leur formulation simple. Elle est généralement modifiée par l'ajout d'un ou plusieurs cations étrangers qui vont se substituer au **Pb<sup>2+</sup>** en site **A** de la pérovskite ou au couple (**Zr<sup>4+</sup> /Ti<sup>4+</sup>**) en site **B**.

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

Les dopants sont classés en trois catégories selon leur valence et celle de l'ion substitué [30-35].

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

La (**Figure I.16**) exprime les défauts formés dans le réseau **PZT** après substitutions [36].



**Figure I.16** : Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs.

### I.9.1. Dopants isovalents

Ce sont les ions ayant la même valence et des rayons ioniques généralement voisins. Ainsi les dopants les plus connus qui peuvent remplacer l'ion **A** (en référence,  $\text{Pb}^{2+}$ ) sont  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ .

La substitution de  $\text{Pb}^{2+}$  par ces éléments permet d'augmenter le caractère ionique de la maille pérovskite, d'abaisser la quadracité  $c/a$ , d'améliorer les propriétés diélectriques et de diminuer la température de curie  $T_c$  [37].

### I.9.2. Dopants accepteurs

Les additifs accepteurs sont communément appelés dopants durs. On peut citer  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$  en site **A** et  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Sc}^{3+}$  en site **B** de la structure pérovskite. En effet, ces dopants provoquent une augmentation du champ coercitif, du facteur de qualité mécanique, de la conductivité, une diminution de la permittivité, des pertes diélectriques et des coefficients de couplage [38].

### I.9.3. Dopants donneurs

Les additifs donneurs ou dopants doux, sont des ions dont la valence est supérieure à celle de l'ion substitué. Parmi les dopants doux, on peut citer  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  et d'autres terres rares en site **A**, ainsi que  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ , et  $\text{W}^{6+}$  en site **B**. Le principal effet, induit par les dopants donneurs, est l'augmentation des coefficients de couplage, de la permittivité et des pertes diélectriques. On observe également une diminution de la conductivité, du champ coercitif, du point de Curie et des facteurs de qualité mécanique [39].

## I.10. Applications des céramiques piézoélectriques

Les applications des céramiques piézoélectriques sont nombreuses, on les classifie en six catégories [40] :

- Emetteurs et récepteurs piézocéramiques pour les applications hydro- et aéroacoustiques tels que sonars ou détecteurs de niveau.
- Transducteurs pour appareils à ultrasons à usage médical (détartreurs dentaires, bistouris et inhalateurs) ou industriel (nettoyage, perçage, soudage).

## Chapitre I : Généralité sur les céramiques PZT

- Actionneurs piézoélectriques pour les systèmes d'injection de carburant, l'amortissement des vibrations et autres applications. Générateurs d'impulsion haute tension, ils sont très réponsus pour les allume gaz, les briquets et les mise à feu des explosifs.
- Les capteurs comme les microphones, les hydrophones, télécommande et les accéléromètres.
- Dispositifs de positionnement comme les actuateurs pour le positionnement des miroirs et le contrôle des petits mouvements en mécanique.

Références bibliographiques

- [1] Les céramiques industrielles applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes. Rapport. Octobre(1999).
- [2] Céramiques techniques. Rapport. Avril (2002).
- [3] **W.D. KINGREY, H.K. BOWEN and D. R UHLMN** «Introduction to Ceramics» 2<sup>nd</sup> Ed, John Wiley, and sons. New York: 540-560 (1975).
- [4] **Brahim, Mr. SAFI.** *Procédés et mise en forme des matériaux : Les produits céramiques.* Boumerdes: Université De Boumerdes. Faculté Des Sciences De L'ingénieur F.S.I. Département Génie Des Matériaux.
- [5] **KouratDjedjiga.** Modélisation de la repture diélectrique dans les céramiques à haute teneur en alumine soumises à des contraintes électriques. Le Diplôme de magister en Sciences. PhD thesis, Université de Tizi-Ouzou, (2012).
- [6] **Kribaa Oum keltoum.** Etude des caractéristiques microstructurales et électriques de la solution solide  $Pb_{1-x-y}Sm_xNd_y [(Zr_{0.55}, Ti_{0.45})_{1-z}]$  Dans le système quaternaire. Thèse De Doctorat. Université Mohamed Khider Biskra, (2015).
- [7] Notions fondamentales sur les matériaux. Identification Des Matériaux. [En ligne] (2013).
- [8] **Kribaa, Oum Keltoum et Boutarfaia, Ahmed.** The Study of Reaction Sequences for Formation of Solid Solution of Ceramic Material:  $Pb_{1-2x} Sm_xNd_x [(Zr_{0.55}; Ti_{0.45})_{1-0.02}, 0.01(Y_{2/3}, Mo_{1/3}), 0.01(Y_{2/3}, Ni_{1/3})]O_3$  and the Study of These Structures, Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, pp. 217-221, (2013).
- [9] **Hoffmann, NajlaFourati et Patrick.** Leçon n°3 : Milieux diélectriques Condensateurs. Electromagnétisme Electre.
- [10] **R. GUO, C-A. WANG and A. K. YANG,** Effects of pore size and orientation on dielectric and piezoelectric properties, of 1–3 type porous PZT ceramics, J. Europ. Ceram. Soc, Vol 31, p 605–609, (2011).
- [11] **G. ALIPRANDI,** Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Edition Septima, Paris, (1979).
- [12] **B. LANG,** Source book of pyroelectricity, New York, (1974).
- [13] **D. BERLINCOURT,** H. H. Krueger. Domain processes in lead titanate zirconate and barium titanate ceramics. J. Appl. Phys, Vol 30, (1959).
- [14] **A. Benayad,** matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique:

- élaboration, caractérisation et application, thèse doctorat, université de Lyon, France, (2005).
- [15] **D.Kobor**, synthèse dopage et caractérisation de monocristaux ferroélectriques type PZT-PT par la méthode du flux, (thèse doctorat), université de Lyon, France, (2005).
- [16] **Kahoul Fraes**. Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP). PhD thesis. Le Diplôme de Doctorat en Sciences, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [17] **A Chérif, S Boumous, and S Belkhiat**. Modélisation par élément finis des effets piézoélectriques du pzt en couche mince par la méthode de la poutre vibrante. In 3<sup>rd</sup> conference on electrical engineering, pages 04–06, (2004).
- [18] **Khachane, Manar**. Étude des matériaux ferroélectriques (céramiques et couches minces à base de niobates alcalino-terreux) et multicouches ferroélectriques-catalytiques pour capteur de gaz. (Thèse Doctorat). Université Du Sud Toulon Var, (2007).
- [19] **Zelikha, NECIRA**. Étude de système quaternaire  $x\text{Pb Zr O}_{3-y} \text{Pb Ti O}_{3-z} \text{Pb (Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1/2} \text{O}_{3-z} \text{Pb (Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2} \text{O}_3$  près de la frontière morphotropique de phase (FPM), (Thèse Doctorat). Université Mohamed Kheider Biskra, 2018.
- [20] **Abdelhek Meklid**. Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate Titanate de plomb (PZT), (Thèse Doctorat), Université Mohamed Khider Biskra, (2018).
- [21] **ABBAMALIKA**, synthèse, caractérisation et étude des propriétés piézoélectriques des céramiques de type PZT:  $\text{Pb}_{1-y} \text{La}_y [\text{Zr}_x \text{Ti}_z (\text{Mo}_{1/3} \text{In}_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4} \text{O}_3$ . (these de doctorat), université Mohammed Khider biskra (2013).
- [22] **M. LEVINSON, M. DEKKER**, Recent advances in piezoelectric ceramics, p45-145 (1988).
- [23] **Bounab Karima**, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT, (Thèse Doctorat). Université Mohamed Kheider Biskra, (2015).
- [24] **R. Lévy et J. M. Jonathan**, L'optique non linéaire et ses matériaux, France (2000).
- [25] **H. Terauch and S. Lida, J. phys. Society-Japan**. Vol 53n°5, 1558, (1984).

- [26] **Y. Ichi** and **M. Takashinge, J. Phys. Society. Japan** 52 n°4,1127,(1983).
- [27] **F. Micheron**, Technique de l'ingénieur E 1890,(1982).
- [28] **G. Tammann** and **H. Kalsing, Z. Anorg. Allgen. Chem.** 10[2],68,(1985).
- [29] **A. Ballato**, Piezoelectricity : old effect, New thrusts, IEEE trans. Ultrason. Ferroelectric, Freq. Control 42(5)(1995).
- [30] **B. Jaffe**, Piezoelectric ceramics. London, Academic press, p317,(1971).
- [31] **JAFFE, B.** Piezoelectric ceramics. London: Academic Press, p 317. (1971).
- [32] **LAM KWOK HO.** Study of Piezoelectric Transducer in Smart Structure Application .(ThèseDoct). August (2005).
- [33] **ZelikhaNecira, Ahmed Boutarfaia, Malika Abba, Hayet Menasra, Nora Abdessalem.** Effects of Thermal Conditions in the Phase Formation of Undoped and Doped Pb (Zr<sub>1-x</sub> Ti<sub>x</sub>) O<sub>3</sub> Solid Solutions, Materials Sciences and Applications, Vol. 4, pp. 319- 323.(2013).
- [34] **Ali Mirzaei, Maryam Bonyani, Shahab Torkian.** Effect of Nb doping on sintering and dielectric properties of PZT ceramics, Processing and Application of Ceramics, Vol. 10, pp. 175–182. (2016).
- [35] **Berlincour, D.** Piezoelectric ceramic compositional development. J. Acoust. Soc. Am, Vol.91,n°5, p 3034-3040,(1992).
- [36] **Hayet Menasra.** Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: Pb<sub>0.95</sub> (La<sub>1-z</sub>, Bi<sub>z</sub>)<sub>0.05</sub> [(Zr<sub>0.6</sub>, Ti<sub>0.4</sub>)<sub>0.95</sub>(Mn<sub>1/3</sub>, Sb<sub>2/3</sub>)<sub>0.05</sub>]O<sub>3</sub>.(Thèse Doctorat). Université Mohamed Khider-Biskra, (2015).
- [37] **J.M. Haussonne**, Céramiques pour composants électroniques, Techniques de l'ingénieur E1820.(1996).
- [38] **C. Huber**, Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences, thèse, Université Bordeaux I, (2003).
- [39] **R. Bouregba, G. Poullain, B. Vilquin, H. Murray**, Orientation control of textured PZT thin films sputtered on silicon substrate with TiO<sub>x</sub> seeding, Materials research bulletin, 35(9) 1381-1390. (2000).

- [40] **Karima, Hanini.** Coexistences de la phase tétragonale et la phase rhomboédrique à la frontière morphotropique de phase (FMP) dans le système  $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Al}_{1/5},\text{Cu}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$ . (Mémoire Magister). Université Mohammed Khider De Biskra, (2005).



**Chapitre II :**

**Techniques**

**expérimentales**

### II.1. Introduction

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

### II.2. Méthodes de préparation des oxydes mixtes

La chimie du solide offre divers modes de préparation des catalyseurs oxyde mixtes (spinelle, pérovskite, pyrochlore, ...). Les propriétés catalytiques de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, le but étant aussi d'augmenter leurs surfaces spécifiques, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxydes mixtes. Les principales méthodes utilisées pour cette voie peuvent être séparées en deux catégories selon le mode de synthèse.

- Synthèse par voie liquide.
- Synthèse par voie solide.

Nous résumons dans ce qui suit la méthode utilisée dans ce travail :

#### II.2.1. La méthode céramique

La méthode céramique (CM), c'est la méthode la plus simple pour la production de matériaux céramiques [3].

Dans les réactions à l'état solide, les matières premières et les produits finis sont à l'état solide (poudre), par conséquent les nitrates, les carbonates, les oxydes et autres peuvent être mélangés avec les rapports stœchiométriques [4].

La méthode céramique est caractérisée par le fait que les solides ne sont pas portés à leurs températures de fusion et les réactions s'effectuent à l'état solide. Une telle réaction ne se

produit qu'à l'interface entre les grains des solides. Lorsque la couche de surface a réagi, la réaction ne peut se poursuivre que si les réactifs diffusent depuis le cœur vers l'interface.

L'élévation de la température accélère la réaction car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'à température ordinaire [5].

Le (Tableau II.1) résume les avantages et les inconvénients de la méthode céramique [5,6].

**Tableau II.1** : les avantages et les inconvénients.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"><li>• Connue comme la méthode la plus simple pour la préparation solide.</li><li>• Précurseurs d'oxyde facilement disponibles.</li><li>• Méthode bien établie pour la préparation de pérovskites.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Elle met en jeu des hautes températures qui nécessitent des grandes quantités d'énergie.</li><li>• Techniquement difficile à produire des particules fines.</li><li>• Large distribution de taille.</li><li>• Mauvaise homogénéité et pureté.</li><li>• Difficultés à éviter les secondes phases.</li><li>• Mélange mécanique laborieux.</li><li>• Possibilité de vaporisation de composés toxiques.</li><li>• La lenteur des réactions à l'état solide ; le temps de réaction se mesure en heures et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique (vitesse d'échauffement et temps de maintien).</li></ul>

Afin d'éviter ces inconvénients, il est important que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des particules et qu'ils soient très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximum et réduire la distance de diffusion des réactifs [5].

### II.3. Procédure expérimentale

#### II.3.1. Produits de départ

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

##### II.3.1.1. Les produits de base

La préparation des solutions solides a basé trois oxydes. L'oxyde de plomb PbO Oxyde de Zirconium  $ZrO_2$  et Oxyde de titane  $TiO_2$ .

- **Oxyde de plomb PbO**

Le monoxyde de plomb de formule PbO est une poudre cristalline jaune obtenue par chauffage du plomb en présence d'air. Sa forme naturelle est la litharge [7].



**Figure II.1** : La poudre de monoxyde de plomb PbO.

Etant donnés les différents procédés de fabrication du pigment, les deux polymorphes de PbO sont susceptibles de rentrer dans la composition du Minium du commerce.

Conformément à la nomenclature internationale,  $\alpha$ -PbO désigne la variété quadratique du monoxyde de plomb, ou litharge,  $\beta$ -PbO désigne la variété orthorhombique, ou massicot.

Leurs principales caractéristiques cristallographiques sont présentées dans le (Tableau II.2) [8].

**Tableau II.2** : Les principales caractéristiques cristallographiques de monoxyde de plomb  
PbO

Espèce	Formule	Couleur	Système	Paramètres de maille (Å)
<b>Litharge</b>	$\alpha$ -PbO	Jaune orangé	Quadratique	a=3,96 c=5,01
<b>Massicot</b>	$\beta$ -PbO	Jaune vert	Orthorhombique	a=5,476 b=5,486 c=4,743

- **Oxyde de Zirconium (Zircon)  $ZrO_2$**

C'est une poudre blanche (**Figure II.2**), il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion, une conductivité thermique basse [9].

La structure est de type fluorine. La maille est monoclinique de paramètres  $a=5,14\text{Å}$ ,  $b=5,20\text{Å}$  et  $c = 5,21\text{Å}$ ,  $\beta = 80,45^\circ$ . Sa température de fusion est de  $2700^\circ\text{C}$  [10].



**Figure II.2** : Oxyde de Zirconium  $ZrO_2$ .

- **Oxyde de titane  $\text{TiO}_2$**

C'est une poudre blanche au froid et jaune au chaud (**Figure II.3**). Il présente un point de fusion à  $2000\text{ }^\circ\text{C}$  et un point d'ébullition à  $3000\text{ }^\circ\text{C}$ . Le rutile  $\text{TiO}_2$  est de structure quadratique et de paramètres  $a=4,59\text{ \AA}$  et  $c=2,96\text{ \AA}$  [11].



**Figure II.3** : Oxyde de titane  $\text{TiO}_2$ .

### II.3.1.2. 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  $\text{ABO}_3$ .

Dans notre travail, nous allons doper dans le site B par l'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , l'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  et Trioxyde d'Antimoine  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  et l'oxyde de samarium  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  dans le site A

- **L'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$**

Il est obtenu par le chauffage du  $\text{FeO}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) à la température de  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , sa couleur est rouge-brun (**Figure II.4**) et est utilisé dans les pâtes à basse température et les émaux [10].

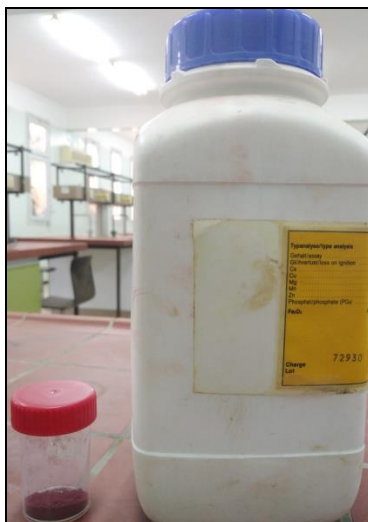


Figure II.4 : L'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

- **L'oxyde de Zinc  $\text{ZnO}$**

L'oxyde de zinc est une poudre blanche (**Figure II.5**). C'est un matériau polyvalent occupant une place de choix dans des domaines très différents. Au niveau structural, l'oxyde de zinc est un cristal de forme wurtzite [12].

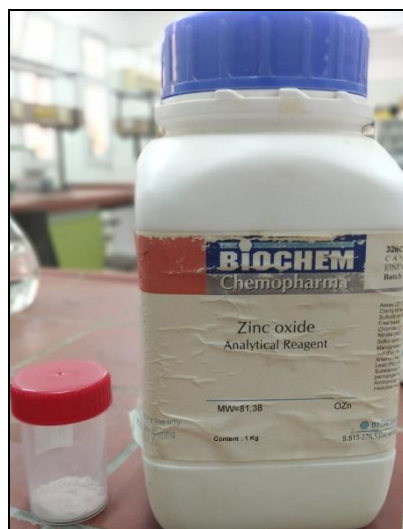


Figure II.5 : L'oxyde de Zinc  $\text{ZnO}$ .

- **Trioxyde d'Antimoine  $\text{Sb}_2\text{O}_3$**

Le trioxyde d'antimoine est sous forme d'une poudre cristalline blanche (**Figure II.6**). Le trioxyde d'antimoine est un composé inorganique de formule  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . C'est le plus important composé d'antimoine dans le commerce. Sa forme minérale est la valentinite et la

sénarmontite. On obtient le trioxyde d'antimoine en fondant la stibnite, oxydée à brut  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , dans des fourneaux à des températures allant de 850 à 1000 °C [13].

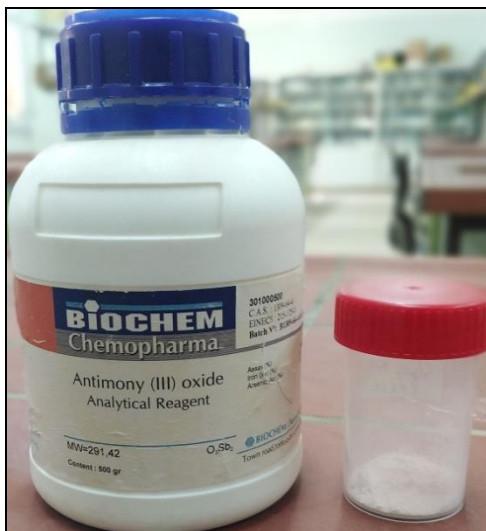


Figure II.6 : Trioxyde d'Antimoine  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

- **L'oxyde de samarium  $\text{Sm}_2\text{O}_3$**

L'Oxyde de Samarium est une poudre jaune pâle, il possède une température de fusion très élevée  $T_f = 2335$  °C. Le champ d'application possible de l'Oxyde de Samarium est extrêmement vaste, parmi ces applications, il est utilisé :[10]

- Comme composant d'un aimant permanent.
- Comme capteur de neutrons.
- Dans les condensateurs céramiques.
- Comme verre absorbant l'infrarouge.
- Comme catalyseur pour la déshydratation d'éthanol en éthène.
- Comme bouclier de protection céramique.



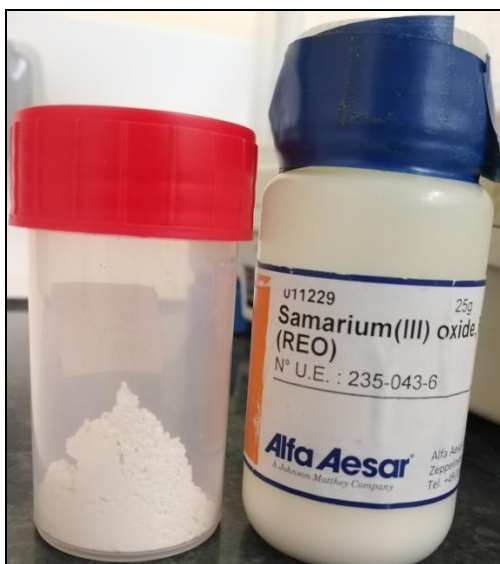


Figure II.7 : l'oxyde de samarium  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

### II.3.2. Mode de préparation des échantillons

Dans notre étude les céramiques de type PZT ont été synthétisées à partir d'un mélange d'oxydes. Les composés de départ sont des produits commerciaux :  $\text{PbO}$  (jaune),  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  et  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , Le (Tableau II.3) ci-dessous résume les caractéristiques des produits de départ. Ces composés sont des produits purs « pour analyse » pour lesquels le taux d'impuretés résiduelles n'affecte pas les propriétés physiques de façon remarquable.

Tableau II.3 : Caractéristiques des produits de départs.

L'Oxyde		Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Fournisseur
Les produits de base	$\text{PbO}$	223,20	99	Biochem
	$\text{ZrO}_2$	123,22	99	Biochem
	$\text{TiO}_2$	79,87	99	Biochem
Les dopants	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	159,69	98	Fluka
	$\text{ZnO}$	81,38	99	Biochem
	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	291,42	99	Biochem
	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	348,72	99.6	Alfa Aesar

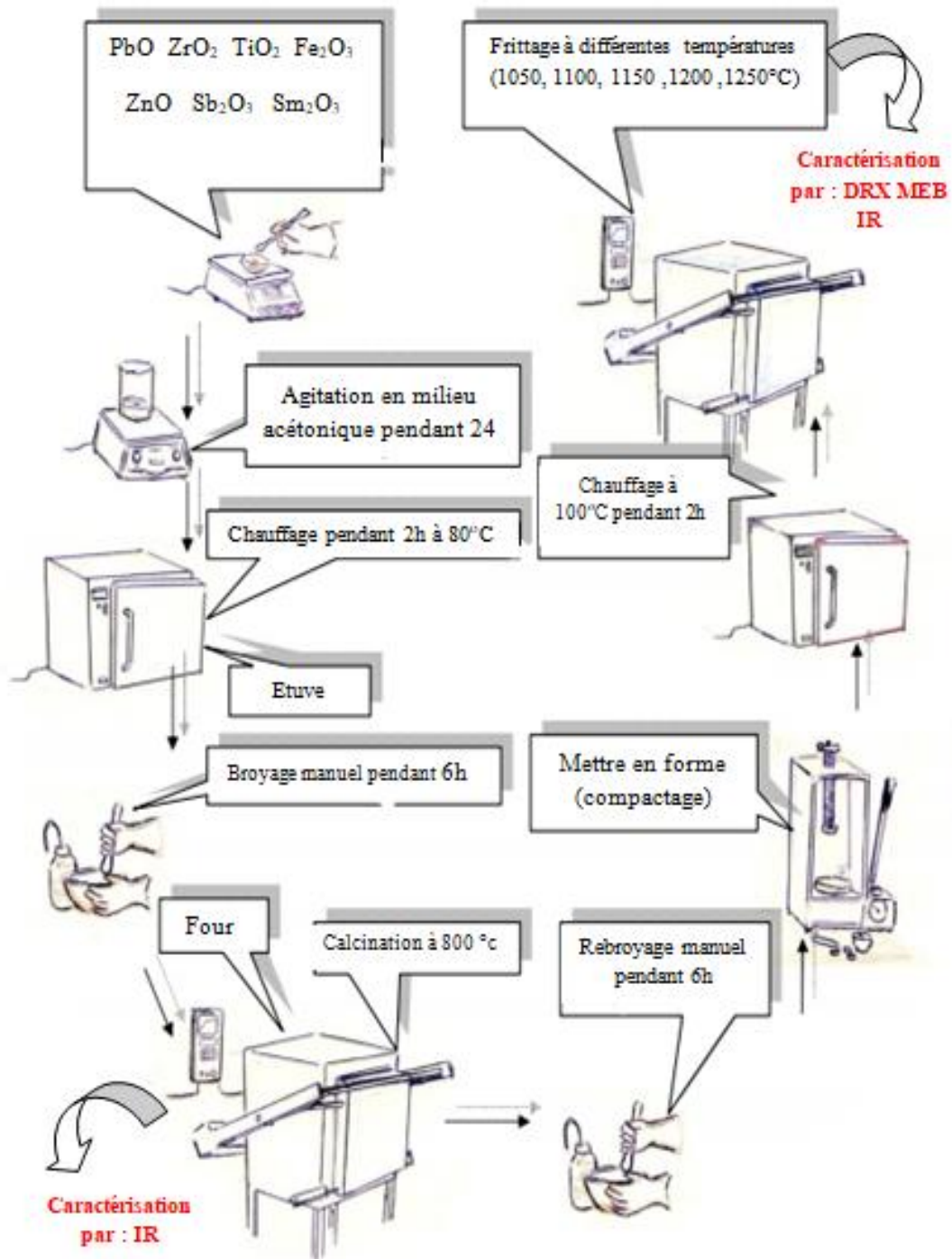


Figure II.8 : les différentes étapes de préparation des échantillons par la méthode voie solide.

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

### II.3.2.1. Pesée et agitation

Il s'agit d'une phase essentielle du cycle de fabrication d'une céramique. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. La pesée des oxydes, dont les proportions stœchiométriques, est effectuée à l'aide d'une balance à précision de +/- 0,0001 gr. Puis l'étape d'homogénéisation de nos poudres est réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique avec la présence d'acétone ( $T_{eb} = 56,05^{\circ}\text{C}$ ). Il faut noter que le choix de l'acétone s'est basé sur le fait que celui-ci possède un point d'évaporation basse, donc un séchage rapide.



Figure II.9 : pesée et agitation

### II.3.2.2. Etuvage

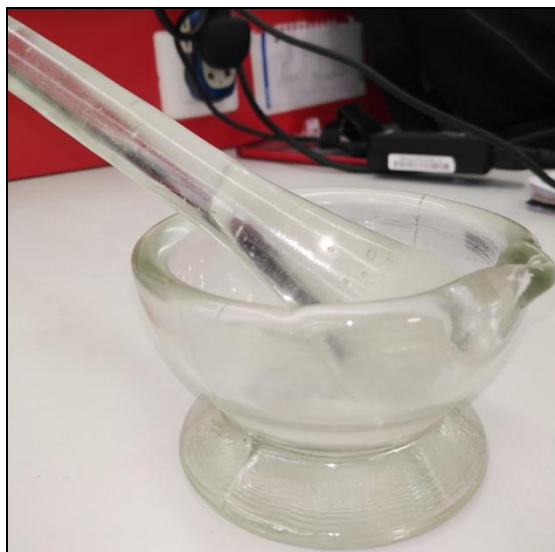
Cette étape consiste à sécher le mélange obtenu à une température  $80^{\circ}\text{C}$  pendant une deux heures jusqu'à l'évaporation d'acétone. Les composés sont de nouveau sous forme de poudre.



**Figure II.10** : Etuve

### II.3.2.3. Broyage

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



**Figure II.11** : Un mortier en ver.

### II.3.2.4. Calcination

Cette opération a pour but de transformer le mélange de poudre en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, ce matériau étant l'élément constitutif principal ou unique de la future céramique [14, 15]. On fait la calcination pour la formation de

la phase pérovskite. Dans ce but là, les échantillons, sont placés sur une plaque en céramique soumis à un cycle thermique au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée [16]. La calcination se fait dans un four (Nabertherm-D) à régulation programmable. On note que le cycle thermique de calcination de la solution solide PSZT-FZS broyée est motionné dans la (Figure II.12).

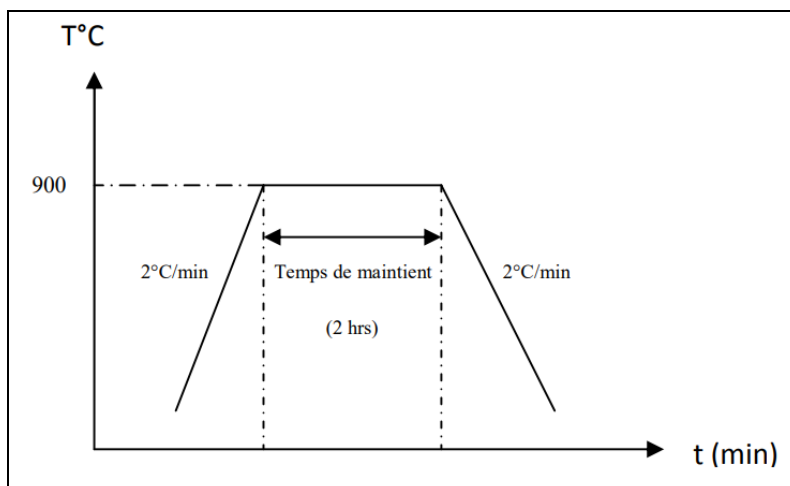


Figure II.12: Schéma des cycles de calcination.

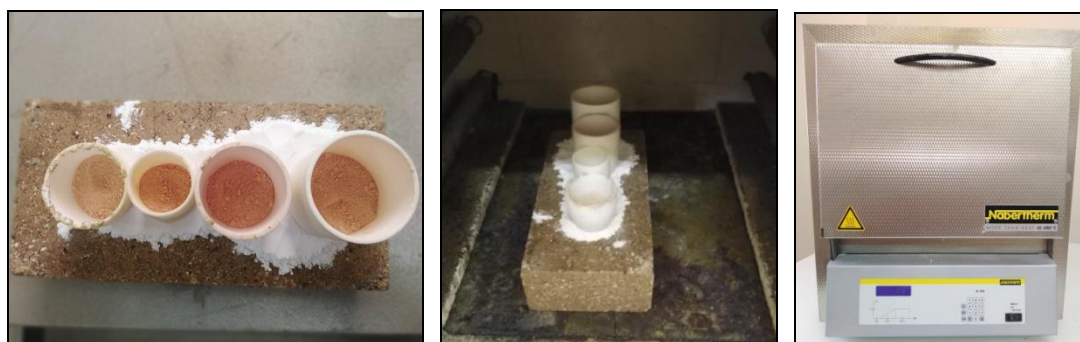


Figure II.13: le four utilisé dans la Calcination.

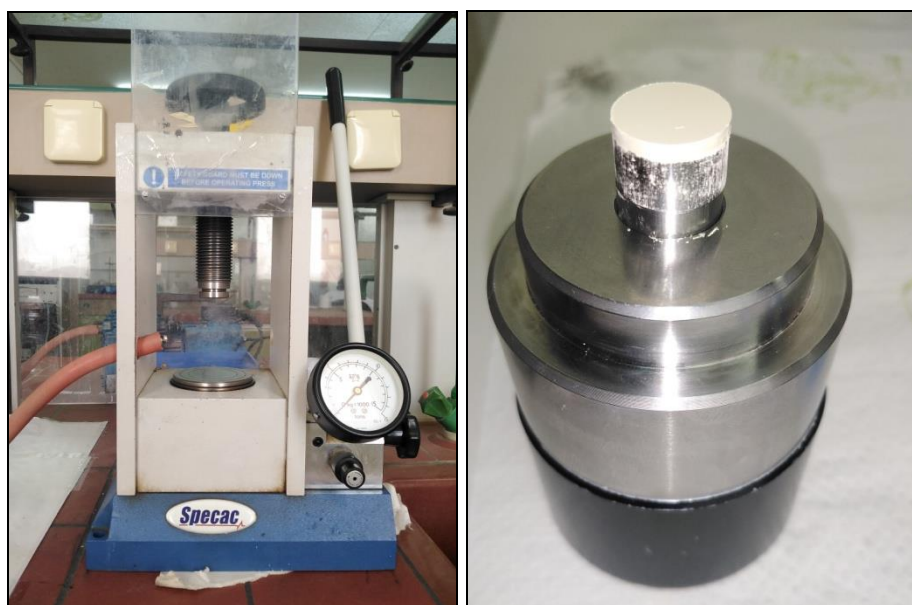
### II.3.2.5. Rebroyage

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



### II.3.2.6. La mise en forme

La mise en forme de nos échantillons de masses 1.2g est faite dans une matrice cylindrique, moule en acier, sous pression uni-axiale en utilisant une presse hydrostatique avec une pression variant de 1,5 à 3,5 tonnes par  $\text{cm}^2$  (**Figure II.14**). Un liant organique, (solution aqueuse d'alcool polyvinylique APV à 5% en masse dans l'eau), est ajouté, en quelques gouttes, pour favoriser le glissement des grains les uns par rapport aux autres et homogénéiser la pression lors de cette mise en forme. Ce liant est ensuite éliminé par traitement thermique [17].



**Figure II.14** : La presse et le moule utilisée pour la préparation des pastilles.

### II.3.2.7. Frittage

Le frittage de nos pastilles de **PZT** (pure et dopée) est effectué dans le même four programmable utilisé précédemment pour le traitement thermique de calcination. Le frittage se fait, en utilisant des creusets en alumine, sous une atmosphère saturée de plomb pour éviter la volatilisation de l'oxyde de plomb qui est très volatile à  $T \geq 900$  °C mais, qui forme une phase liquide et rend la diffusion de matière plus facile et accélère le frittage. Pour cela, une poudre de **PbZrO<sub>3</sub>**, choisie comme poudre d'enrobage en maintenant une tension de vapeur en **PbO** supérieur à celle de la céramique à fritter, est introduite en sandwich dans le creuset de frittage qui contient de la poudre d'oxyde d'Aluminium (**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**) (**Figure II.15**). Cette dernière sert également de tampon thermique pendant le refroidissement du four.

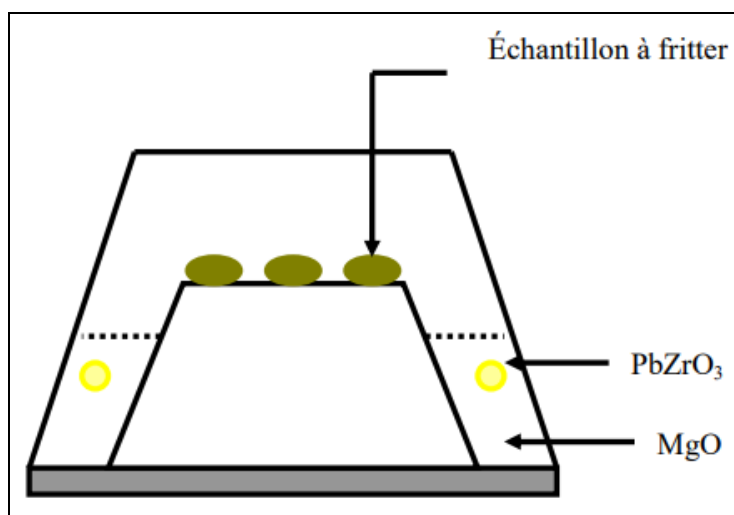


Figure II.15 : Dispositif de Frittage.

La température optimale de frittage de nos échantillons est déterminée par des essais sur des pastilles frittées à des températures comprises entre 1050 °C et 1250 °C. Le cycle de frittage (Figure II.16) comporte une montée lente en température de 2°/min jusqu'à la température définie. La durée du palier est de 2 heures sous atmosphère d'air. La descente s'effectue avec une cinétique très lente par refroidissement naturel lié à la coupure du chauffage du four.

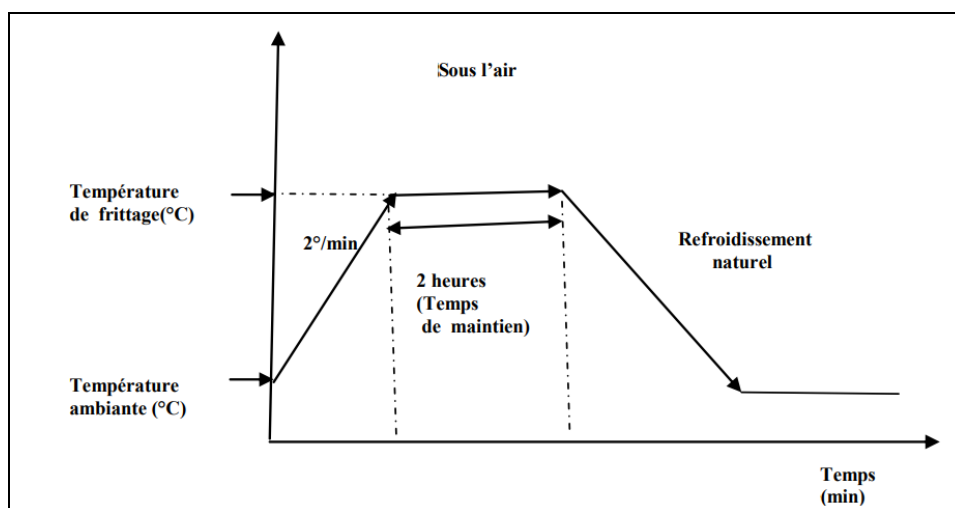


Figure II.16 : Schéma des cycles de frittage.

La perte de masse pour nos échantillons est contrôlée en pesant chaque pastille avant et après frittage ( $\Delta m$ ), elle ne doit pas dépasser les 2%. L'étude de la densité de ces échantillons nous permet de déterminer la température optimale de frittage. Il est utile de noter qu'une diminution des dimensions ou retrait, subie par la pastille, est observée. Le retrait traduit une

augmentation de compacité de la pastille qui atteint au moins 95%. Cette dernière se définit comme le rapport de la densité effective à la densité théorique (calculée à partir des résultats de la diffraction des rayons X) [17].



Figure II.17 : Les étapes de frittage.

### II.4. Techniques de caractérisation structurales des poudres calcinées et céramiques frittées

#### II.4.1. La 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 [10]. Afin d'optimiser la température de frittage pour les échantillons choisis dans cette étude, des mesures de densité sont réalisées à partir des mesures géométriques (diamètre et épaisseur) sur chaque pastille pour les quatre échantillons frittés à différentes température (1050, 1100, 1150, ,1200 et 1250 °C). Ces mesures sont faites par un pied à coulisse électronique.

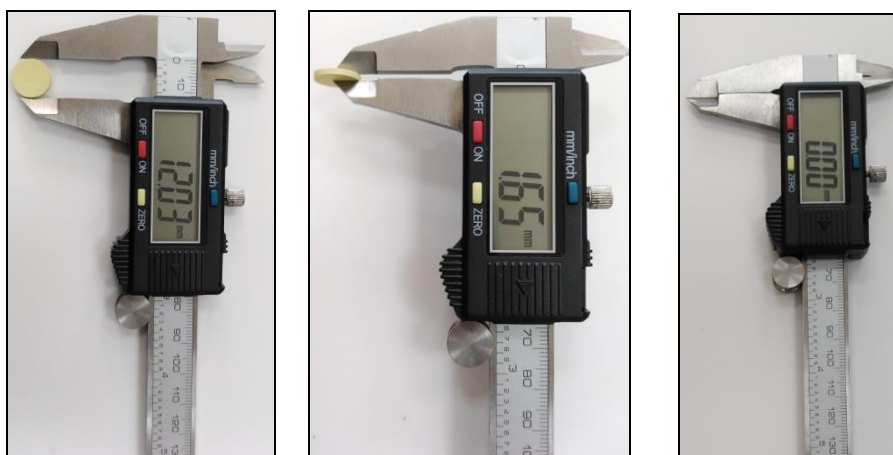


Figure II.18 : Pied à coulisse électronique.



La densité ( $d$ ) est calculée par la formule [18] :

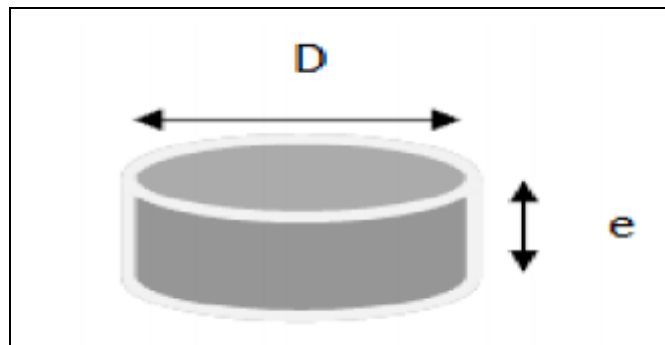
$$d = \frac{m}{\pi \left(\frac{\phi}{2}\right)^2 E} \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

Où

$m$  : Masse du pastille (g).

$\phi$  : Diamètre de la pastille (cm).

$E$  : Epaisseur du pastille (cm).



**Figure II.19** : la Forme de pastille utilisée pour le test de densité.

### II.4.2. 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.

La porosité est exprimée par la relation [18] :

$$p = 1 - \frac{d}{d_{\text{thé}}}$$

Où :

$d$  : densité calculée à l'aide d'unepalme électronique (g/cm<sup>3</sup>).

$d_{\text{thé}}$  : densité théorique (g/cm<sup>3</sup>).

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

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

La préparation des échantillons semble être un des paramètres essentiels à l'obtention des résultats reproductibles et de bonnes qualités, car les trois informations principales obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par l'échantillon [16,19]

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

La diffraction des rayons X par les cristaux a été découverte par Friedrich, Knipping et VonLaue en 1912 son principe s'articule sur la loi de Bragg. La (Figure II.19) illustre le principe de la loi de Bragg. Le cristal constitué de plans atomiques séparés d'une distance «  $d$  » reçoit un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde «  $\lambda$  ». Les mesures de diffraction de rayons X ont été effectuées en positions des plans diffractés sont données par la relation de Bragg comme suit [20] :

$$2 d(hkl) \sin \theta = n \lambda$$

Avec :

$d$  : distance inter-réculaire entre les plans référencés par les indices de Miller (hkl).

$\lambda$ : longueur d'onde des rayons X.

$\theta$  : angle de diffraction.

$n$  : ordre de diffraction.

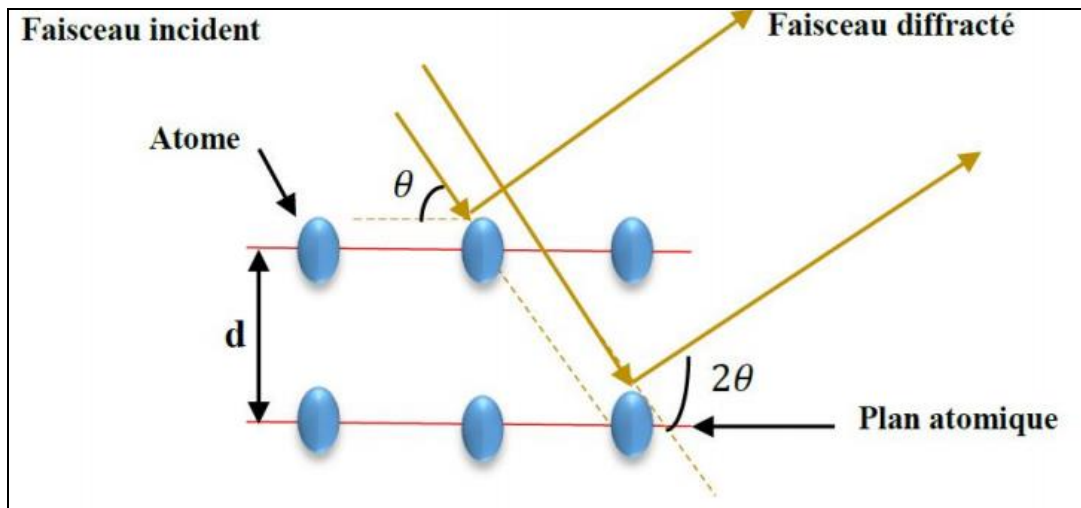


Figure II.20 : Principe de la loi de Bragg.

Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme  $I = f(2\theta)$ , La (Figure II.21) [10].

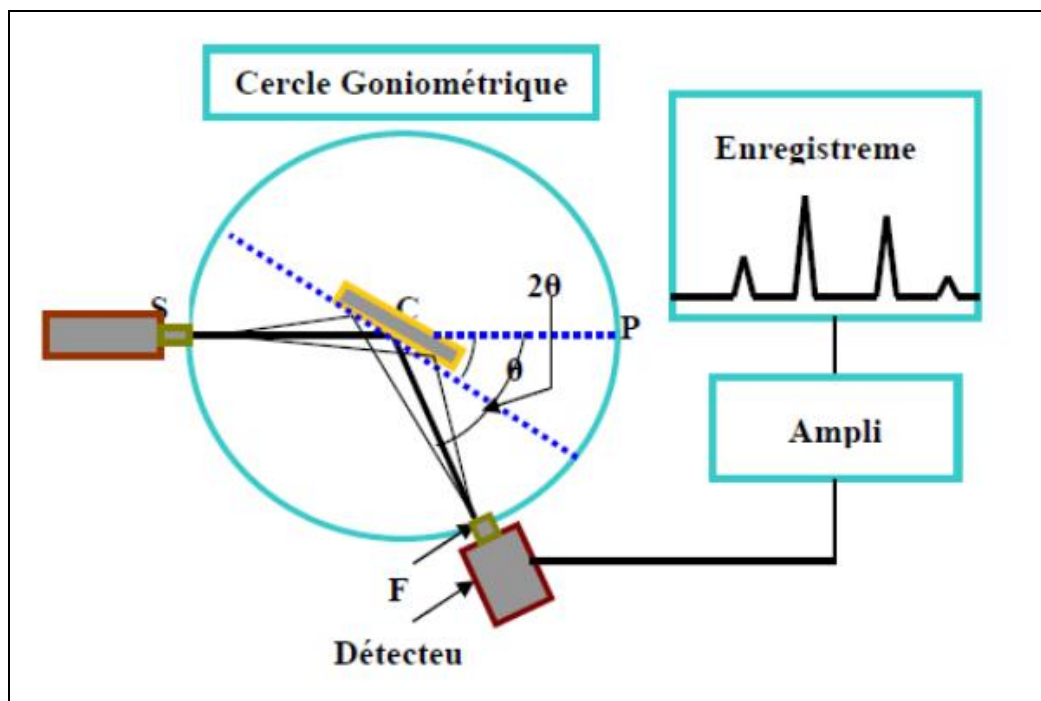
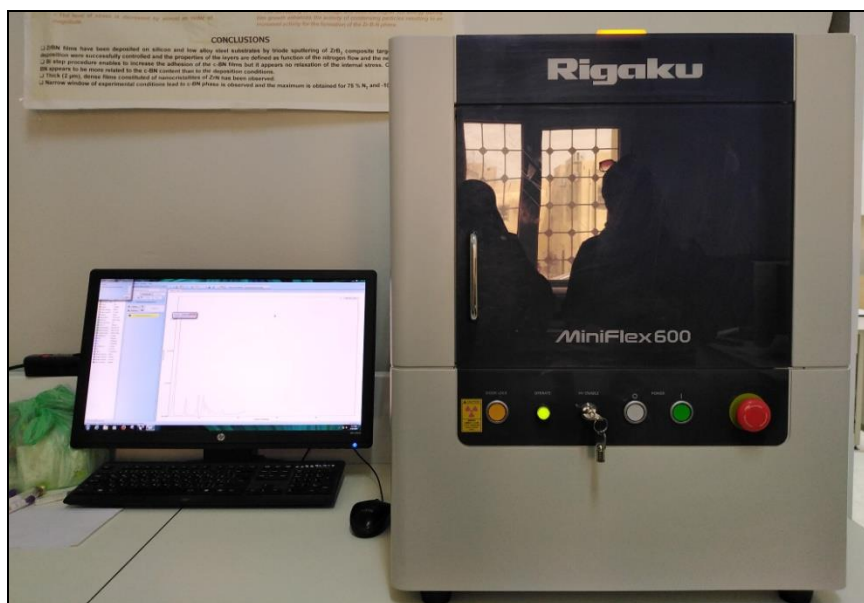


Figure II.21 : Principe du diffractomètre à poudre.

- **Diffractomètre MiniFlex 600 type Rigaku**

L'analyse radiocristallographique des échantillons à température ambiante a été réalisée à l'aide du diffractomètre MiniFlex 600 type Rigaku qui est installé aux niveaux de l'université de Biskra (**Figure II.22**).

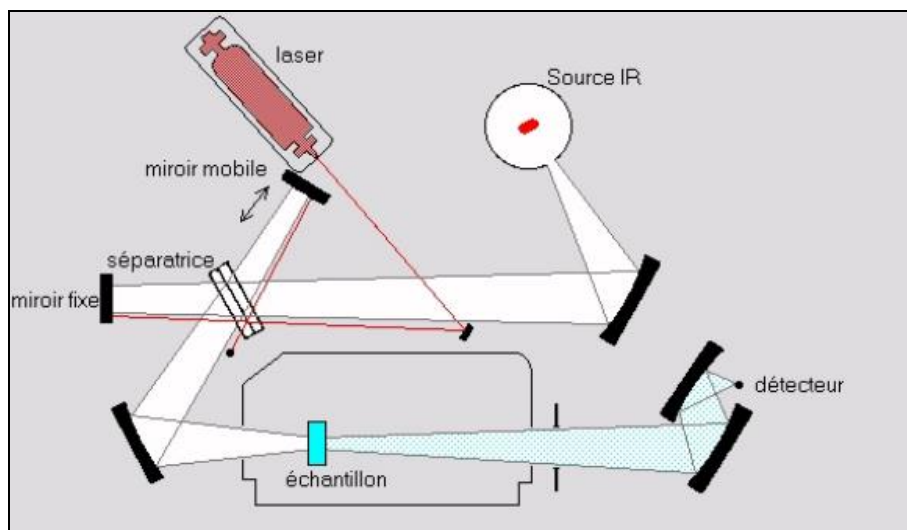


**Figure II.22:** Diffractomètre MiniFlex 600 type Rigaku.

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

#### II.4.4. Spectroscopie infrarouge (IR)

L'absorption des infrarouges (IR) (**Figure II.23**) résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire. Elle permet de montrer la présence de groupements atomiques spécifiques dans une phase donnée. Nous avons utilisé la technique d'analyse spectrale infrarouge par transformée de Fourier, désigné dans la suite par FTIR (Fourier Transform Infrared spectroscopy). Les mesures des spectres FTIR ont été effectuées avec l'appareil IR (Shimadzu) opérant dans la gamme  $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ , avec une résolution spectrale de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Cependant, chaque échantillon a été pastillé dans du bromure de potassium avec une proportion de 1 à 3 unités en masse, les spectres obtenus dans la gamme  $4000 \text{ à } 500 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figure II.23 :** Schéma de principe du spectrophotomètre FTIR et Spectromètre infrarouge FTIR utilisé.

### II.4.5. Microscopie électronique à balayage

Des mesures granulométriques et des observations au microscope électronique à balayage (MEB) sont réalisées pour nos échantillons. Ces mesures ont pour but d'étudier l'influence de pourcentage des dopants sur la morphologie des échantillons.

Les images sont réalisées à partir d'un balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau électronique focalisé, appelé sonde électronique. En tout point de la surface balayée, chacun des signaux émis par l'échantillon peut être détecté et transformé en un signal 48

électrique qui, après amplification, sert à moduler le faisceau d'un tube image dont le balayage est synchrone avec celui de l'objet par le faisceau électronique.

Cette technique permet d'estimer la distribution granulométrique, la taille moyenne des grains après le frittage est d'évaluer qualitativement la présence de porosité. Les micrographies sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type TESCAN-VEGA3 à l'université de BISKRA.



**Figure II.24** : Le microscope électronique à balayage de type TESCAN-VEGA3.

La (Figure II.25) est une coupe schématique d'un microscope électronique à balayage. L'ensemble des éléments permettant d'obtenir un faisceau d'électrons focalisé au niveau de l'échantillon constitue la colonne électronique [18.21].

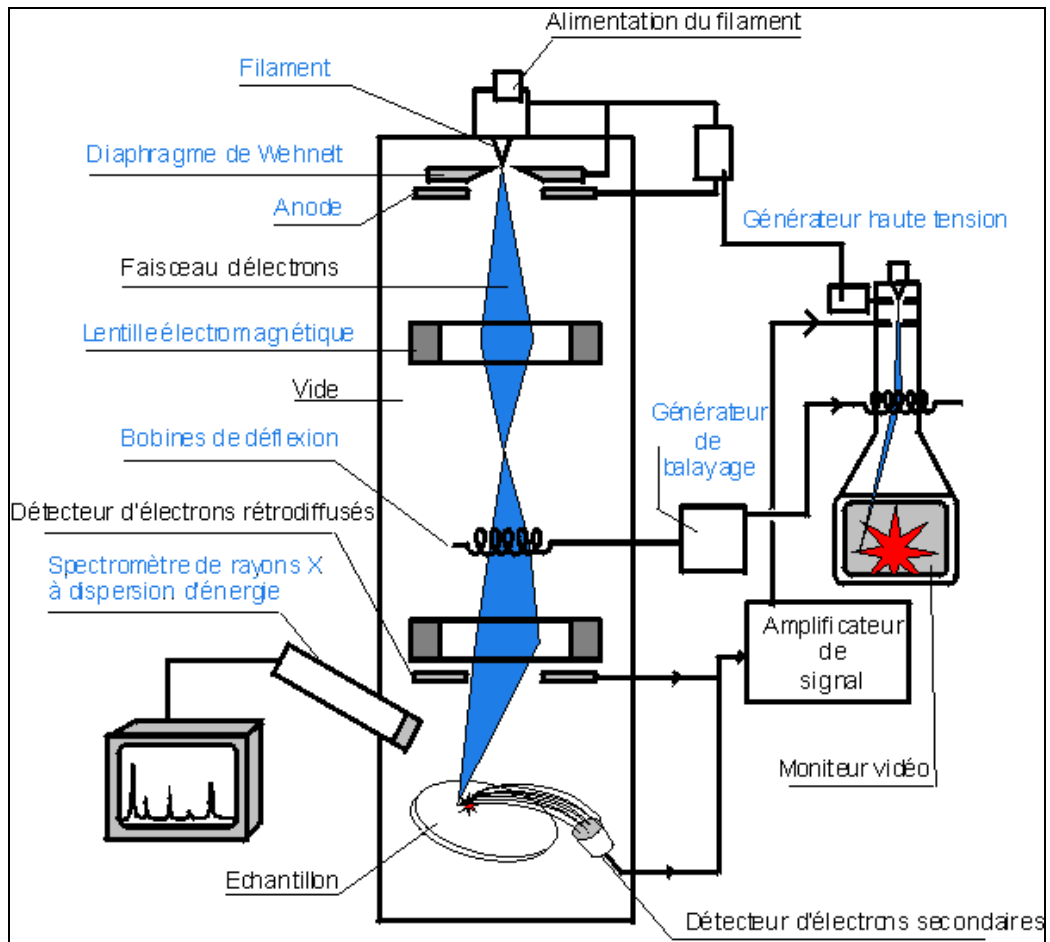


Figure II.25: Schéma du MEB.

### Références bibliographiques

- [1] **Benoit, Levasseur.** Effet des cations A et B dans la structure pérovskite. (Thèse de doctorat). Département De Génie Chimique Université Laval Québec, (2009).
- [2] **Niepce, Philippe Boch Jean-Claude.** “Matériaux et processus céramiques” and “Propriétés et applications des céramiques”. France : HERMES Science Europe Ltd, (2001).
- [3] **Rigoberto López-Juárez, Federico González and María-Elena, Villafuerte-Castrejón.** Lead-Free Ferroelectric Ceramics with Perovskite Structure, Chapter 15 from the book Ferroelectrics - Material Aspects, pp. 305-330. (2016).
- [4] **Nada F. Atta, Ahmed Galal and Ekram H. El-Ads.** Perovskite Nanomaterial's – Synthesis, Characterization, and Applications, Chapter and Applications 4 from the book Perovskite Materials - Synthesis, Characterization, Properties, pp. 107-151. (2016).
- [5] **Malika, Abba.** Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT :  $Pb_{1-y} La_y [Zr_x Ti_z (Mo_{1/3} In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4} O_3$ . (Thèse de Doctorat). Université Mohamed Khider-Biskra, (2013).
- [6] **AthaydeDaniel; Dornellas; Belo Horizonte.** Synthesis and characterization of perovskite materials for production of mixed ionic and electronic conduction membranes. Universidad Federal de Minas Gerais, (2015).
- [7] **Lide, David R.** CRC Handbook of Chemistry and Physics, American Chemical Society, Vol. 1,( 2008).
- [8] **Boden, D. P.** improved oxides for production of lead/acid battery plates, Journal of Power Sources, Vol. 73, pp. 56-59, (1998).
- [9] **S. Kalpakjian, S.R. Schmid.** Manufacturing Processes for Engineering Materials.
- [10] **Fraes, Kahoul.** Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP). (Thèse Doctorat). Université Mohamed Khider – Biskra,(2013).
- [11] **Angenault, Jacques.** Symétrie [et] structure : cristalochimie du solide. vuibert, (2001).
- [12] **Garsi, Souad Bencharif et Marwa.** Etude de l'effet tunnel dans une heterostructure semiconductrice ZnO / (Zn, Mg) O. (projet). Nice, France : Au Centre De Recherche Sur L'heteroEpitaxie Et Ses Applications (Université Nice-



- Sophia-Antipolis), (2013-2014).
- [13] **Feuille de produit.** TODINI AND CO. S.P.A, (2018).
- [14] **J. M. Hassonne**, Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique, French Edition, pp. 98- 99, Oct, 2002.
- [15] **J. M. Hassonne, J. L. Barton, P. Bowen, C. P. Carry**, Céramiques et verres, Presses polytechniques et universitaires, EPFL (Lausanne- Suisse), Oct. (2005).
- [16] **Hayet.Menasra**, Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire :  $Pb_{0.95}(La_{1-z},Bi_z)_{0.05}[(Zr_{0.6},Ti_{0.4})_{0.95}(Mn_{1/3},Sb_{2/3})_{0.05}]O_3$ , (Thèse Doctorat), Biskra : Université Mohamed Khider Biskra, (2015).
- [17] **Zelikha, NECIRA.** Étude de système quaternaire  $xPbZrO_{3-y}PbTiO_{3-z}Pb(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{1/2}O_{3-z}Pb(Ni_{1/3},Sb_{2/3})_{1/2}O_3$  près de la frontière morphotropique de phase(FPM), (Thèse Doctorat), Université Mohamed Kheider– Biskra, (2018).
- [18] **MeklidAbdelhek and Boutarfaia Ahmed.** The effects of sintering temperature and titanium ratio on structural and electrical properties of new pzt-cns ceramics. Journal homepage : [http://iieta.org/Journals/MMC/MMC\\_C](http://iieta.org/Journals/MMC/MMC_C), 79(1) :1–5,( 2018).
- [19] **Giovanni Berti, Rob Delhez, S. Norval, B. Peplinski, E. Tolle, J. Verollet** .Standardisation of X-Ray Powder Diffraction Methods. [éd.] Eric J. Mittemeijer and Udo Welzel Yvonne Andersson. Materials Science Forum, pp. 31-34(2004).
- [20] **I. Rahmani1, H. Meradi1, H. Merabet1, R. Graine1Bedoud, Khouloud.** L'effet Thermique sur les Couches Minces du  $TiO_2$  Déposé par la Méthode de Pulvérisation Cathodique, 5ème Conférence Internationale des Energies Renouvelables (CIER), Vol. 30, pp. 43-46,(2017).
- [21] **Z. NECIRA.** Thèse de Magister. Université de biskra (2005).

**Chapitre III :**  
**Etude structurale**  
**et morphologique**  
**de la solution solide**  
**PSZT-FZS**

### III.1. Introduction

La céramique piézoélectrique populaire est titanate de zirconate de plomb (PZT), constitué d'une structure pérovskite [1]. Les céramiques à base de Pb (Zr, Ti) O<sub>3</sub> attestent de l'importance de ces matériaux au voisinage de la frontière morphotropique de phase où coexistent les deux phases et exhibent les valeurs les plus élevés de la constante diélectrique et du facteur de couplage. Cette frontière sépare les deux phases ferroélectriques, l'une tétragonale et l'autre rhomboédrique. Les céramiques PZT ont été étudiées plus que tout autre ferroélectrique en raison de leurs excellentes propriétés diélectriques [2,3]. Ces propriétés sont généralement améliorées par l'ajout d'un ou plusieurs cations qui vont se substituer au Pb<sup>+2</sup> en site A et/ou couple (Zr<sup>+4</sup> / Ti<sup>+4</sup>) en site B de la structure pérovskite [3]. Dans ce chapitre, nous allons voir les résultats d'étude structurale et morphologique des différents nouveaux matériaux à base de PZT synthétisés par voie solide, dopée au site B de la pérovskite par Fe<sup>+3</sup>, ZnO<sup>+2</sup> et Sb<sup>+3</sup>.

### III.2. Synthèse

L'objectif principal de cette étude est de localiser la frontière morphotropique de phase (FMP) séparant les deux phases dans la solution solide PZT dopée. La synthèse de nos échantillons a été faite par la méthode céramique (la voie solide), définie de façon détaillée dans le chapitre II. La formule chimique de nos échantillons que nous avons choisie pour cette étude est : **Pb<sub>(1-y)</sub>Sm<sub>y</sub> [Zr<sub>x</sub> Ti<sub>0,98-x</sub> (Fe<sub>1/5</sub>Zn<sub>1/5</sub>Sb<sub>3/5</sub>)<sub>0,02</sub>] O<sub>3</sub>**

Avec : X prend les valeurs 0.49; 0.50 ; 0.51 ; 0.52 successivement

Y est fixée et prend la valeur 0.05 toujours

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

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

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

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

Tableau III.1: Différentes compositions préparées pour notre étude.

N° d'échantillon	Matrice	FZS/Zr/Ti
1	$\text{Pb}_{0.95}\text{Sm}_{0.05} [\text{Zr}_{0.49}\text{Ti}_{0.49} (\text{Fe}_{1/5}\text{Zn}_{1/5}\text{Sb}_{3/5})_{0.02}] \text{O}_3$	2/49/49
2	$\text{Pb}_{0.95}\text{Sm}_{0.05} [\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.48} (\text{Fe}_{1/5}\text{Zn}_{1/5}\text{Sb}_{3/5})_{0.02}] \text{O}_3$	2/50/48
3	$\text{Pb}_{0.95}\text{Sm}_{0.05} [\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.47} (\text{Fe}_{1/5}\text{Zn}_{1/5}\text{Sb}_{3/5})_{0.02}] \text{O}_3$	2/51/47
4	$\text{Pb}_{0.95}\text{Sm}_{0.05} [\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.46} (\text{Fe}_{1/5}\text{Zn}_{1/5}\text{Sb}_{3/5})_{0.02}] \text{O}_3$	2/52/46

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

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

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

	Rayon ionique (Å)	N° De Valence	Composition			
			N°1	N°2	N°3	N°4
<b>Pb<sup>+2</sup></b>	1,49	2	95	95	95	95
<b>Sm<sup>+3</sup></b>	0,96	3	5	5	5	5
<b>Zr<sup>+4</sup></b>	0,72	4	49	50	51	52
<b>Ti<sup>+4</sup></b>	0,605	4	49	48	47	46
<b>Zn<sup>+2</sup></b>	0,74	2	0,4	0,4	0,4	0,4
<b>Sb<sup>+3</sup></b>	0,77	3	1,2	1,2	1,2	1,2
<b>Fe<sup>+3</sup></b>	0,645	3	0,4	0,4	0,4	0,4
<b>O<sup>-2</sup></b>	1,40	2	100	100	100	100

#### III.3. 1. Condition d'électroneutralité

Le (Tableau III.3) représente les résultats de la condition d'électroneutralité de chaque échantillon de PSZT-FZS étudié.

**Tableau III.3:** Les conditions d'électroneutralité.

	X	$\sum_{i=1}^k X_{A_i} n_{A_i}$	$\sum_{j=1}^l X_{B_j} n_{B_j}$	$\frac{\sum_{i=1}^k X_{A_i} n_{A_i} + \sum_{j=1}^l X_{B_j} n_{B_j}}{\sum_{j=1}^l X_{B_j} n_{B_j}}$
<b>Composition N°1</b>	0,49	2,05	3,976	6,026
<b>Composition N°2</b>	0,50	2,05	3,976	6,026
<b>Composition N°3</b>	0,51	2,05	3,976	6,026
<b>Composition N°4</b>	0,52	2,05	3,976	6,026

On observe que la somme des nombres de valence pour la partie A et B de la structure pérovskite est près de six (6,026) pour toutes les compositions.

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

### III.3. 2. Condition Stœchiométrique

Le (Tableau III.4) représente les résultats de la condition stœchiométrique de chaque composition de PSZT-FZS étudié.

**Tableau III.4 :** La condition stœchiométrique.

	X	$\sum_{i=1}^k X_{A_i}$	$\sum_{j=1}^l X_{B_j}$
<b>Composition N°1</b>	0,49	1	1
<b>Composition N°2</b>	0,50	1	1
<b>Composition N°3</b>	0,51	1	1
<b>Composition N°4</b>	0,52	1	1

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

### III.3. 3. Condition géométrique

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

**Tableau III.5** : La condition géométrique.

	X	T
Composition N°1	0,49	0,9815
Composition N°2	0,50	0,9809
Composition N°3	0,51	0,9804
Composition N°4	0,52	0,9798

D'après les valeurs du facteur de tolérance illustré dans le (**Tableau III.5**). On observe que la valeur de ce facteur pour l'ensemble des compositions est inférieure à 1, ce qui confirme que les compositions qu'on a sélectionnés pour cette étude sont stables en terme géométrique, car la structure pérovskite sera plus stable à  $0,75 < t < 1$ .

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

Les échantillons de 15g sont préparés à partir d'un mélange des oxydes (produits de base et dopants) selon la stœchiométrie des compositions :

**Tableau III.6:** Les masses nécessaires des oxydes pour les différentes compositions.

Les oxydes (g)	Composition			
	N°=1	N°=2	N°=3	N°=4
<b>PbO</b>	9.8592	9.8460	9.8328	9.8196
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	2.8074	2.8608	2.9142	2.9673
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1.8197	1.7801	1.7407	1.7014
<b>ZnO</b>	0.0150	0.0150	0.0150	0.0149
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.0147	0.0147	0.0147	0.0147
<b>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.0808	0.0807	0.0806	0.0805
<b>Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.4029	0.4023	0.4018	0.4013

### **III.4. Résultats et discussion**

#### **III.4.1. Etude morphologique des céramiques PSZT-FZS**

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

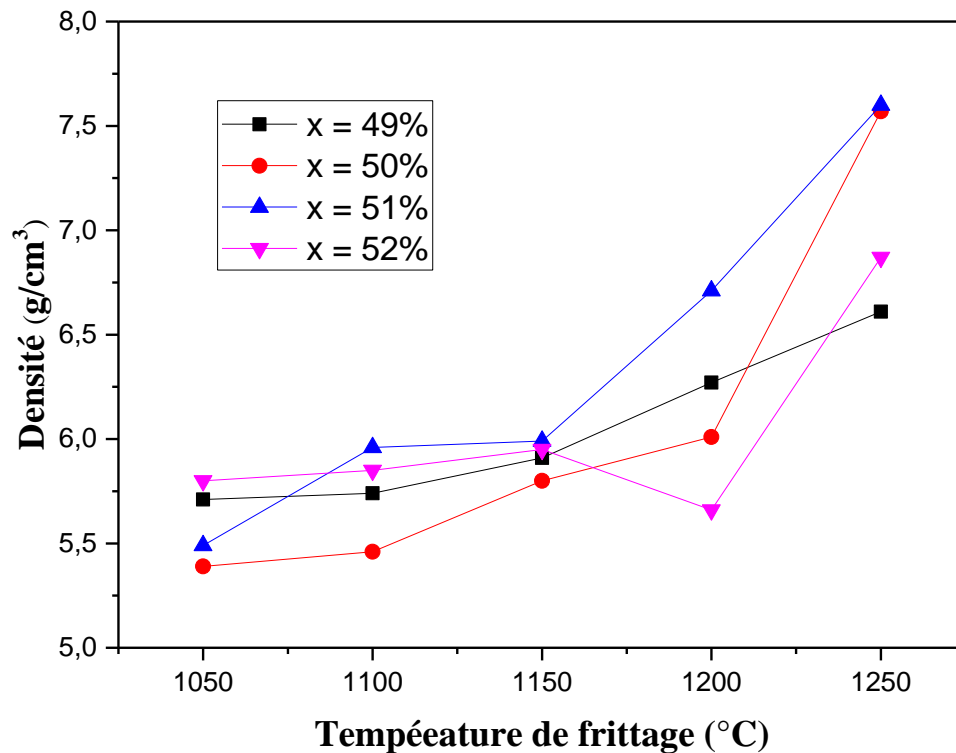
##### **III.4.1.1. La densité**

L'étude de la densité est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage optimale. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [3].

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

- **Evolution de la densité en fonction de la température de frittage**

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



**Figure III.1:** Evolution de la densité en fonction de la température de frittage.

D'après cette figure on observe la même allure pour l'ensemble des courbes : la densité est minimale pour une température de frittage  $TF = 1050\text{ °C}$ , elle commence à croître jusqu'à atteindre une valeur maximale à une température de frittage  $TF = 1250\text{ °C}$  ce qui signifie que la température optimale de frittage est  $1250\text{ °C}$ .

L'augmentation de la densité implique une diminution du nombre et de dimension des pores, donc le volume de la maille diminue et par conséquent la structure devient plus compacte [4].

La température de frittage optimale dépend de plusieurs facteurs tels que : l'addition des impuretés, la vitesse de frittage, le temps de maintien ainsi que la quantité de  $PbZrO_3$  ajoutée pour minimiser la volatilisation de  $PbO$  [5,6].

- **Evolution de la densité en fonction de la composition**

L'évolution de la densité des différents échantillons de PSZT-FZS frittée à 1050, 1100, 1150, 1200 et 1250°C en fonction du taux de Zirconium (Zr) est illustrée dans la (Figure III.2).



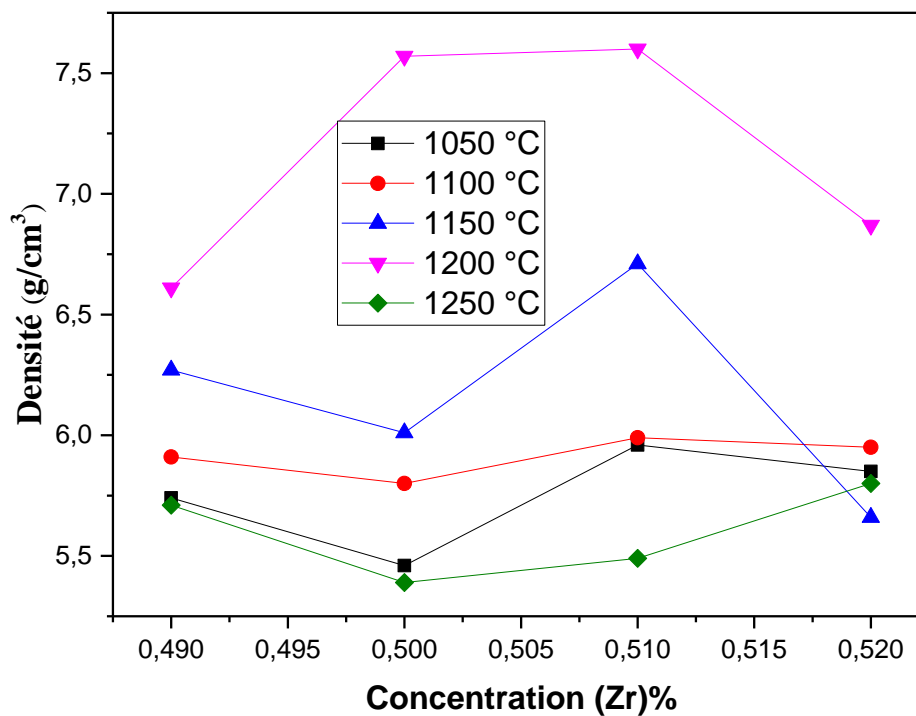


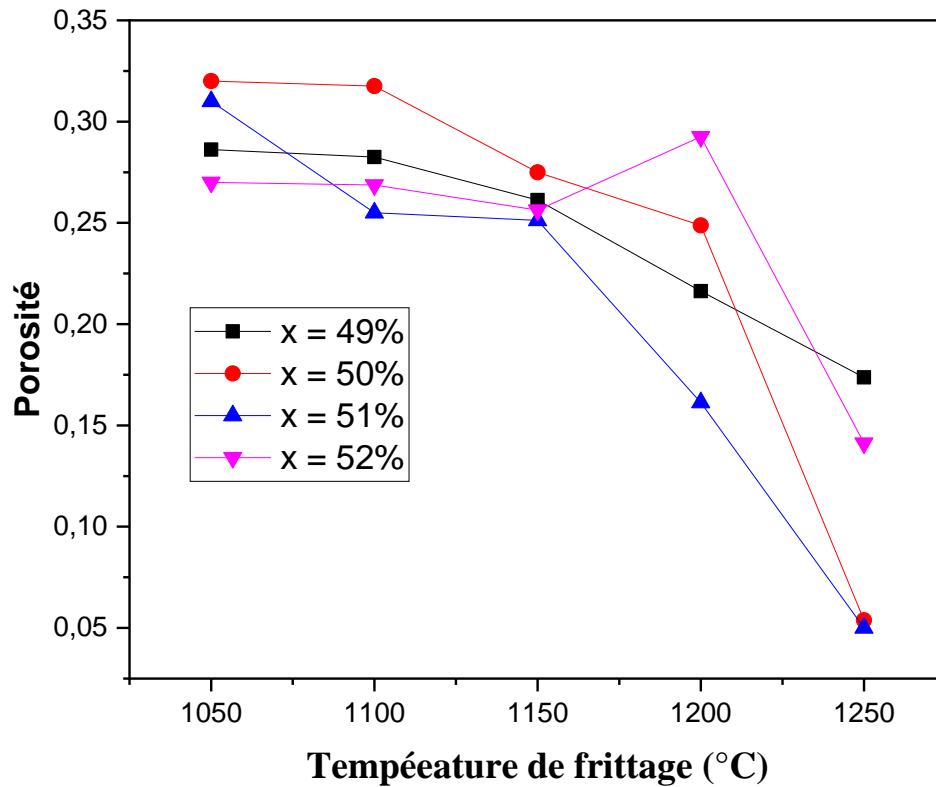
Figure III.2 : Evolution de la densité en fonction du taux de Zirconium (Zr).

La (Figure III.2) représente l'évolution de la densité des différents échantillons de PSZT-FZS frittés à 1050, 1100, 1150, 1200 et 1250°C en fonction de la concentration de Zirconium. Il est clair d'après cette figure que la densité des échantillons est maximale à une température de frittage égale à 1250 °C. On constate aussi que pour la composition (02/51/47) à 1250 °C la densité prend la valeur maximale de 7.6 g/cm<sup>3</sup> (95% de la densité théorique), Donc, l'échantillon N°3 présente la meilleure valeur de la densité.

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

#### III.4.1.2. La porosité

La (Figure III.3) présente la variation de la porosité en fonction de la température de frittage pour les différents échantillons. Nous constatons que l'allure des courbes de la porosité est l'inverse de celles de la densité, elle diminue jusqu'à un minimum qui correspond à la densité maximale à 1250°C ce qui confirme que la température optimale de frittage est 1250°C.



**Figure III.3:** Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage.

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

La valeur minimale de la porosité pour l'échantillon (2/51/47) à 1250 °C est de 0.05. Ce qui confirme que la densité prend la valeur maximale pour cet échantillon.

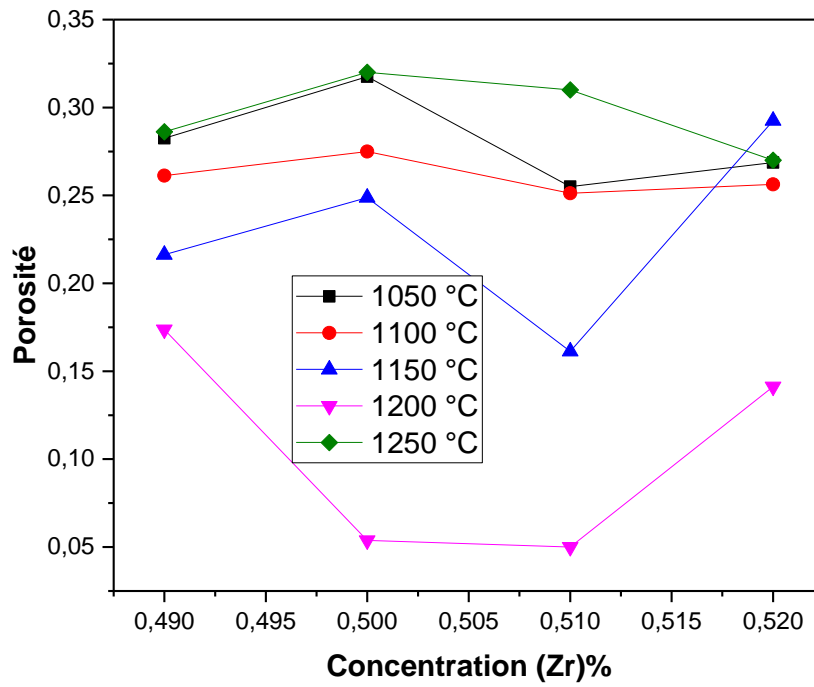
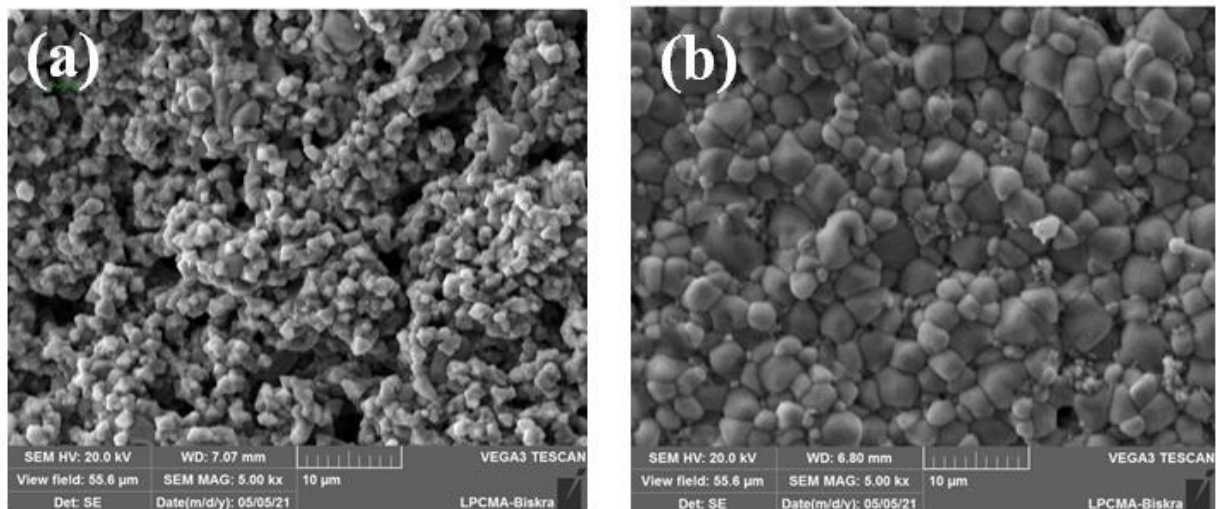


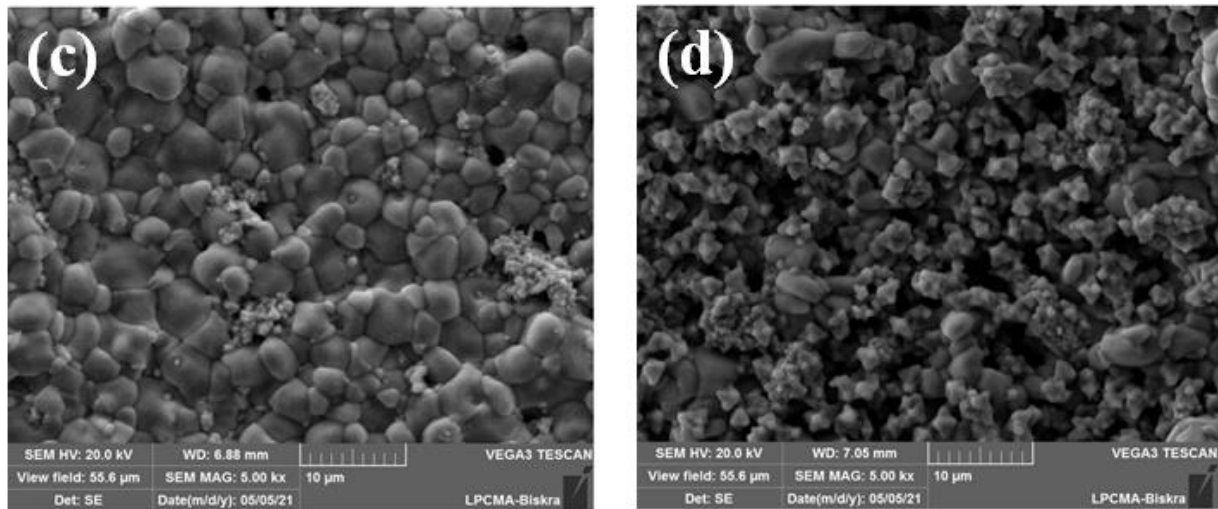
Figure III.4: Evolution de la porosité en fonction de Zirconium (Zr).

### III.4.1.3 Microstructure

#### a).La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la forme et la taille des grains. La taille moyenne des grains après frittage et d'évaluer qualitativement la présence ou l'absence de porosité. La (Figure III.5) présente les micrographes prises par le microscope électronique à balayage (MEB) pour les quatre compositions frittées à 1250 °C : (a)- 2/49/49 ; (b)-2/50/48 ; (c)-2/51/47 ; (d)-2/52/46.





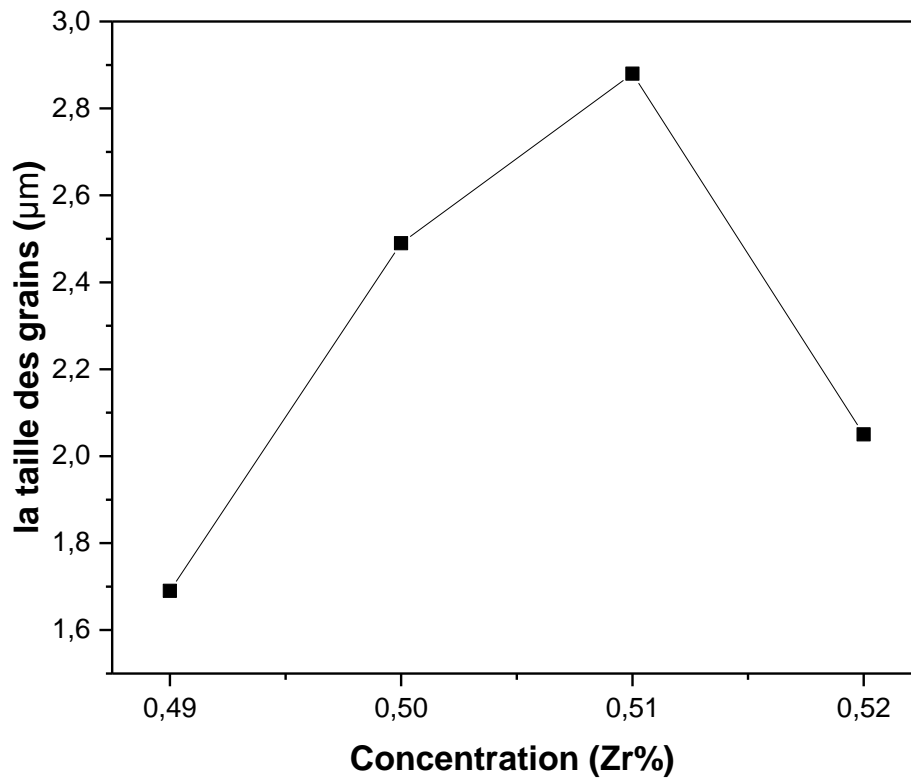
**Figure III.5** : Micrographes du MEB pour les quatre compositions frittées à 1250 °C : (a)- 2/49/49 ; (b)-2/50/48 ; (c)-2/51/47 ; (d)-2/52/46.

Pour les quatre compositions on observe que la distribution des grains est uniforme sur la totalité de la surface des compositions. Les micrographies des céramiques, montrent que les matériaux sont bien denses, elles justifient les densités élevées (la **Figure III.5**) confirment la densification des matériaux grâce aux mécanismes de diffusion de la matière au cours du frittage). Elles montrent aussi une porosité intergranulaire très faible pour la composition N° 3 (2/51/47) et une distribution étroite des grains dans chaque échantillon.

On observe que la taille moyenne des grains des quatre échantillons, calculer par le logiciel image J, varie entre 1,69  $\mu\text{m}$  et 2,88  $\mu\text{m}$  et la distribution des grains est uniforme.

Il est évident que les porosités ne sont pas entièrement éliminées au cours du frittage pour les quatre compositions, ce qui pourra influencer les propriétés électriques et électromécaniques de ces matériaux pérovskites lesquelles sont très dépendantes de leurs microstructures.

La **Figure III.6** décrit l'évolution de la microstructure avec le pourcentage des dopants des échantillons frittés à 1250 °C. La taille des grains augmente avec l'augmentation du taux de Zr et atteint une valeur maximale pour l'échantillon N° 3 (2,88  $\mu\text{m}$ ) puis elle diminue jusqu'à (6,89  $\mu\text{m}$ ) pour l'échantillon N° 4.

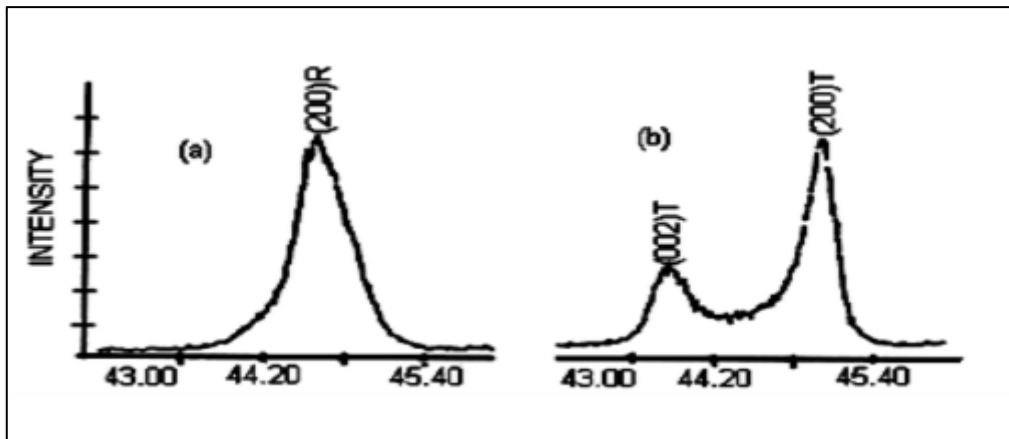


**Figure III.6** : L'évolution de la taille moyenne des grains en fonction du taux de zirconium pour toutes les compositions PSZT-FZS fritté à 1250°C.

### III.4.2. Caractérisation structurale des céramiques PSZT-FZS

#### III.4.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

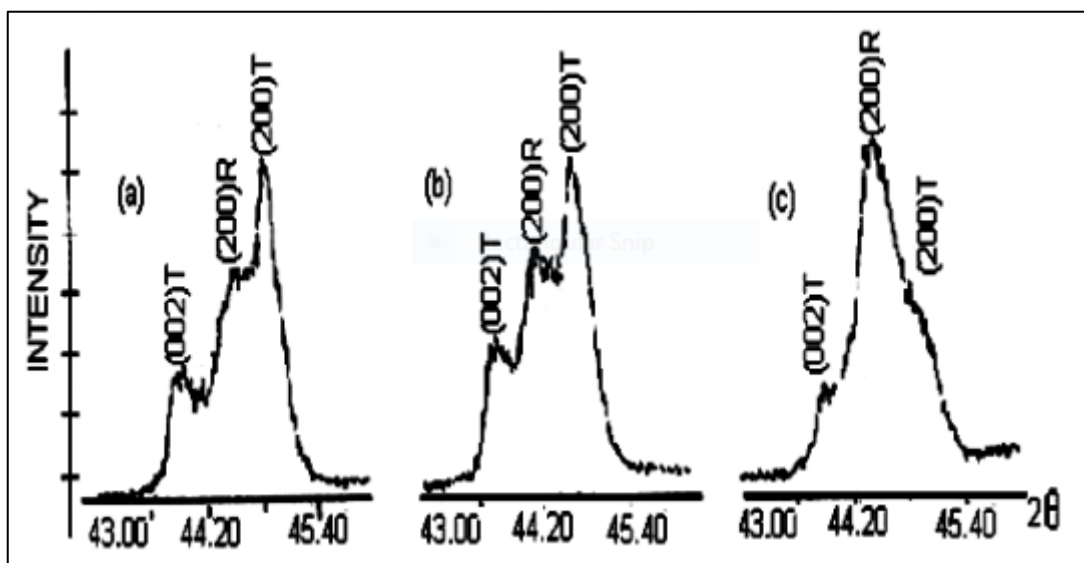
La (**Figure III.6**) montre les spectres DRX typiques de la phase rhomboédrique (R) et la phase tétragonale (T). En dessous de la température de Curie la structure de la céramique piézoélectrique de type PZT, se présente sous la forme de deux phases, l'une tétragonale (T) correspondant à la composition riche en  $\text{PbTiO}_3$ , l'autre rhomboédrique (R) correspondant à la composition riche en  $\text{PbZrO}_3$  [7, 8]. Dans la structure rhomboédrique (R), la raie (200) reste inchangée (**Figure III.7.a**), alors que dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002) (**Figure III.7.b**) [9].



**Figure III.7 :** Spectres de diffraction typiques des phases : tétragonale (T) et rhomboédrique (R).

La frontière morphotrope de phase (T+R) est déterminée par la méthode d'addition géométrique, c'est-à-dire l'observation des allures des raies diffractées.

L'allure des raies diffractées par les échantillons où coexistent les deux phases tétragonale et rhomboédrique (T+R) peut être représentée par trois types de diagramme de diffraction [10]. (Figure III.8-a, b, c)



**Figure III.8 :** Les différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R).

Il est à noter que de nombreux chercheurs ont reporté que la coexistence des phases tétragonale (T) et rhomboédrique (R) peut être détectée dans plusieurs régions du spectre de diffractogramme, elle n'est pas comprise dans telle ou telle région du spectre. Le (Tableau III.7) ci-dessous résume les régions en  $2\theta$  les plus importantes de coexistence des phases R et T.

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

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

➤ **Les poudres PSZT-FZS frittés**

Selon la bibliographie, la température de calcination des céramiques PZT dopées varie selon les dopants, en général, elle est entre 750 °C et 900 °C [11–13]. Les échantillons PSZT-FZS frittés à 1250 °C sont soigneusement broyés, puis analysés par diffraction des rayons X pour établir les phases cristallographiques : Tétragonale (T), Rhomboédrique (R) et Tétragonale–Rhomboédrique (T+R). Les échantillons frittés ont été caractérisés à l’aide d’un diffractomètre Miniflex 600 (Rigaku) utilisant le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda_{Cu\ K\alpha 1} : 1.54056 \text{ \AA}$ ). Les diagrammes de diffraction sont enregistrés dans le domaine angulaire  $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$  qui semble être suffisant pour l’identification des différentes phases. La diffraction du rayon X sur tous les échantillons de PSZT-FZS est effectuée à l’ambiante.

Les résultats de diffraction des rayons X concernant les quatre échantillons de PSZT-FZS dopé par ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui sont frittés à la température de frittage optimale 1250 °C sont représentés par leurs diffractogrammes (**Figures III.9, 10, 11 et 12**).

Les diffractogrammes montre qu’il y a une orientation préférentielle suivant le plan (hkl) (101) situé à l’angle de diffraction  $2\theta = 29^\circ$  [14].

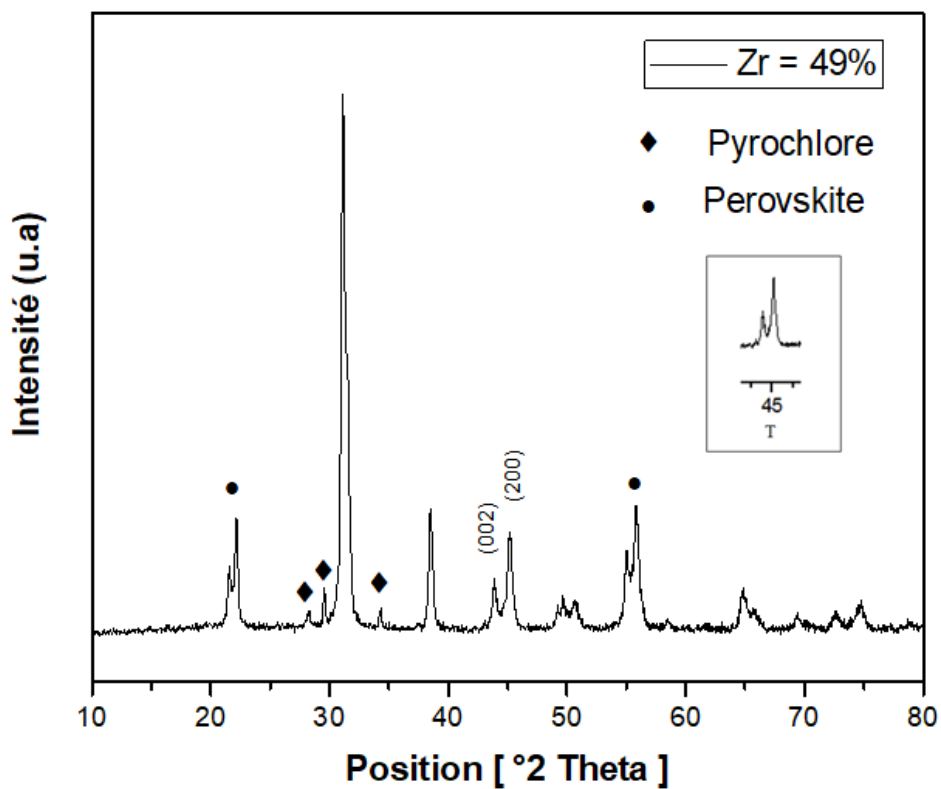


Figure III.9 : Diffractogramme de PSZT-FZS (49/49) frittés à 1250 °C.

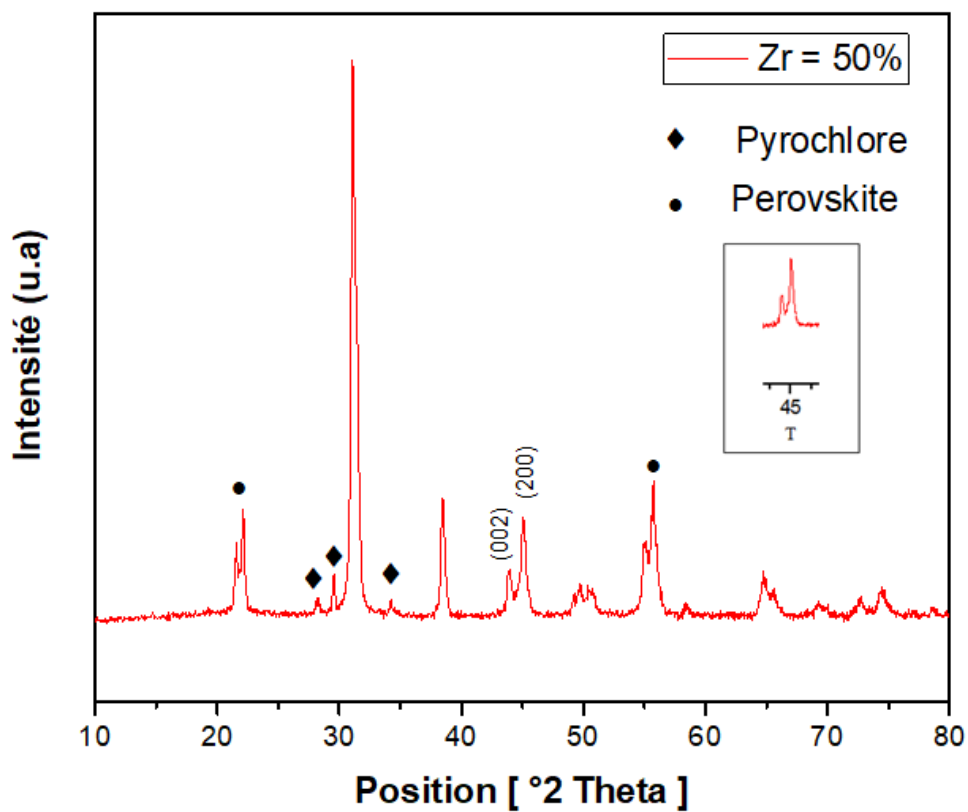


Figure III.10 : Diffractogramme de PSZT-FZS (50/48) frittés à 1250 °C.



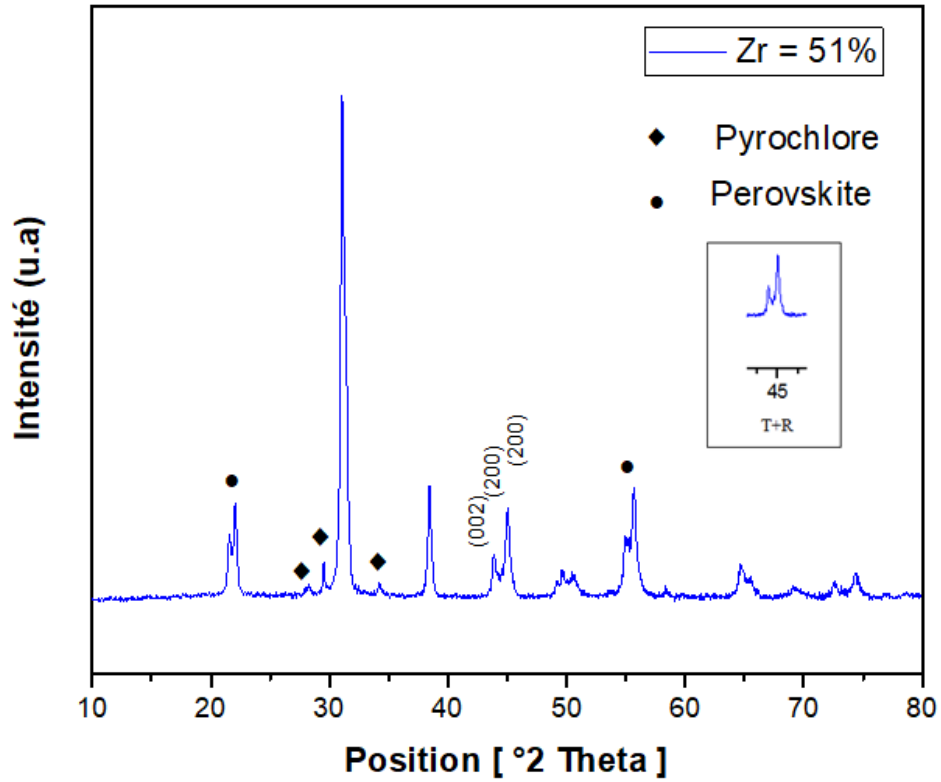


Figure III.11 : Diffractogramme de PSZT-FZS (51/47) frittés à 1250 °C.

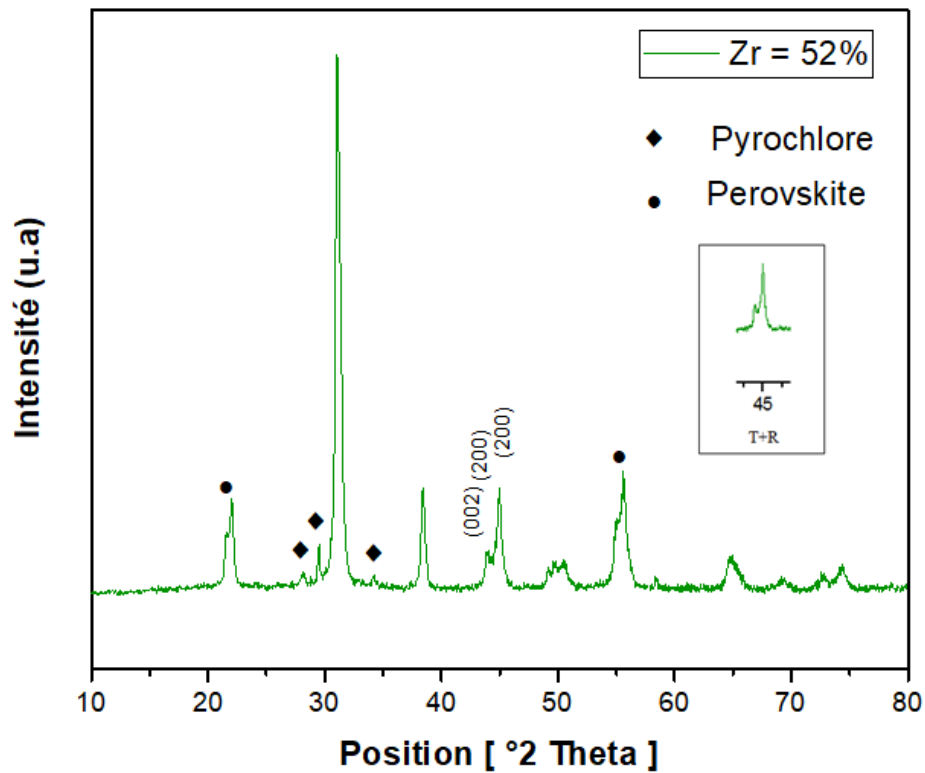
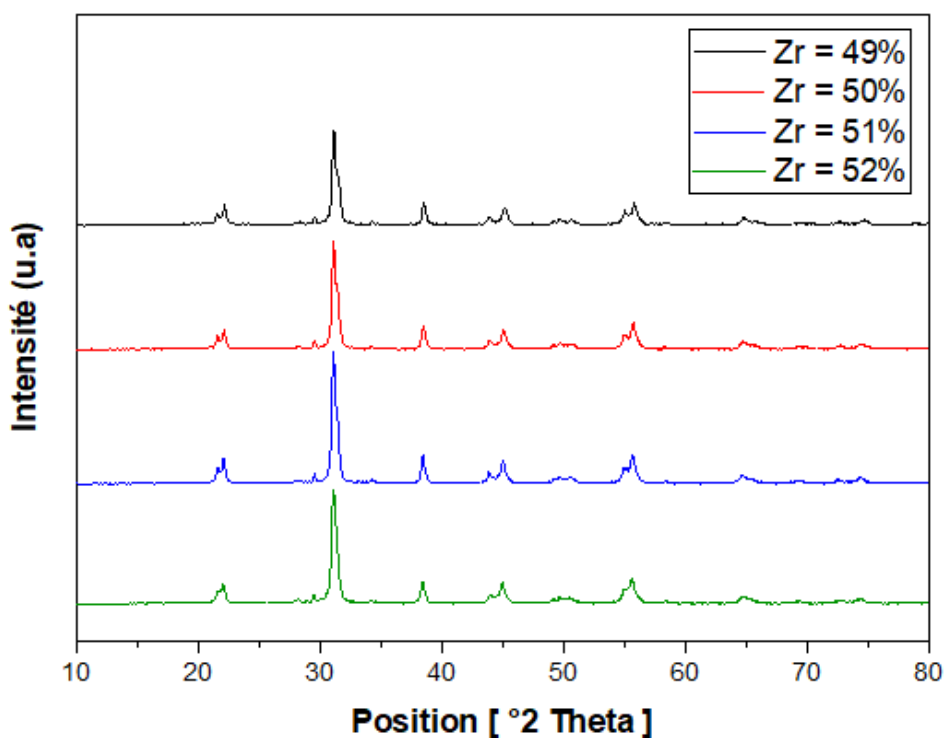


Figure III.12 : Diffractogramme de PSZT-FZS (52/46) frittés à 1250 °C.



**Figure III.13** : Diagrammes de rayons X pour tous les échantillons PSZT-FZS frittés à 1250 °C.

L'examen des diagrammes de diffraction des rayons X des différents échantillons de la solution solide PSZT-FZS frittée à 1250 °C ont montré la coexistence des deux phases ferroélectriques Tétraгонаle (T) et Rhomboédrique (R) (**Tableau III.8**). La coexistence des phases (T+R) est caractérisée par les pics (002) T, (200) T et (200) R dans le domaine 42-47°. Cette région est détectée pour les compositions N° 3 (51/47) et N°4 (52/46).

**Tableau III.8** : Nature des phases cristallographiques de tous les échantillons frittés à 1250 °C.

N ° Echantillon	Zr/Ti	Phase Cristallographique
1	49/49	T
2	50/48	T
3	51/47	T+R
4	52/46	T+R

On constate aussi la présence de la phase parasite (pyrochlore) pour tous les échantillons frittés à 1250 °C. Il faut noter que dans tous les compositions PSZT-FZS la phase pyrochlore reste majoritaire après frittage (la quantité de pyrochlore dépasse 6 %) [15] (Figure III.13).

La quantité relative de la phase pyrochlore est estimée en utilisant l'équation du rapport de l'intensité des pics suivante [16–18].

$$pyrochlore(\%) = \frac{I_{pyro}}{I_{pyro} + I_{(110)}} * 100$$

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

$I_{(110)}$ : L'intensité du pic (110).

Les valeurs du pyrochlore passent de 9,23% à 9,61% quand la quantité de Zr augmente de  $Zr = 0,49$  à  $Zr = 0,52$ . Puisque la quantité de pyrochlore dépasse 6% nos compositions sont considérées comme une structure biphasique de PSZT-FZS dopée [18]. Le (Tableau III.9) résume tous les résultats de calcul de pourcentage de la phase pyrochlore dans nos échantillons.

**Tableau III.9:** le pourcentage de la phase pyrochlore dans les diffractogramme des céramiques PSZT-FZS.

N ° Echantillon	Zr/Ti	Pyrochlore %
1	49/49	9,23
2	50/48	8,87
3	51/47	8,19
4	52/46	9,61

Puisque la quantité de la phase pérovskite  $\geq 90\%$  ceci confirme la diffusion homogène d'une part de  $Sm^{3+}$  en substituent partiellement  $Pb^{2+}$  (site A de la pérovskite) et d'autre part de ( $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$ ) en remplaçant partiellement aussi  $Zr^{4+} / Ti^{4+}$  (site B de la pérovskite).

Cette diffusion homogène est due aux valeurs des rayons ioniques qui sont très proches des valeurs des rayons des cations  $Pb^{+2}$  et  $Zr^{4+} / Ti^{4+}$  respectivement du site A et site B de la pérovskite.

Les paramètres de maille des différentes compositions frittés à 1250 °C résumés dans le (Tableau III.10) sont calculés à partir des distances interréticulaires dhkl donné directement par le logiciel X'Pert High Score.

**Tableau III.10** : Paramètres cristallins calculés de l'échantillon préparé de type PZT.

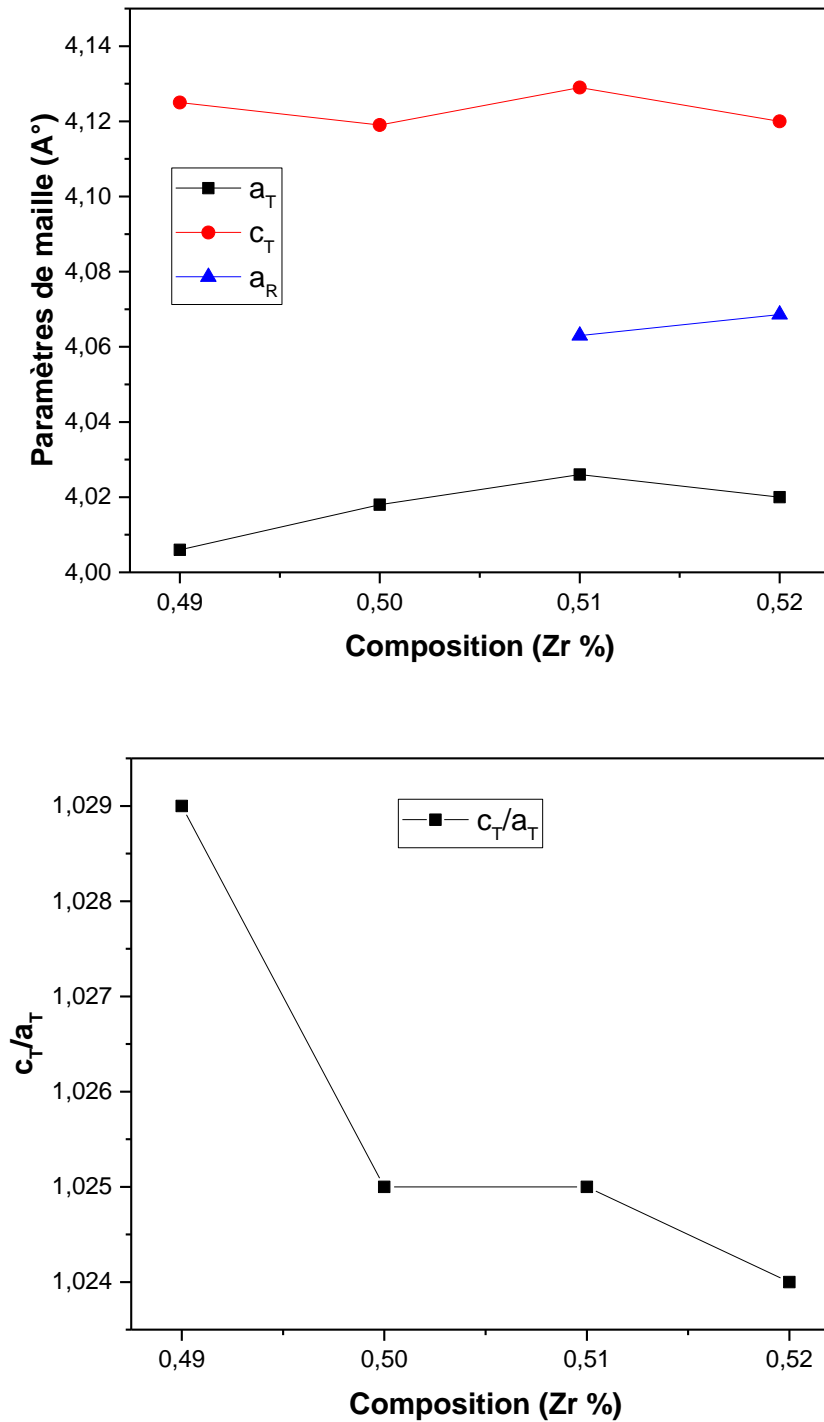
X%	Paramètres de maille			
	a <sub>T</sub>	c <sub>T</sub>	a <sub>R</sub>	c <sub>T</sub> /a <sub>T</sub>
49	4,006	4,125	--	1,029
50	4,018	4,119	--	1,025
51	4,026	4,129	4,063	1,025
51	4,027	4,11	4,0686	1,024

Compte tenu de l'intérêt que nous portons aux changements des paramètres de maille en fonction de la composition, nous avons étudié l'influence de la composition à la température de frittage 1250 °C, sur les paramètres de maille des deux structures tétragonale et rhomboédrique pour tous les échantillons.

La (Figure III.14) montre une illustration de l'évolution des paramètres de maille (a<sub>R</sub>, a<sub>T</sub>, c<sub>T</sub>) et le rapport de distorsion c<sub>T</sub>/a<sub>T</sub> en fonction de la composition en Zr.

On constate que les paramètres de maille sont très sensibles à la variation de la défini par le rapport c<sub>T</sub>/a<sub>T</sub>. Les paramètres de maille (a<sub>T</sub>, c<sub>T</sub>) varié d'une façon très claire (augmentation jusqu'à la composition N°3 la plus dense puis une diminution très légère).

Le rapport distorsion de la structure pérovskite c<sub>T</sub>/a<sub>T</sub> montre une diminution puis une augmentation en fonction composition en Zr lorsqu'on passe de la composition N°1 à la composition N°3. La coexistence des phases T + R est due à la variation de la composition de rapport Zr/Ti Affecté par le changement des dopants. Ceci peut être expliqué par la variation de composition microscopique produite dans les matériaux, qui ne peut pas fournir une vraie homogénéité dans les solutions solides.



**Figure III.14** : Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction du taux de Zirconium pour tous les échantillons frittés à 1250 °C.

### III.4.3. Analyse des phases par spectrométrie infrarouge (IR)

L'utilisation de la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), n'est qu'une étape complémentaire qui nous renseigne une autre fois sur la température de formation des solutions solides de PZT.

L'analyse de la poudre frittée à la température de 1250 °C par la spectroscopie infrarouge en mode de transmission (TR) dans l'intervalle de 400-4000  $\text{Cm}^{-1}$  (Figures III.15, 16, 17 et 18). Montre une bande d'absorption entre 400  $\text{Cm}^{-1}$  et 800  $\text{Cm}^{-1}$ , attribuée à la vibration de la liaison O-B-O qui confirme la formation de la phase pérovskite ( $\text{ABO}_3$ ) de la PZT [19]. La bande aux alentours de 3400  $\text{Cm}^{-1}$  Peut être attribuée à la bande de vibration d'OH de l'eau.

Il est à noter que toutes les bandes qui reste dans l'intervalle de 400-4000  $\text{Cm}^{-1}$  attribuée au KBr (Figure III.19).

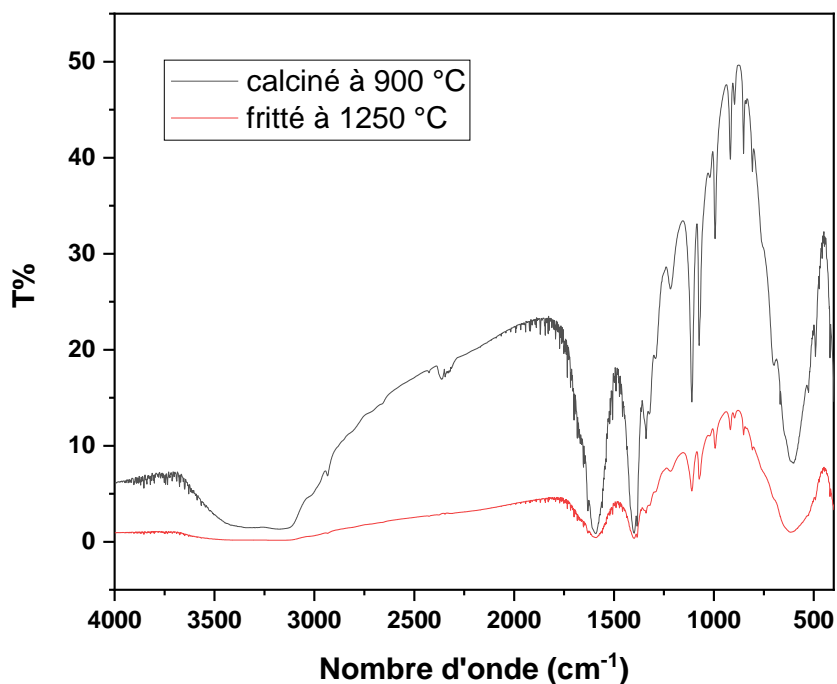


Figure III.15 : Spectre d'absorption IR de la composition (2 /49/49) à la température de calcination 900 °C et de frittage optimale 1250 °C.

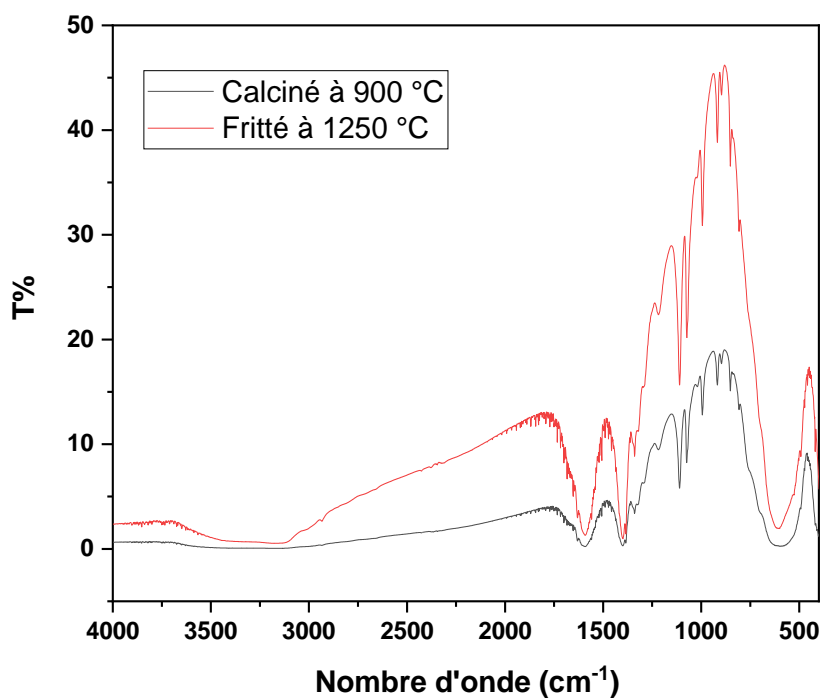


Figure III.16 : Spectre infrarouge du 2<sup>ème</sup> échantillon (2/48/50) après calcination et après frittage.

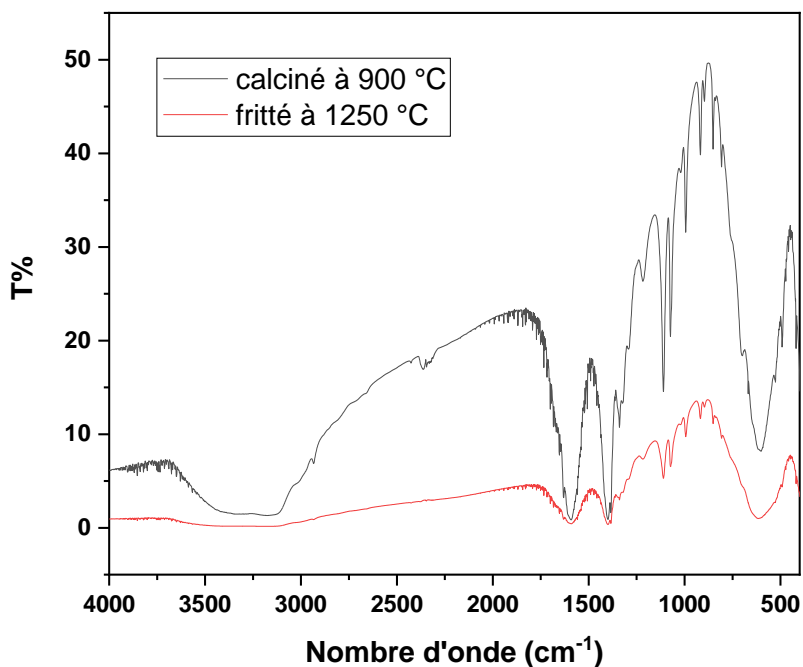


Figure III.17 : Spectre infrarouge du 3<sup>ème</sup> échantillon (2/47/51) après calcination et après frittage.

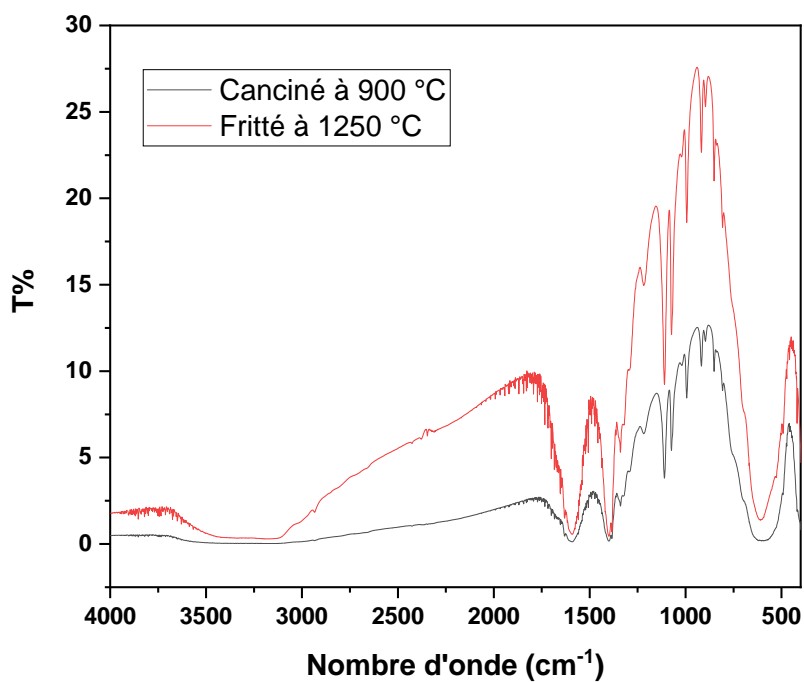


Figure III.18 : Spectre infrarouge du 4<sup>ème</sup> échantillon (2/46/52) après calcination et après frittage.

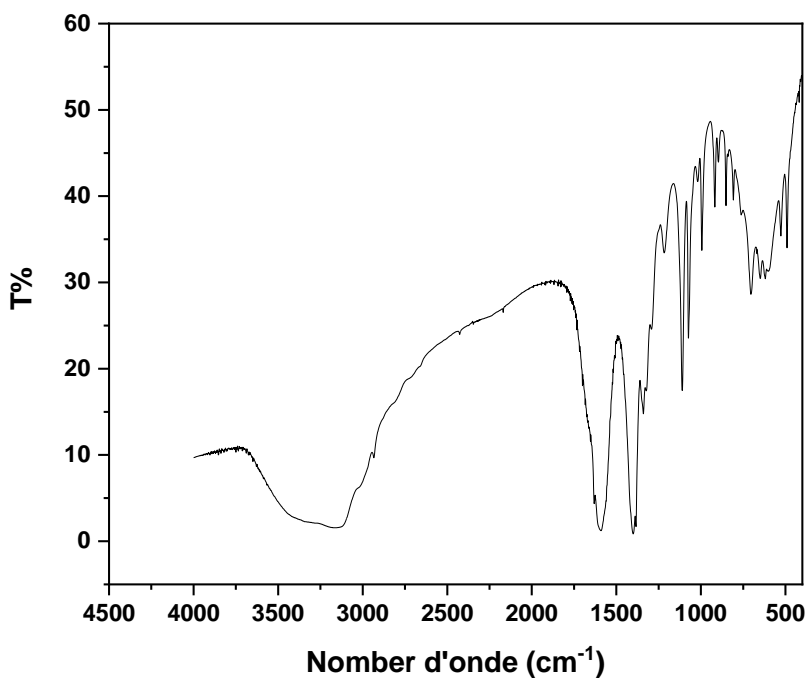


Figure III.19 : Spectre infrarouge du Kbr.



### Références bibliographiques

- [1] **Okayasu, Mitsuhiro.** Smart Energy Materials of PZT Ceramics. International Journal on Smart Material and Mechatronics, Vol. 2, (2016).
- [2] **SankararaoGattu, Kamala SujaniDasari, Venkata RameshKocharlakota.** Structural and Dielectric Properties of Sn Doped Barium Magnesium Zirconium Titanate Perovskite Ceramics, World Journal of Condensed Matter Physics, Vol. 5, pp. 346-352.(2015).
- [3] **KahoulFares, HamziouiLouanes et Boutarfaia Ahmed.** Synthèse et caractérisation de nouvelles céramiques PZT-SFN, International Days of Organometallic Chemistry and Catalysis JICOC, pp. 58-67, (2012).
- [4] **MeklidAbdelhek .** Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type ZirconateTitanate de plomb (PZT) . Le Diplôme de Doctorat en Sciences. PhD thesis, Université Mohamed Khider-Biskra,(2018).
- [5] **Sakri Adel.** Etude du système  $(1-x) \text{Pb} (\text{Zn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3}) \text{O}_{3-x} \text{Pb}_{0.98} \text{La}_{0.02} (\text{Zr}_{0.48}, \text{Ti}_{0.52}) \text{O}_3$  Stabilité de la structure pérovskite et propriétés électromécaniques. PhD thesis, Faculté des sciences et de la technologie UMKBiskra,( 2015).
- [6] **Meklid, A., Hachani, S.E., Necira, Z. et al.** Phase structure, microstructure and electrical properties of PCNS–PZ–PT ternary ceramics near the morphotropic phase boundary. Appl. Phys. A 126, 32 (2020).
- [7] **khariief Amel.** Synthèse de magistère, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite  $\text{Pb}_{1-x} \text{La}_z \text{Ca}_x [(\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y})_{0.75} (\text{Sb})_{0.25}] \text{O}_3$ . (2012).
- [8] **Malika Abba.** Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT :  $\text{Pb}_{1-y} \text{La}_y [\text{Zr}_x \text{Ti}_z (\text{Mo}_{1/3} \text{In}_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y}$ . Le Diplôme de Doctorat en Sciences. PhD thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, (2013).
- [9] **Meklid Abdelhek, Boutarfaia Ahmed, NeciraZelikha, MenasraHayet, and Abba Malika.** Synthesis and dielectric properties of  $(0.80-x) \text{pb} (\text{Cr}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5}) \text{O}_{3-x} \text{PbTiO}_3$ - $0.20 \text{PbZrO}_3$  ferroelectric ceramics. Materials Sciences and Applications, 4(11) :746–750,( 2013).
- [10] **L. CHUC,** ouvrage Scien. Phys. Techn. L'IPH,62 (1986).
- [11] **MeklidAbdelhek and Boutarfaia Ahmed.** The effects of sintering temperature

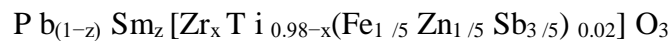
- and titanium ratio on structural and electrical properties of new pzt-cns ceramics. Journal homepage : [http://iieta.org/Journals/MMC/MMC\\_C](http://iieta.org/Journals/MMC/MMC_C), 79(1) :1–5, (2018).
- [12] **N Vittayakorn, G Rujjanagul, X Tan, H He, MA Marquardt, and DP Cann.** Dielectric properties and morphotropic phase boundaries in the  $x\text{Pb}(\text{Zn } 1/3 \text{ Nb } 2/3) \text{O}_3-(1-x) \text{Pb}(\text{Zr}_{0.5} \text{Ti}_{0.5} \text{O}_3)$  pseudo-binary system. Journal of electroceramics, 16(2) :141–149, (2006).
- [13] **A Boutarfaia and SE Bouaoud.** Tetragonal and rhombohedral phase co-existence in the system:  $\text{PbZrO}_3$   $\text{PbTiO}_3$   $\text{Pb}(\text{Fe}_{15}, \text{Ni}_{15}, \text{Sb}_{35}) \text{O}_3$ . Ceramics International, 22(4) :281–286, (1996).
- [14] **MenasraHayet, NeciraZelikha, Bouneb Karima, MaklidAbdelhak, and Boutarfaia Ahmed.** Microstructure and dielectric properties of bi substituted plzms ceramics. (2013).
- [15] **S. R. Shanningrahi, F. E. H. Tay, K. Yao, and R. N. P. Choudhary,** Effect of rare earth (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er and Yb) ion substitutions on the microstructural and electrical properties of sol-gel grown PZT ceramics, Journal of the European Ceramic Society, Vol.24, pp. 163-170, (2004).
- [16] **Ajai Garg and DC Agrawal.** Effect of rare earth (er, gd, eu, nd and la) and bismuth additives on the mechanical and piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics. Materials Science and Engineering : B, 86(2) :134–143,(2001).
- [17] **SR Shannigrahi, FEH Tay, K Yao, and RNP Choudhary.** Effect of rare earth (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er and Yb) ion substitutions on the microstructural and electrical properties of sol-gel grown pzt ceramics. Journal of the European Ceramic Society, 24(1) :163–170, (2004).
- [18] **MenasraHayet, ZelikhaNecira, Bounabe Karima, Abba Malika, MeklidAbdlhak, and Boutarfaia Ahmed.** Structural and electrical characterization of  $\text{La}^{3+}$  substituted pms-pzt (Zr/Ti : 60/40) ceramics. Materials Science-Poland, 36(1) :1–6,(2018).
- [19] **SS Bhatt, SC Chaudhry, Neeraj Sharma, Sonia Gupta, et al.** Synthesis of nano crystalline spatulae of lead zirconate titanate ( $\text{PbZr}_{0.52} \text{Ti}_{0.48} \text{O}_3$ ). Natural Science, 2(1) :12–17, (2010).

# **Conclusion**

## **Générale**

### Conclusions Générale

Durant ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation des céramiques piézoélectriques de Zircono-Titanate de Plomb PZT de structure pérovskite  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ . Cette étude est réalisée tout en variant  $x$  et effectuant des substitutions en site A et B de la structure pérovskite par une matrice dopante PSZT-FZS d'un mélange des dopants accepteurs et donneurs ( $Sm_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ). Cette étude traite donc, deux parties principales : la première partie concerne la synthèse des PSZT-FZS à partir d'un mélange d'Oxydes par un procédé classique. La deuxième partie est consacrée à l'étude morphologique et structurale de système ternaire de formule générale :



Où  $z = 5\%$ ,  $49\% \leq x \leq 52\%$ .

Pour atteindre notre objectif, l'étape d'élaboration suivie pour la synthèse de notre céramique est la méthode par voie solide « dite méthode classique » qui est la plus utilisée au laboratoire et à l'industrie. Elle est à mettre en œuvre et nécessite relativement peu de matériel. Un traitement thermique à différentes températures de frittage  $1050^\circ C$ ,  $1100^\circ C$ ,  $1150^\circ C$ ,  $1200^\circ C$  et  $1250^\circ C$  est appliqué sur ces échantillons afin d'homogénéiser la solution solide et stabiliser la structure cristallographique.

Trois analyses sont utilisées pour l'indentification morphologique et structurale qui est la diffraction des rayons X (DRX), spectrométrie infrarouge (IR) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

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

- L'effet de la température de frittage sur la densité et la porosité a été étudié afin d'atteindre la température de frittage optimale. Cette température ( $1250^\circ C$ ) correspond à la valeur maximale de la densité, donc la valeur minimale de la porosité et correspond aussi au produit de meilleure qualité.
- La répartition des grains est presque uniforme sur la totalité de la surface de l'échantillon, la taille moyenne des grains augmente avec du taux de Zr. Pour former une solution plus dense et presque non poreuse à la température  $1250^\circ C$ . Pour tous les

## Conclusions Générale

échantillons, on note que la présence de la phase pyrochlore est observé pour tous les compositions avec des quantité déferente, Cette observation est confirmée par DRX.

- L'étude par diffraction des rayons X a permis de confirmer l'existence de la phase PZT à 900° C. Les diffractogrammes des différents échantillons frittés à 1250° C montrent que la phase PZT est de structure tétragonale et rhomboédrique. Les paramètres de maille de la phase (T+R) ( $a_R$ ,  $a_T$ ,  $c_T$ ) sont sensibles aux taux de zirconium.
- L'analyse IR pour les poudres calcinées à 900 ° C et frittées à 1250 ° C montré l'existante d'une bande entre 800 cm<sup>-1</sup> et 400 cm<sup>-1</sup> qui est attribuée aux bandes de vibration de la liaison O-B-O. Elle caractérise la bande d'absorption de la structure pérovskite.
- La composition N° 3 (2/51/47) est le meilleur lorsqu'elle une densité plus élevée et une porosité plus faible. Cela signifie que cette composition présente une meilleure propriété.

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

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

## Résumé

L'objectif principal de ce travail repose sur la synthèse, l'élaboration et la caractérisation structurale d'un nouveau matériau en céramique de type PZT et de structure pérovskite  $ABO_3$  dans le système ternaire  $Pb_{(1-z)}Sm_z[Zr_xTi_{0.98-x}(Fe_{1/5}Zn_{1/5}Sb_{3/5})_{0.02}]O_3$  avec  $x = 0.49, 0.50, 0.51, 0.52$  et  $z=0.05$ .

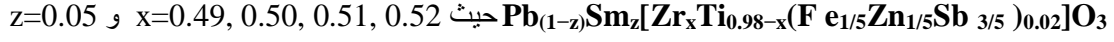
Une substitution en site A et B a été réalisée afin d'améliorer ses propriétés physiques.

Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par la méthode de synthèse à voie solide. Les échantillons ont subi un frittage : 1050, 1100, 1150, 1200, 1250°C successivement, afin d'optimiser la température de frittage où la densité des échantillons est maximale (près de la densité théorique) et donc le produit est de meilleure qualité physique.

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour cette étude telle que la diffraction de rayons X (DRX) pour établir la phase structurale cristallographique, où nous avons confirmé l'existence d'une phase pérovskite à une symétrie tétragonale et rhomboédrique en parallèle à une autre phase parasite (pyrochlore), la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude morphologique (la forme et la taille des grains) et la spectrométrie infrarouge (IR).

## الملخص

يرتكز الهدف الرئيسي لهذا العمل على اصطناع وتحديد الخصائص البنيوية والفيزيائية لنوع جديد من السيراميك من الصنف PZT ذو بنية البيروفسكايت  $ABO_3$  في النظام الثلاثي :



تمت الدراسة بإجراء استبدال في الموقع B و A من أجل تحسين هذه الخصائص الفيزيائية.

العينات المختارة لهذه الدراسة تم تحضيرها بواسطة التفاعل الصلب ثم تم تعريضها لدرجات حرارية مختلفة و عالية (1050, 1100, 1150, 1200, 1250 م) لتحديد الحرارة المثالية التي تكون عندها كثافة السيراميك عالية وقريبة من الكثافة النظرية التي توافق خصائص فيزيائية جيدة

عدة تقنيات للفحص أستعملت لهذه الدراسة مثل : إنعراج الأشعة السينية على المساحيق لمعرفة البنية البلورية حيث تأكدنا من وجود طور البيروفسكايت بالتوازي مع ظهور مرحلة طفيلية أخرى تسمى (البيروكلور). المجهر الإلكتروني الماسح من اجل الدراسة المورفولوجية و التحليل الطيفي بالشعة تحت الحمراء ( IR )