



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie  
Département des sciences de la matière

# MÉMOIRE DE MASTER

Sciences de la matière  
Filière chimie  
Spécialité chimie des matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

---

Présenté et soutenu par :  
***Megherbi Kenza & Ferhat Sara***

Le : mercredi 26 juin 2019

## **Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales et physiques dans le système ternaire PLZT-FZS**

---

### **Jury :**

Dr	<b><i>Boussehel Hamida</i></b>	<b>MCB</b>	Université Med Khider Biskra	<b><i>Présidente</i></b>
Dr	<b><i>Meklid Abdelhak</i></b>	<b>MCB</b>	Université Med Khider Biskra	<b><i>Rapporteur</i></b>
Dr	<b><i>Abba Malika</i></b>	<b>MCA</b>	Université Med Khider Biskra	<b><i>Examinatrice</i></b>

Année universitaire : 2018-2019

## Remerciement

*On tient, tout d'abord, à présenter nos remerciements à **Allah**, qui nous a aidé et nous a donné la force afin d'effectuer ce modeste travail.*

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de chimie de la faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie à l'Université Mohamed Khider Biskra.*

*On tient à remercier notre encadreur **Mr. Abdelhek MEKLID**, pour ses conseils et pour sa disponibilité pendant toute la durée de la préparation de notre mémoire.*

*Nous somme vivement reconnaissantes à l'ensemble des membres du jury : **Dr. Hamida Boussehel** et **Dr. Malika Abba**, enseignantes à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'elles nous ont fait en acceptant de juger ce travail.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui, par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidés nos réflexions et ont acceptés de répondre à nos questions durant nos travaux de recherche.*

*On associe à ces remerciements, l'ensemble de personnel des laboratoires de chimie, de notre département SM, surtout : **Mme Farhi D.**, **Mme Ghomri K.** et **Mr. Dekhili M.**, pour l'aide matériels et moyens qu'ils ont mis à notre disposition, pour mener à bien ce travail de recherche.*

*On souhaite remercier **Mme Benmachiche H**, Ingénieur responsable du laboratoire de chimie, pour les analyses de Spectrométrie Infrarouge.*

*On tient aussi à remercier tous ceux, qui nous ont aidés de près ou de loin à réaliser ce travail, les techniciens et les ingénieurs du laboratoire de chimie et aussi **Mr. Guessmi I.**, Ingénieur au laboratoire de recherche LCM à l'Université de Biskra, pour les analyses DRX.*

*Enfin, nous remercions tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.*

*Je dédie ce travail :*

*A mes chers parents que dieu les garde qui  
sont sacrifient pour mon bonheur et ma  
réussite pendant mes études.*

*A mes chères sœurs pour m'encourager.*

*A ma grande famille chacun par son nom.*

*A tous mes ami(e)s en particulier mon amie  
intime Narimane.*

*A toute personne ayant contribué de près  
ou de loin à la réalisation de ce travail.*

*kenza*



*C'est avec un grand plaisir que je dédie ce  
modeste travail à :*

*A mes chers parents*

*A mes grands-mères et mes grands pères*

*A mon fiancé et toute sa famille*

*A mes oncles et mes tantes*

*A mes sœurs et mes frères*

*A la femme de mon oncle*

*A mes cousines et mes cousins*

*A toute mes amies en particulier mon amie  
intime Anfel*

*Sara*



## Liste des figures

<b>I.1</b>	Exemple des céramiques traditionnelles.....	5
<b>I.2</b>	Microstructure typique d'une surface céramique.....	6
<b>I.3</b>	Effet de la piézoélectricité (effet direct et inverse).....	7
<b>I.4</b>	Organisation des différentes classes cristallines.....	7
<b>I.5</b>	Orientation des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique.....	8
<b>I.6</b>	Maille cubique de PZT.....	11
<b>I.7</b>	Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.....	11
<b>I.8</b>	Directions de déformations dûes au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.....	14
<b>I.9</b>	Représentation schématique des structures déformées de la maille élémentaire de type ABO <sub>3</sub> .....	15
<b>I.10</b>	Diagramme de phase du PZT.....	16
<b>I.11</b>	Distorsions de la structure pérovskite.....	16
<b>I.12</b>	Diagramme de phase dans le système PbO : TiO <sub>2</sub> – PbO : ZrO <sub>2</sub> en fonction de la température.....	17
<b>I.13</b>	Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs.....	19
<b>I.14</b>	La substitution d'ions Pb <sup>2+</sup> de Zr <sup>4+</sup> ou Ti <sup>4+</sup> par La <sup>3+</sup> en matériau PLZT.....	21
<b>II.1</b>	Monoxyde de plomb.....	31
<b>II.2</b>	Oxyde de Zirconium ZrO <sub>2</sub> .....	31
<b>II.3</b>	Oxyde de titane TiO <sub>2</sub> .....	32
<b>II.4</b>	Oxyde de lanthane.....	32
<b>II.5</b>	L'oxyde de fer Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	33
<b>II.6</b>	Oxyde de zinc.....	33
<b>II.7</b>	Trioxyde d'Antimoine Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	34
<b>II.8</b>	Les principales d'étapes de préparation des céramiques de PZT...	35
<b>II.9</b>	Agitation en milieu acétonique.....	36
<b>II.10</b>	Etuve.....	36
<b>II.11</b>	Un mortier en verre (broyage).....	37
<b>II.12</b>	Cycle thermique de calcination et le four utilisé.....	38
<b>II.13</b>	Mortier en verre (rebroyage).....	38
<b>II.14</b>	La presse utilisée pour la préparation des pastilles.....	39
<b>II.15</b>	les différents stades du frittage.....	41
<b>II.16</b>	Cycle thermique de frittage.....	41
<b>II.17</b>	Spectrophotomètre FTIR-8400S SHIMADZU.....	43
<b>II.18</b>	Schéma et Microscope électronique à balayage JEOL JSM-6390 lv.....	43
<b>II.19</b>	Diffraction de rayons X Rigaku (MiniFlex600).....	44
<b>II.20</b>	Principe du diffractomètre à poudre.....	45
<b>II.21</b>	Pied à coulisse électronique.....	46
<b>III.1</b>	Evolution de la densité en fonction de la température de frittage...	55
<b>III.2</b>	Evolution de la densité en fonction de la concentration de lanthane La (%).....	56
<b>III.3</b>	Evolution de la porosité en fonction du taux de lanthane pour tous les échantillons frittés à 1250 °C.....	57

<b>III.4</b>	Evolution de la porosité et la densité en fonction du taux de Lanthane de tous les échantillons frittés à 1250 °C.....	57
<b>III.5</b>	Spectres de diffraction typiques des phases : Tétragonale (T) et Rhomboédrique(R).....	58
<b>III.6</b>	Les spectres typiques de DRX des phases Tétragonale + Rhomboédrique (T+R).....	59
<b>III.7</b>	Diffractogrammes des céramiques PLZT-FZS frittées à 1250 °C...	63
<b>III.8</b>	La variation en pourcentage des deux phases T et R des céramiques en fonction de la composition en La.....	65
<b>III.9</b>	Evolution des paramètres de maille et de rapport de distorsion en fonction de la composition en La (%)......	67
<b>III.10</b>	Micrographes du MEB pour les cinq compositions frittées à 1250 °C : (a)- PLZT-FZS (0.98/0.02) ; (b)- PLZT-FZS (0.96/0.04); (c)- PLZT-FZS (0.94/0.06); (d)- PLZT-FZS (0.92/0.08) ; (e)-PLZT-FZS (0.90/0.10).....	69
<b>III.11</b>	Evolution de la taille moyenne des grains en fonction de la concentration de lanthane La(%) à 1250 °C.....	70
<b>III.12.a</b>	Spectre d'absorption IR de la composition (0.02/0.98) à les températures ambiante, de calcination 900 °C et de frittage optimale 1250 °C.....	71
<b>III.12.b</b>	Spectre d'absorption IR de la composition (0.04/0.96) à les températures ambiante, de calcination 900 °C et de frittage optimale 1250 °C.....	72
<b>III.12.c</b>	Spectre d'absorption IR de la composition (0.06/0.94) à les températures ambiante, de calcination 900 °C et de frittage optimale 1250 °C.....	72
<b>III.12.d</b>	Spectre d'absorption IR de la composition (0.08/0.92) à les températures ambiante, de calcination 900 °C et de frittage optimale 1250 °C.....	73
<b>III.12.e</b>	Spectre d'absorption IR de la composition (0.10/0.90) à les températures ambiante, de calcination 900 °C et de frittage optimale 1250 °C.....	73

**Liste des tableaux**

<b>I.1</b>	Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.....	14
<b>I.2</b>	Les substituions donneurs et accepteurs connu dans la pérovskite de type PZT.....	20
<b>I.3</b>	Les caractéristiques des PZT comparées à celles d'autres matériaux piézo-électriques.....	23
<b>II.1</b>	Caractérisation des produits de départ.....	34
<b>III.1</b>	Différentes compositions de céramique préparées.....	51
<b>III.2</b>	Rayons ioniques et pourcentage des éléments composant les Matrices préparé.....	51
<b>III.3</b>	Facteur de tolérance pour Différentes compositions de céramique préparé.....	52
<b>III.4</b>	Les masses nécessaires des oxydes pour les différentes compositions.....	52
<b>III.5</b>	Densité expérimental, Théorique, Taux de densification et porosité pour tous les échantillons.....	53
<b>III. 6</b>	Région de coexistence des phases Tétragonale –rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant.....	59
<b>III.7</b>	Nature des phases cristallographiques à la température de frittage 1250 °C.....	60
<b>III.8</b>	Pourcentage de la phase pyrochlore,quadratiques et rhomboédriques des céramiques PLZT-FZS.....	64
<b>III.9</b>	Paramètres cristallins calculés de l'échantillon préparé de type PZT.....	66

Remerciement	
Dédicace	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Sommaire	
<b>Introduction Générale</b> .....	1
<b>Références bibliographiques</b> .....	3

## *Chapitre I                      Généralités sur les céramiques*

I.1	Introduction .....	4
I.2	Les céramiques .....	4
I.2.1	Définition .....	4
I.2.2	Les différents types des céramiques .....	4
	➤ Les céramiques traditionnelles	
	➤ Les céramiques nouvelles	
I.2.3	Les propriétés générales des céramiques.....	5
I.2.3.1	Liaison et Structure.....	5
I.2.3.2	Microstructure et propriétés.....	6
I.2.4	Les propriétés physiques des céramiques.....	6
I.2.4.1	L'effet piézoélectrique.....	6
I.2.4.2	La pyroélectricité.....	8
I.2.4.3	La Ferroélectricité.....	8
I.2.4.4	La polarisation d'un diélectrique.....	9
I.3	Généralités sur les oxydes mixtes.....	9
I.4	Les zircono-titanate de Plomb (PZT).....	9
I.4.1	Introduction.....	9
I.4.2	Les pérovskites.....	10
I.4.2.1	Généralités.....	10
I.4.2.2	Structure de la maille pérovskite.....	10
I.4.3	Condition de stabilité de la structure pérovskite.....	12
I.4.3.1	Condition d'électroneutralité.....	12
I.4.3.2	Condition Stœchiométrique.....	13
I.4.3.3	Condition Géométrique.....	13
I.4.4	Distorsions de la structure pérovskite idéale.....	14
I.4.4.1	L'effet stérique.....	15
I.4.5	Diagramme de phase des solutions solides.....	15
I.4.6	Réaction chimique de formation de la PZT.....	17
I.4.7	Dopage de PZT.....	18
	➤ Substitution par un dopant isovalent	
	➤ Substitution par un dopant accepteur dont la valence est inférieure à celle du site qu'il remplace	
	➤ Substitution par un ion de valence supérieur à l'ion substitué	
I.4.7.1	Effet du dopage sur les propriétés physiques des PZT.....	20
	➤ PZT doux	

	➤ PZT durs	
I.4.8	Etude bibliographiques sur les PLZT dopées.....	21
I.4.8.1	Structure atomique d'un céramique PLZT.....	21
I.4.8.2	Effet de l'introduction de lanthane sur les propriétés de PZT.....	21
I.4.9	Stabilisation du PZT.....	22
	➤ Effet de volume	
	➤ Effet de murs de domaines	
	➤ Effet des joints de grains	
I.4.10	Caractéristiques physiques d'une céramique PZT.....	23
I.4.11	Les avantages et les inconvénients des céramiques PZT.....	24
I.5	Applications des céramiques piézoélectriques.....	24
	Références bibliographiques .....	26

## Chapitre II

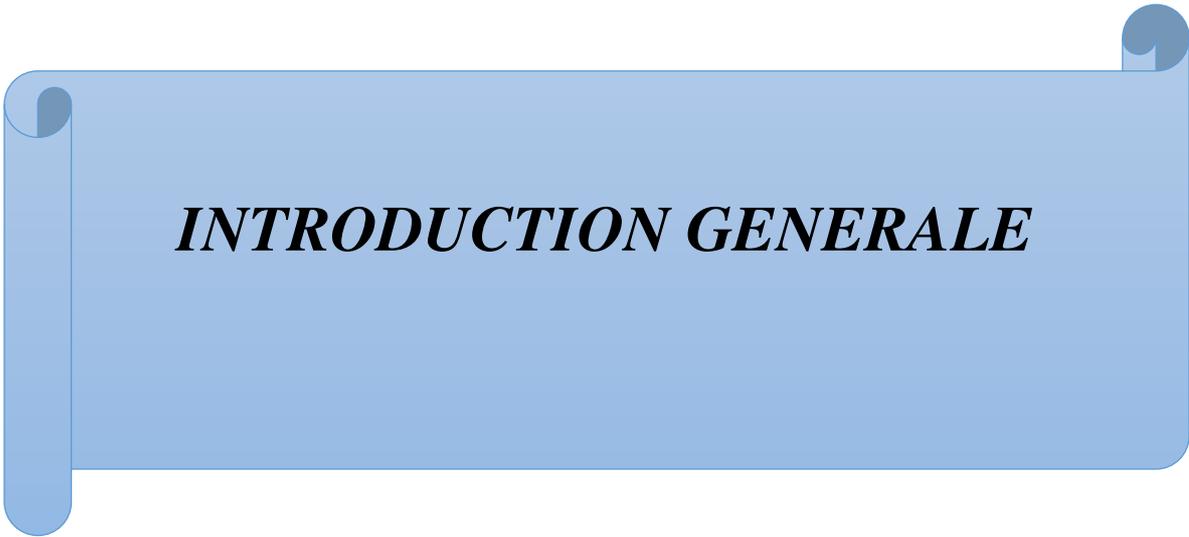
## Techniques expérimentales

II.1	Introduction.....	29
II.2	Différents procédés d'élaborations des poudres de PZT.....	29
II.2.1	La méthode céramique.....	30
II.3	Procédure expérimentale de synthèse.....	31
II.3.1	Produits de départ.....	31
II.3.1.1	Les oxydes de base.....	31
II.3.1.1.1	Oxyde de plomb.....	31
II.3.1.1.2	Oxyde de Zirconium(Zircon) $ZrO_2$ .....	31
II.3.1.1.3	Dioxyde de titane $TiO_2$ .....	32
II.3.1.2	Les dopants.....	32
II.3.1.2.1	Oxyde de lanthane.....	32
II.3.1.2.2	L'oxyde de fer $Fe_2O_3$ .....	33
II.3.1.2.3	Oxyde de zinc.....	33
II.3.1.2.4	Trioxyde d'antimoine $Sb_2O_3$ .....	34
II.3.2	Mode de préparation des échantillons.....	34
II.3.3	Étapes d'élaboration de céramique PLZT.....	35
II.3.3.1	Pesée et agitation.....	35
II.3.3.2	Etuvage.....	36
II.3.3.3	Broyage.....	37
II.3.3.4	Calcination.....	37
II.3.3.5	Rebroyage.....	38
II.3.3.6	Mise en forme.....	39
II.3.3.7	Le frittage.....	39
II.3.3.7.1	Définition.....	39
II.3.3.7.2	Les conditions de frittage.....	39
	➤ La température de frittage	
	➤ L'atmosphère de frittage	
II.3.3.7.3	Les différents stades du frittage.....	40
	➤ Stade initial	
	➤ Stade intermédiaire	
	➤ Stade final	
II.4	Techniques de caractérisations et appareillages.....	42

II.4.1	Analyses spectroscopiques par FTIR.....	42
II.4.1.1	Principe de l'analyse.....	42
II.4.1.2	Dispositif expérimental.....	42
II.4.2	Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB).....	43
II.4.3	Diffraction des rayons X - Méthode des poudres.....	44
II.4.3.1	Appareillage et principe.....	44
II.4.3.2	Analyse des spectres de diffraction de rayons X.....	45
	➤ La position	
	➤ La forme	
	➤ L'intensité relative	
II.5	Caractérisation morphologiques des céramiques.....	45
II.5.1	La densité des céramiques (d).....	45
II.5.2	La porosité (P).....	47
	Références bibliographiques.....	48

### **Chapitre III Etude structurale et morphologique de la solution solide PLZT-FZS**

III.1	Introduction.....	50
III.2	Synthèse et élaboration des céramiques.....	50
III.3	Etude des critères de stabilité de la structure pérovskite.....	51
III.4	Etude morphologique des céramiques PZLT-FZS.....	53
III.4.1	Densité.....	54
	➤ Evolution de la densité en fonction de la température de frittage	
	➤ Evolution de la densité en fonction de la composition	
III.4.2	Porosité.....	56
	➤ Evolution de la porosité en fonction de la composition	
III.4.3	Microstructure.....	58
III.4.3.1	Etude structurale des PLZT-FZS.....	58
	➤ Evaluation des quantités relatives des deux phases tétragonale et rhomboédrique	
	➤ Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition	
III.4.3.2	Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB).....	68
III.4.3.3	Analyse des phases par spectrométrie infrarouge (IR).....	70
	Références bibliographiques.....	74
	<b>CONCLUSION GÉNÉRALE.....</b>	<b>75</b>



***INTRODUCTION GENERALE***

## 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 de zircono titanate de plomb PZT de formulation générale  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  ont été les plus étudiées, elles sont utilisées dans de très nombreuses applications comme générateurs d'impulsion, transducteurs ultrasonores, capteurs, actionneurs, dispositifs de positionnement, moteurs piézoélectriques, etc. Dans des divers domaines, tels que la médecine, l'aéronautique, l'électronique, l'électrotechnique, etc.

L'étendue de ces domaines d'applications est due à leurs propriétés diélectriques très intéressantes et à leurs propriétés de couplage électromécanique particulièrement au voisinage de la frontière morphotropique de phase où coexistent les deux phases, rhomboédrique (riche en Zr) et tétragonale (riche en Ti).

La frontière morphotropique de phase (FMP) dans les céramiques de type  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  est décrit 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.

Cependant la zone de coexistence des deux phases est sensible aux additifs. Bien qu'il y ait de nombreux travaux prouvant que le changement de la frontière morphotropique de phase intervient à un rapport spécifique de Zr au Ti. Il existe des controverses considérables au sujet de la nature et la composition exacte de cette frontière [2].

L'activité de recherche dans ce domaine reste toujours importante avec plusieurs axes privilégiés:

- Modifier les propriétés de ces poly-cristallines par des substitutions appariées.
- Produire ces poly-cristallines à grande quantité et à bas prix.

- Intégrer ces poly-cristallines dans des transducteurs en utilisant leur potentiel pour la conversion électromécanique que les effets piézoélectriques ou acousto-optiques [3].

Dans ce mémoire, l'accent sera situé dans le cadre de la synthèse d'un nouveau matériau en céramique de formule générale abrégée dans la suite PZT dopée par La, Fe, Zn et Sb.

Diverses méthodes sont employées pour localiser les compositions correspondantes à la frontière morpho-tropique de phase des céramiques de type PZT et ses dérivées (addition des dopants) [4].

Parmi ces méthodes utilisées pour l'investigation :

- l'analyse structurale par Diffraction des Rayons X (DRX) ;
- Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ;
- Analyse par Spectrométrie Infrarouge (IR).

Ce mémoire se compose de trois chapitres :

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

**Chapitre 2 :** nous entamerons par la méthode utilisée pour préparer notre échantillon PLZT-FZS, ainsi une présentation des techniques de caractérisations.

**Chapitre 3 :** nous interprétons les résultats de la caractérisation structurale de :  $\text{Pb}_{1-x} \text{La}_x [(\text{Zr}_{0.5}, \text{Ti}_{0.5})_{0.98} (\text{Fe}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.02}] \text{O}_3$  en fonction de la température de frittage et la concentration de lanthane à l'aide de plusieurs techniques expérimentales.

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

## Référence bibliographique

- [1] **Omar Ben Mya.** Synthèse et Caractérisation de la Pérovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ . Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider Biskra, (2015).
- [2] **Karima Hanini.** Coexistences de la Phase Tétraгонаle et la Phase Rhomboédrique à la Frontière Morphotropique de Phase (FMP) dans le Système  $\text{XPbZrO}_3\text{-YPbTiO}_3\text{-ZPb}(\text{Al}_{1/5},\text{Cu}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$ . Mémoire de Magister. Université Mohamed Khider Biskra, (2005).
- [3] **Amel kharief.** Synthèse, Caractérisations et Etude Structural des Céramiques PZT de Type Pérovskite  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_z\text{Ca}_x [(\text{Zr}_Y \text{Ti}_{1-Y})_{0.75} (\text{Sb})_{0.25}]\text{O}_3$ . Mémoire de Magister. Université Mentouri Constantine, (2012).
- [4] **M. Doreir Benzebeiri.** Synthèse, Etude Structural et Caractérisations des Céramiques PZT de Type Pérovskite  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x [(\text{Zr}_{0.53}, \text{Ti}_{0.47})_{0.75}\text{Sb}_{0.25}]\text{O}_3$ . Mémoire de Magister. Université Mentouri Constantine, (2012).



***Chapitre I***  
***Généralités sur les céramiques***

## I.1. introduction

Jusqu'à la première moitié du XX<sup>ème</sup> siècle, la céramique était définie comme l'art de fabriquer des poteries. La céramique peut maintenant être définie comme l'art de fabriquer des objets inorganiques, non métalliques en mettant dans leur processus d'élaboration un traitement thermique à haute température. Cette définition peut être controversée car elle englobe la verrerie dans le domaine céramique.

Les applications des céramiques sont très variées en raison de leurs caractéristiques: Dureté, rigidité, résistance à chaleur et aux solvants chimiques, fragilité.

En général, une céramique est composée d'un plusieurs métaux et d'un élément non métallique dont le plus courant est l'oxygène. Les oxydes métalliques prédominent, en particulier ceux de l'aluminium, du silicium, du baryum, du magnésium, du thorium, du béryllium, du titane, de l'uranium et du zirconium. Les oxydes de lanthanides interviennent assez souvent en additifs [1].

## I.2 .Les céramiques

### I.2.1. Définition

Les céramiques sont des matériaux inorganiques non métalliques obtenues suit à la mise en forme d'une poudre et un traitement thermique à haute température. Elles sont très dures et très rigides [2].

### I.2.2. Les différents types des céramiques

On peut considérer deux grandes catégories des céramiques : les céramiques dites **traditionnelles** et les céramiques dites **techniques**.

#### ➤ Les céramiques traditionnelles

Les céramiques sont issues de matières premières naturelles (argile, Kaolin, quartz) et généralement mise en œuvre par coulée, exemples : la faïence, terres cuites (brique de construction), porcelaines (vaisselle, objets décoratifs). (**Figure I.1**) donne exemple des céramiques traditionnelles [3].



**Figure I.1 : Exemple des céramiques traditionnelles.**

### ➤ 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 électro-fusion (les oxydes sont coulés directement dans un moule) [3].

Actuellement ces céramiques techniques jouent un rôle de plus en plus important, mettant à profit leurs propriétés : diélectrique, électromécanique, etc [1].

## **I.2.3. Les propriétés générales des céramiques**

### **I.2.3.1. Liaison et Structure**

Les éléments qui entrent dans la composition des céramiques sont liées entre eux par des liaisons fortes, covalentes ou ioniques, et forment des composés hétéropolaires.

Les liaisons ioniques et covalentes impliquent tous les électrons libres: les céramiques sont dans l'ensemble de mauvais conducteurs de l'électricité et de la chaleur; on les utilise fréquemment comme diélectrique et comme isolant thermique. Certaines céramiques présentent également des propriétés piézoélectrique et ferroélectrique [4].

### I.2.3.2. Microstructure et propriétés

Les propriétés mécaniques des céramiques dépendent, dans une large mesure, des matières premières employées, ainsi que des méthodes de fabrication qui fixent les microstructures finales et déterminent la répartition des différentes phases présentes.

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 (joints de grains) comme illustré en (Figure I.2) [4].

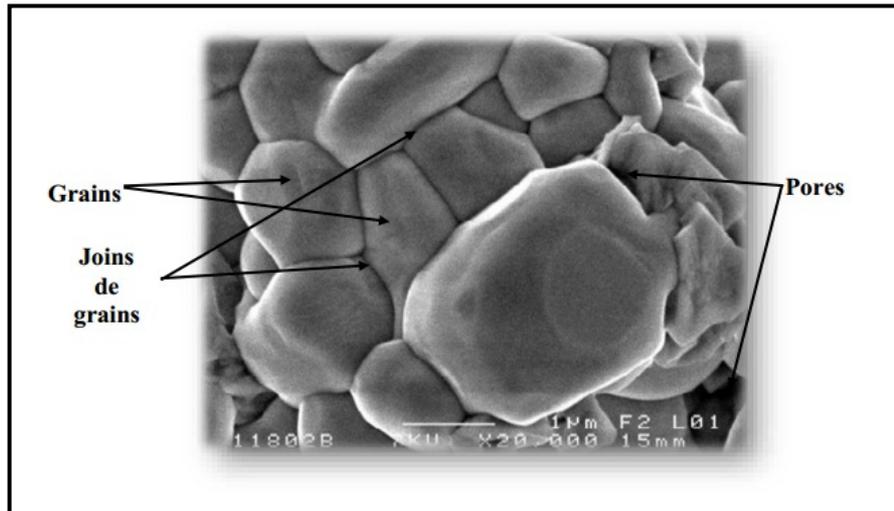


Figure I.2 : Microstructure typique d'une surface céramique.

### I.2.4. Les propriétés physiques des céramiques

#### I.2.4.1. L'effet piézoélectrique

Le phénomène de piézoélectricité a été observé pour la première fois en 1817 par l'Abbé René Hauy et a été étudié par les frères Pierre et Jacques Curie en 1880. L'effet piézoélectrique c'est une action mécanique provoque l'apparition d'un dipôle électrique dans chaque maille du matériau par déplacement des centres des charges positives et négatives. C'est l'effet piézoélectrique direct. Réciproquement, l'application d'un champ électrique induit une déformation mécanique du matériau. C'est l'effet inverse (Figure I.3).

La piézoélectricité peut se définir comme un phénomène de couplage entre énergie élastique et énergie électrique (relation entre deux variables : électrique et mécanique et vice-versa).

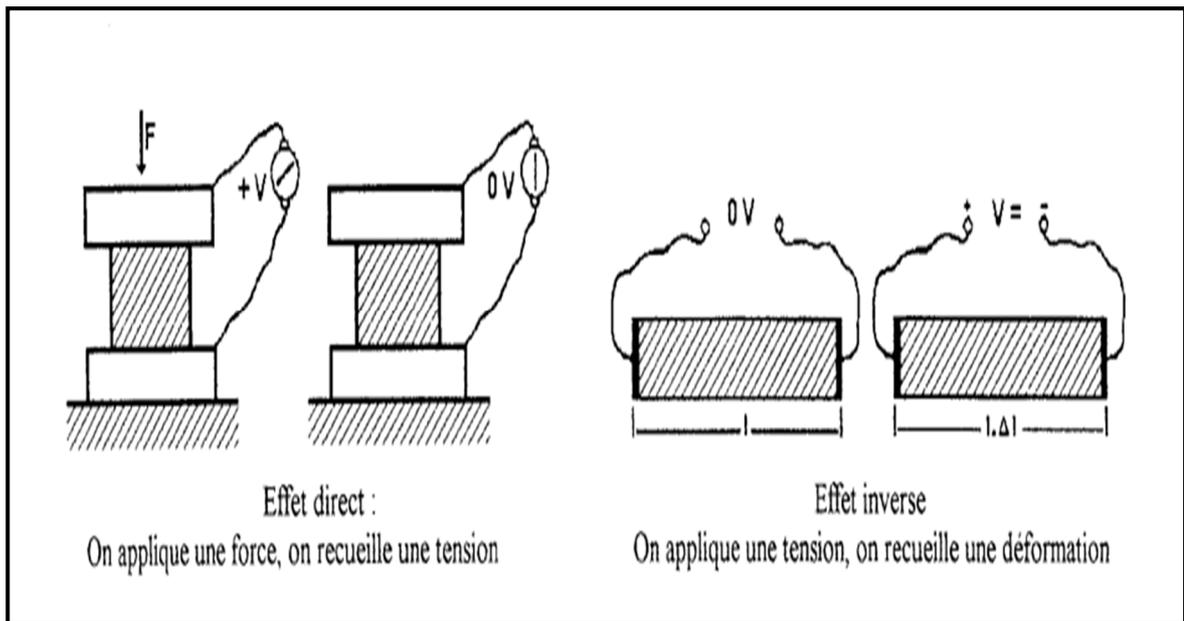


Figure I.3 : Effet de la piézoélectricité (effet directe et inverse).

Parmi les 32 classes cristallines qui existent (Figure I.4), 20 présentent l'effet piézoélectrique dont 10 classes qui présentent un moment dipolaire permanent en l'absence d'un champ électrique [5].

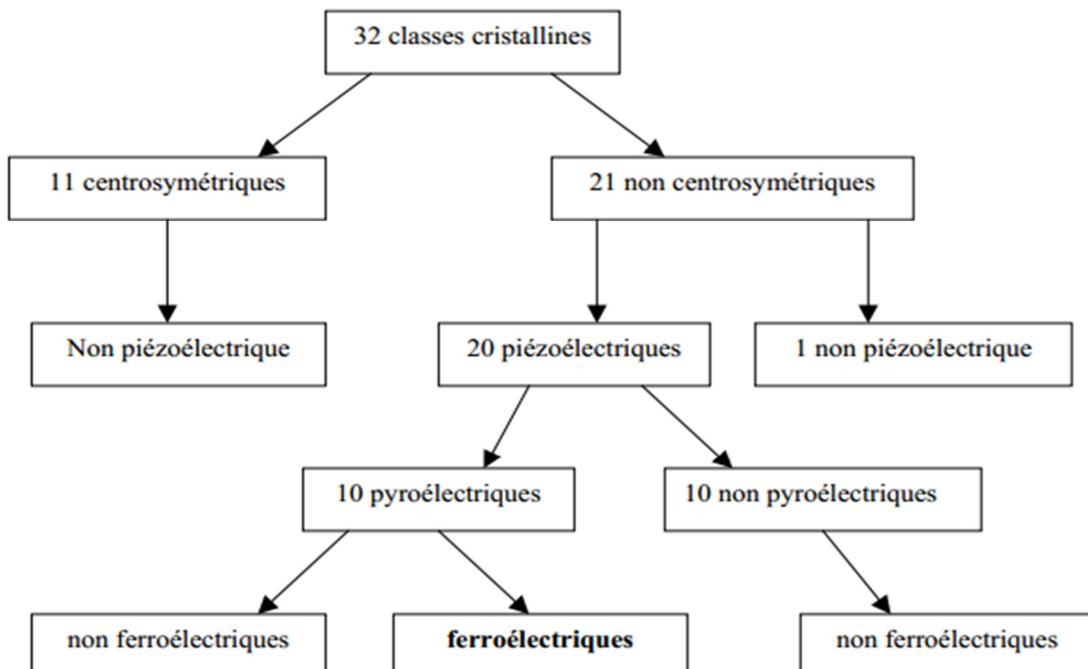


Figure I.4 : Organisation des différentes classes cristallines.

### I.2.4.2. La pyroélectricité

Il existe des cristaux pour lesquels la polarisation spontanée est si rigide qu'il est impossible de la changer sensiblement par application d'un champ électrique. Lorsque la polarisation spontanée n'est pas réversible par application d'un champ électrique, la substance ne fait pas partie du sous group des ferroélectriques. Cette polarisation spontanée varie avec la température, en ce cas une brusque variation de la température fait apparaître une polarisation transitoire car les charges de compensation ne sont pas très mobiles. C'est le phénomène de pyroélectricité [6].

### I.2.4.3. La Ferroélectricité

Parmi les cristaux pyroélectriques, certains cristaux ont une direction de polarisation Spontanée qui peut être réorientée ou même renversée sous l'action d'un champ électrique externe. Ces derniers sont appelés cristaux ferroélectrique [7].

Les céramiques polycristallines ferroélectriques sont formées de grains et de joints de grains. Chaque grain est divisé en domaines au sein des quels les dipôles sont orientés dans la même direction. La frontière entre deux domaines est appelée mur de domaines. En l'absence d'un champ extérieur, la direction de polarisation spontanée de chaque domaine est orientée au hasard, ce qui rend le matériau globalement non polaire. Néanmoins, lorsqu'un champ électrique est appliqué, un processus de réorientation des directions de polarisation se déclenche. Ainsi on observe une augmentation du nombre de domaines dont l'orientation est voisine de celle du champ appliqué et/ou la disparition des domaines qui ont une direction de polarisation contraire à celle du champ extérieur [7].

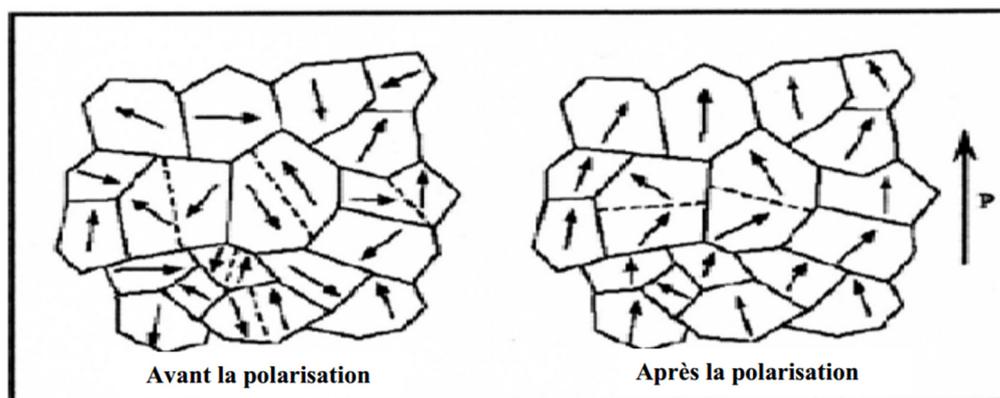


Figure I.5 : Orientation des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique.

#### I.2.4.4. La polarisation d'un diélectrique

L'insertion d'un diélectrique entre deux armatures augmente les capacités des condensateurs car le diélectrique se polarise. En d'autres termes, le diélectrique permet d'accumuler plus de charges sur les armatures que lorsque le vide se trouve entre celles-ci.

Selon que la tension appliquée aux borne de condensateur est alternative ou continue, la réponse de celui-ci va changer et ses caractéristiques intrinsèques peuvent être déterminées [7].

### I.3. Généralités sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes  $O^{2-}$  pour donnée des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparations, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographiques, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux.

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles :

- **Les pérovskites** : des oxydes de formule  $ABO_3$  [8,9] où A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition ex :  $CaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ .
- **Les spinelles** : des oxydes de formules  $AB_2O_4$  où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des spinelles formés des cations  $A^{+2}$  et  $B^{+3}$  cas de  $(Co_3O_4)$  et des spinelles formés des cations  $A^{+4}$  et  $B^{+2}$  ( $MnCo_2O_4$ ).
- **Les pyrochlores** : de formule  $A_2B_2O_7$  où A est un cation du degré d'oxydation +3 et B au degré d'oxydation +4, par exemple :  $Bi_2Ru_2O_7$ ,  $La_2Zr_2O_7$ . Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents [10].

### I.4. Les zircono-titanate de Plomb (PZT)

#### I.4.1. Introduction

Parmi les matériaux ferroélectriques se trouve la famille des structures pérovskites. Il existe notamment les matériaux ferroélectriques à base de zirconate titanate de Plomb de formule

chimique de forme  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  appelée plus communément PZT, les premiers matériaux ont été élaborés en 1954, des excellentes propriétés piézoélectriques de ces céramiques ont été mise en évidence par Jaffe, Roth et Mazello. Aujourd'hui les PZT entrent dans la fabrication de nombreux transducteurs ferroélectriques. En effet, parce que plus performant, ils ont remplacé dans de nombreux cas des céramiques de titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$  [11].

## I.4.2. Les pérovskites

### I.4.2.1. Généralités

Les pérovskites est une famille de matériaux qui a prouvé, ces dernières années, une importance considérable dans les progrès technologiques, particulièrement par ses propriétés électriques comme la pyroélectricité et la piézoélectricité, les propriétés diélectriques et supraconductrices. Ces propriétés changent d'une pérovskite à une autre selon la structure cristalline et la composition chimique des pérovskites [12].

#### I.4.2.2. Structure de la maille pérovskite

La structure de type pérovskite  $\text{ABO}_3$  cristallise dans sa forme la plus simple dans une maille Cubique si **A** est pris comme origine de la maille. Dans cette structure, **A** est un cation bivalent de grand rayon et de coordinence douz. Huit cations **A** forment la maille cubique. Les ions Oxygène sont au centre de chaque face et forment un octaèdre au centre duquel se trouve le cation **B** qui doit, de part le fait, avoir un rayon très faible. Il est tétravalent et de coordinence six.

La **Figure I.6** 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  $\text{BO}_6$ . Les octaèdres sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel d'octaèdres  $\text{BO}_6$  (**Figure I.7**).

Le site octaédrique pouvant être occupé par des ions de tailles différentes, cela entraîne des distorsions de la maille pérovskite. Ce sont ces distorsions qui donnent un caractère ferroélectrique au matériau, puisque la maille cubique est paraélectrique [13,14].

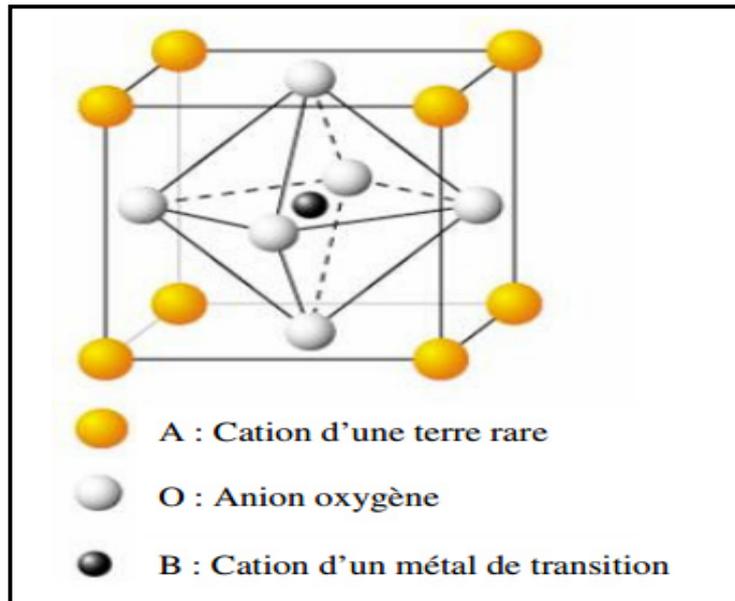


Figure I.6 : Maille cubique de PZT.

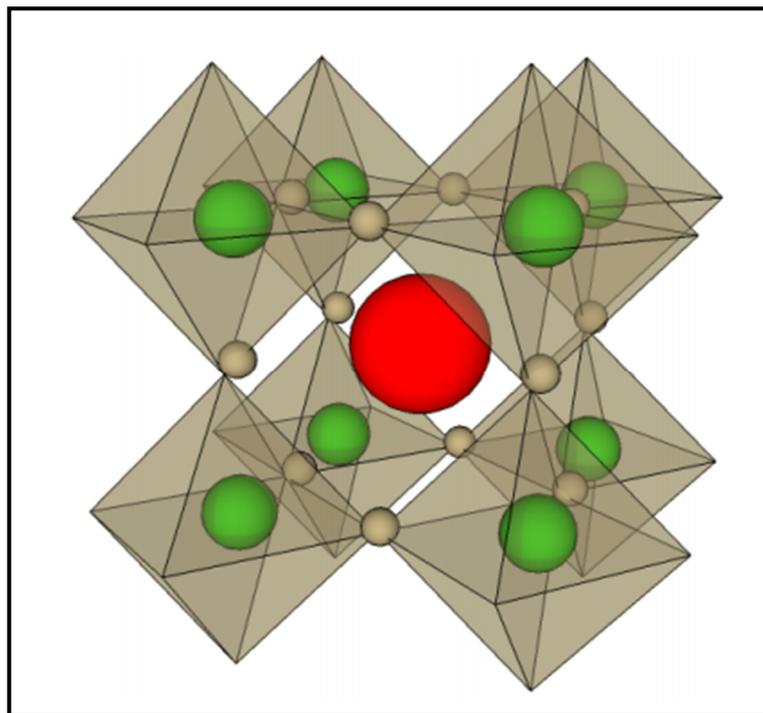


Figure I.7 : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.

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

- **Les pérovskites simples**

Ce sont les structures  $ABO_3$  dont les sites **A** et **B** sont occupés respectivement par un seul type de cation (**BaTiO<sub>3</sub>**, **PbTiO<sub>3</sub>**, **CaTiO<sub>3</sub>**, ....)

- **Les pérovskites complexes**

Ce sont les structures  $ABO_3$  dont l'un des sites A ou B est occupé par différents types de cations (PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>, PbSc<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>,...) [15].

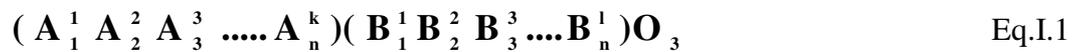
### I.4.3. Condition de stabilité de la structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement des trois conditions suivantes :

- Condition d'électroneutralité
- Condition Stœchiométrique
- Condition Géométrique

#### I.4.3.1. Condition d'électroneutralité

Soit le composé de structure pérovskite suivant:



Les cations A et B doivent satisfaire :

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

Avec:

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

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

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

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

### I.4.3.2. Condition Stœchiométrique

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

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

### I.4.3.3. Condition Géométrique

Goldschmidt en 1927 a défini ainsi un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance  $t$  (facteur de Goldschmidt), qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite comme: [13]

$$t = \frac{(\bar{R}_{A_i} + R_0)}{\sqrt{2} (\bar{R}_{B_j} + R_0)} \quad \text{Eq.I.5}$$

Avec:

$$\bar{R}_{A_i} = \sum_{i=1}^k X_{A_i} R_{A_i} : \text{Moyenne des rayons des atomes } A_i. \quad \text{Eq.I.6}$$

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

D'après ce critère, la structure cubique est observée pour  $t$  très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par  $t$  compris entre 0.75 et 1.06.

Ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de  $t$  par rapport à sa valeur idéale. En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, montrées dans le tableau suivant : [16]

Le rayon de l'ion B dans l'intervalle de 0.6-0.7Å, semble être une condition favorable pour produire la ferroélectricité [14].

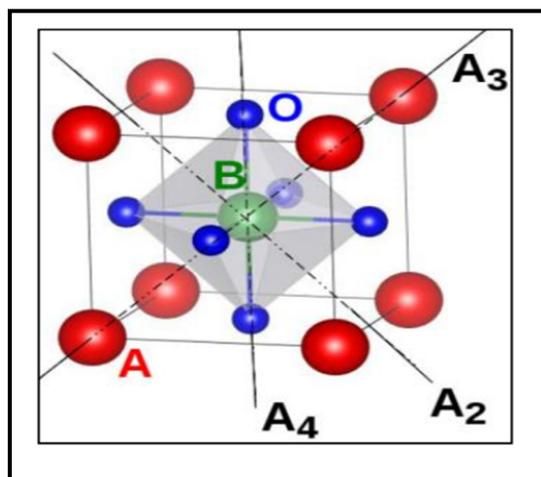
**Tableau I.1 : Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [16].**

$t > 1.06$ hexagonal	$0.75 < t < 1.06$ pérovskite			$t < 0.75$ ilménite
	$0.99 < t < 1.06$ cubique	$0.96 < t < 0.99$ Distorsion rhomboédrique	$0.75 < t < 0.95$ Distorsion Orthorhombique	

#### I.4.4. Distorsions de la structure pérovskite idéale

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres  $BO_6$ , leurs mailles présentent alors de légères déformations de type **quadratique**, **rhomboédrique** ou **orthorhombique** dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique. Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont les suivantes (**Figure I.8**) :

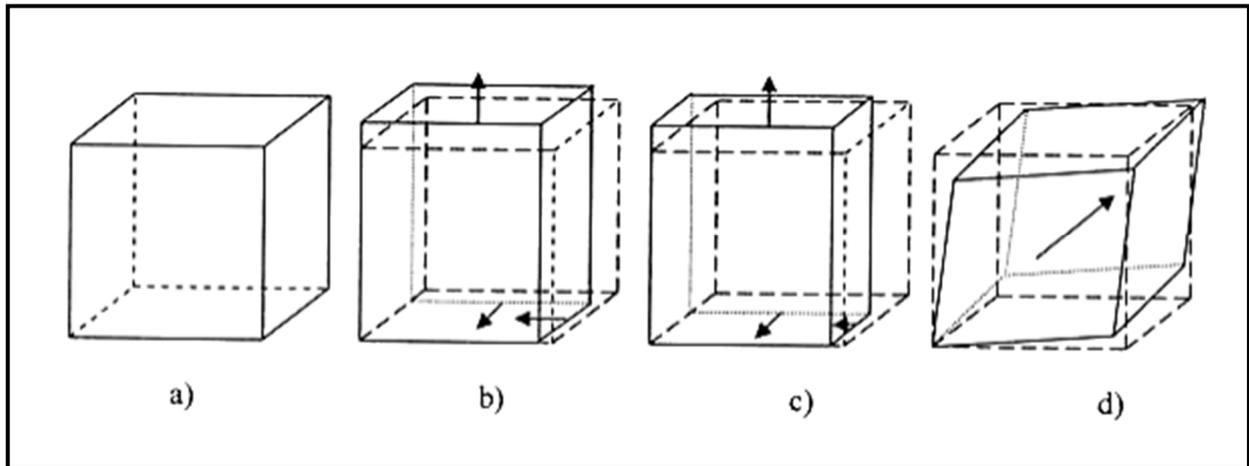
- ❖ les 3 axes d'ordre 4 ( $A_4$ ) dans la phase quadratique.
- ❖ les 6 axes d'ordre 2 ( $A_2$ ) dans la phase orthorhombique.
- ❖ les 4 axes d'ordre 3 ( $A_3$ ) dans la phase rhomboédrique [15].



**Figure I.8 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre [15].**

#### I.4.4.1. L'effet stérique

La nature des cations se trouvant en site A et/ou B peut déformer cette structure. Ainsi, elle deviendra quadratique (ex :  $\text{BaTiO}_3$ ), orthorhombique (ex :  $\text{LaCrO}_3$ ), hexagonale voire monoclinique (ex :  $\text{BaBiO}_3$ ). Ces déformations sont schématisées (**Figure I.9**) [17].



**Figure I.9.** Représentation schématique des structures déformées de la maille élémentaire de type  $\text{ABO}_3$ .

- a) Structure cubique idéale, pérovskite non déformée ;
- b) Déformation quadratique ;
- c) Déformation orthorhombique ;
- d) Déformation rhomboédrique.

#### I.4.5. Diagramme de phase des solutions solides

La (**figure I.10**) est une schématisation du diagramme de phase du PZT. La zone notée AF est une phase antiferroélectrique caractéristique du zirconate de plomb ( $\text{PbZrO}_3$ ) et qui ne présente pas d'intérêt ici car non piézoélectrique. Lorsque x est compris entre 0.45 et 0.5 environ, la phase obtenue est la **frontière morphotropique de phase (FMP)** [18].

La largeur de la zone morphotropique dépend fortement du procédé de fabrication des céramiques. Certains auteurs considèrent qu'il est également possible de modifier cette largeur en introduisant des impuretés dans le réseau cristallin [19].

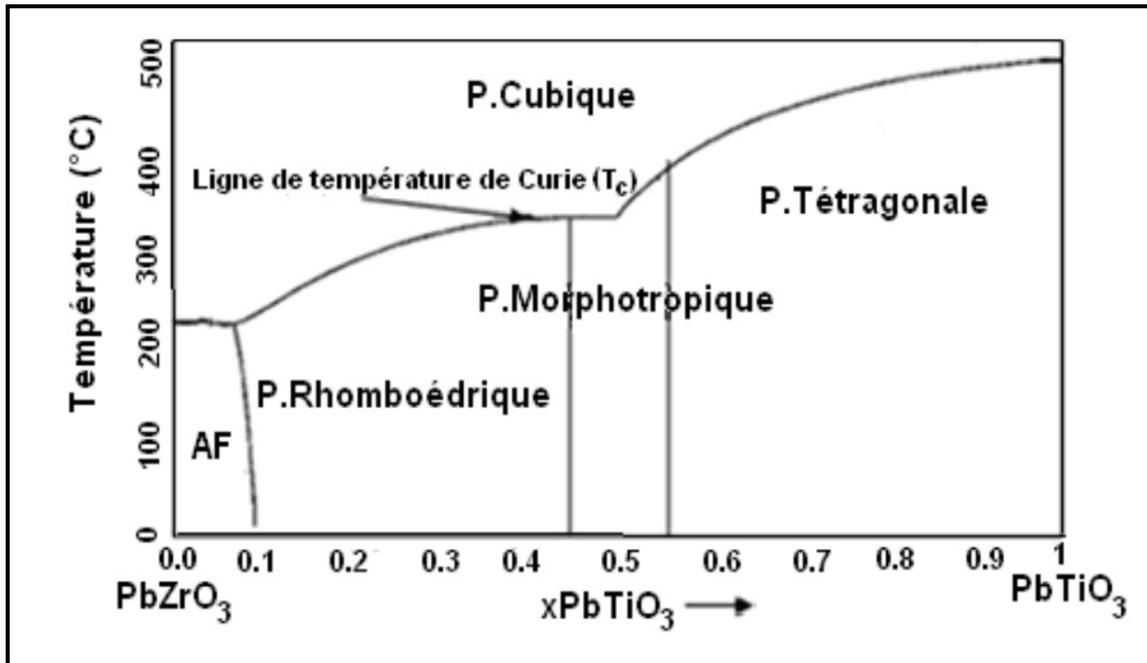


Figure I.10 : Diagramme de phase du PZT.

Les deux phases ferroélectriques sont obtenues par déformation de la maille cubique paraélectrique, et présentent alors un moment dipolaire permanent. Pour la phase quadratique, un côté du cube est allongé pour donner l'axe (c) alors que les deux autres côtés sont comprimés pour donner l'axe (a) quadratique. Pour la phase rhomboédrique, le cube est étiré suivant une diagonale qui traverse entièrement la maille (**Figure I.11**) [20].

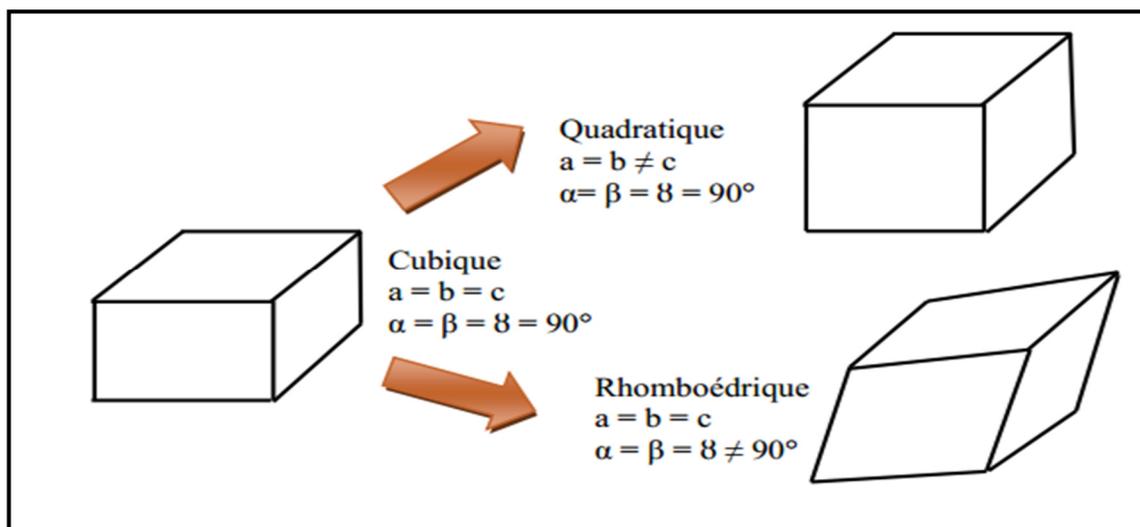


Figure I.11: Distorsions de la structure pérovskite [19].

#### I.4.6. Réaction chimique de formation de la PZT

Matsuo et Sasaki [14] ont proposé le diagramme de la (Figure I.12) [21] 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 de 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  $1000^\circ\text{C}$ , 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 [14].

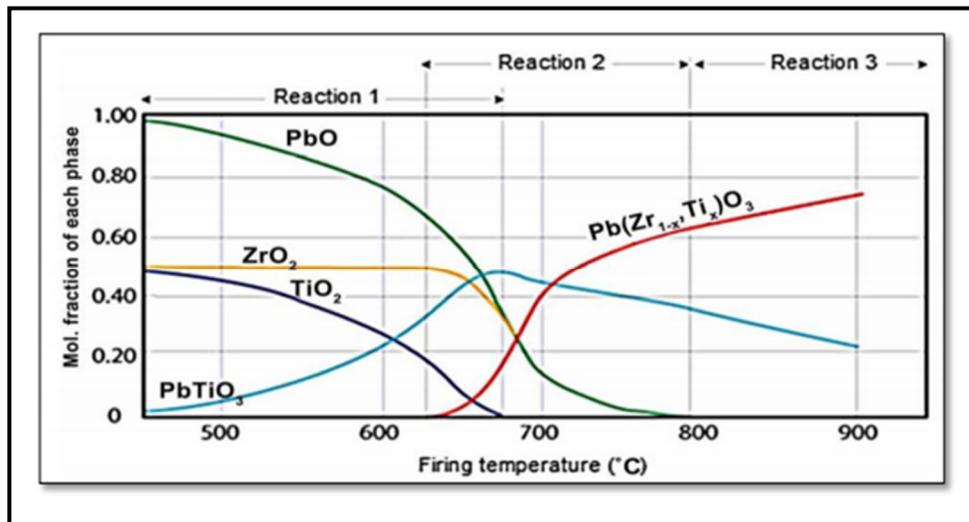


Figure I.12 : Diagramme de phase dans le système  $\text{PbO} : \text{TiO}_2 - \text{PbO} : \text{ZrO}_2$  en fonction de la température.

**Réaction A :**  $\text{PbO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{PbTiO}_3$

**Réaction B :**  $\text{PbTiO}_3 + \text{PbO} + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$

**Réaction C :**  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3 + \text{PbTiO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$

Dans la première réaction qui se produit entre  $350$  et  $680^\circ\text{C}$ ,  $\text{PbO}$  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  $\text{PbTiO}_3$  diminue et  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}, \text{Ti}_x)\text{O}_3$  (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  $\text{PbO}$ , le  $\text{TiO}_2$  et le  $\text{ZrO}_2$  disparaissent totalement. Dans la troisième réaction qui commence à 800 °C, la quantité de phase  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}, \text{Ti}_x)\text{O}_3$  augmente, alors que la phase de  $\text{PbTiO}_3$  diminue [22].

#### I.4.7. Dopage de PZT

Dans les PZT purs sans dopant, l'effet piézoélectrique maximum est obtenue pour le rapport  $\text{Zr}/\text{Ti} = 52/48$ . En pratique, on n'utilise jamais le Zircono-Titanates de plomb pur. Les compositions  $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  sont souvent modifiées par adjonction d'un ou de plusieurs cations qui vont se substituer au  $\text{Pb}^{2+}$  en site A de la pérovskite ou au couple  $(\text{Zr}^{4+}/\text{Ti}^{4+})$  en site B. ces substitutions modifient considérablement le comportement et les caractéristiques piézoélectriques des solutions solides de PZT [18]. Ces substituant, plus couramment appelés dopants, sont convenablement choisis selon des critères d'iso encombrement et d'iso valence (rayon ionique du dopant voisin de celui de l'ion substitué). Suivant leur rayon ionique et leur valence, les dopants sont généralement classés en trois catégories :

##### ❖ Substitution par un dopant isovalent

Elle diminue généralement la température de curie  $T_C$ , augmente la permittivité  $\epsilon_r$  et le caractère ionique de la maille et enfin stabilise la structure.

##### ❖ Substitution par un dopant accepteur dont la valence est inférieure à celle du site qu'il remplace

Elle provoque la création de lacunes d'oxygène induisant une contraction de la maille, augmente le facteur de qualité  $Q$ , le champ coercitif  $E_C$  et diminue les pertes diélectriques  $\text{tg}\delta$ , la permittivité  $\epsilon_r$  et le coefficient de couplage électromécanique  $k$ . ce sont des matériaux dits durs. Ils seront surtout intéressants pour des applications de forte puissance grâce à une meilleure stabilité sous des champs élevés. Cette stabilité peut s'expliquer par une réduction du mouvement des parois de domaines.

##### ❖ Substitution par un ion de valence supérieur à l'ion substitué

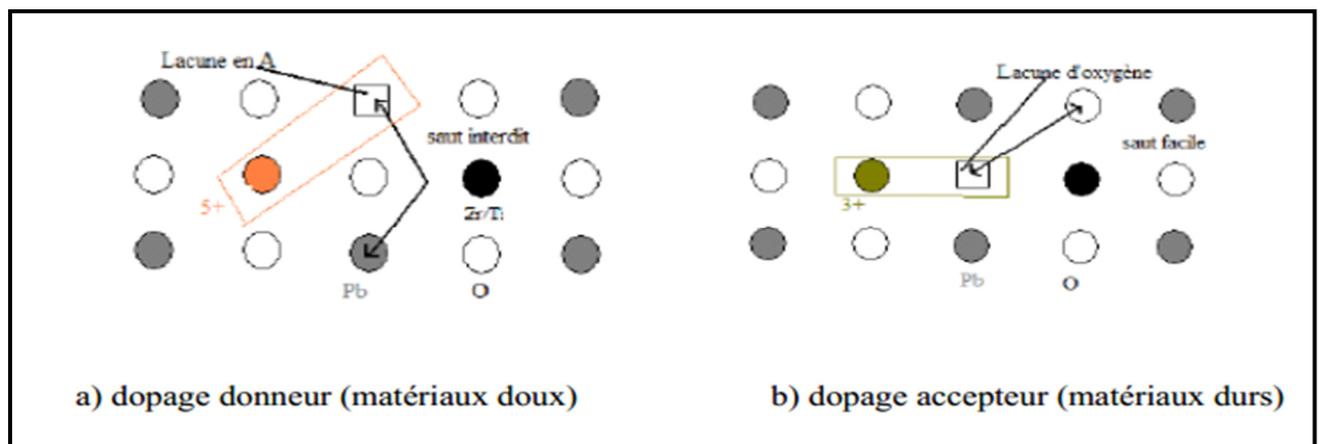
Il est dit donneur et provoque la création de lacunes en plomb en site A. les pertes diélectriques  $\text{tg}\delta$ , la permittivité  $\epsilon_r$  et le coefficient de couplage  $k$  augmentent. Il en résulte une diminution du facteur de qualité  $Q$ , de champ coercitif  $E_C$  et de la température de curie  $T_C$ . Ce

sont des matériaux qui ont un caractère dit doux. Ces matériaux sont surtout intéressants pour la conception des actionneurs et des transducteurs de faible puissance (contrôle non destructif, échographie,... etc.) et de large bande. Le choix du dopant est donc lié principalement au domaine d'application visé pour le matériau.

Lorsqu'un accepteur remplace un ion de valence supérieur, des lacunes d'oxygène créées sont souvent mobiles grâce à un mécanisme de saut facile pour les atomes d'oxygène. Cette mobilité des lacunes d'oxygène permet une stabilisation des murs de domaines qui se trouvent ancrés dans ces lacunes, expliquant ainsi la diminution des pertes mécaniques. Dans le cas d'un donneur, ce sont des lacunes en site A qui sont créées. La distance entre ces lacunes et les sites A sont tellement importants que le saut est interdit sans apport d'énergie.

D'autre part le mouvement des murs de domaines, limité dans le cas des matériaux dopés par accepteurs n'est pas affecté pour ceux dopés par des donneurs.

La **figure I.13** est un schéma explicatif de la mobilité des lacunes d'oxygène dans le matériau dopé [20].



**Figure I.13 : Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs.**

Les substitutions les plus utilisées sont listé dans le (Tableau I.2) [23].

**Tableau I.2 : Les substitutions donneurs et accepteurs connu dans la pérovskite de type PZT**

<b>Pb site donneurs</b>	$\text{Bi}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Th}^{4+}$
<b>Pb site accepteurs</b>	$\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+$
<b>Ti- Zr site donneurs</b>	$\text{Nd}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Sb}^{5+}, \text{W}^{6+}$
<b>Ti- Zr site accepteurs</b>	$\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ga}^{3+},$ $\text{Mn}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$
<b>Substitutions isovalentes</b>	$\text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ (pour $\text{Pb}^{2+}$ ) $\text{Sn}^{4+}$ (pour Ti-Zr)
<b>Substitution multivalentes</b>	Cr, U

#### I.4.7.1. Effet du dopage sur les propriétés physiques des PZT

On distingue ainsi deux familles de céramique: les céramiques dites douces et celles dites dures, selon la propension que présente le matériau à se dépolariser. Le choix du type de céramique s'effectue en fonction de l'application visée.

##### **PZT doux**

Habituellement les PZT doux ont des hautes valeurs de coefficient piézoélectrique ( $d_{33}$ )  $300 \text{ pC} / \text{N}$ ), d'un champ coercitif bas ( $E_C < 2 \text{KV/mm}$ ), et d'une polarisation rémanente élevée ( $P_r > 0,3 \mu\text{c/mm}^2$ ), C'est le cas par exemple de:  $\text{La}^{3+}$  (site A) ou  $\text{Nb}^{5+}$  et  $\text{Ta}^{5+}$  (site B) (dopants donneurs) qui entraînent une grande permittivité, un coefficient de couplage élevé, et une diminution du facteur de qualité mécanique ( $Q_m$ ) et du point de Curie. De plus, les matériaux dopés avec des donneurs vieillissent peu mais ils sont facilement dépolarisables sous sollicitations extérieures. On utilise généralement les matériaux doux pour les applications à bas niveau d'excitation, notamment comme détecteurs (hydrophones, sondes échographiques...etc).

##### **PZT durs**

Ce sont les dopants accepteurs, comme:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ . Ils provoquent l'augmentation du facteur de qualité mécanique  $Q_m$  mais abaissent les pertes diélectriques et les pertes mécaniques. Les applications de puissance (piézomoteurs, transducteurs pour nettoyage par ultrasons...)

nécessitent l'utilisation de céramiques dures pour leurs faibles pertes mécaniques et diélectriques [20].

#### I.4.8. Etude bibliographiques sur les PLZT dopées

Les caractéristiques des solutions solides de la famille PZT peuvent être fortement modifiées par le dopant  $\text{La}^{3+}$  en site A en remplacement le plomb [24], en site B à la place des ions  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$  pour former la famille PLZT (Figure I.14) [15].

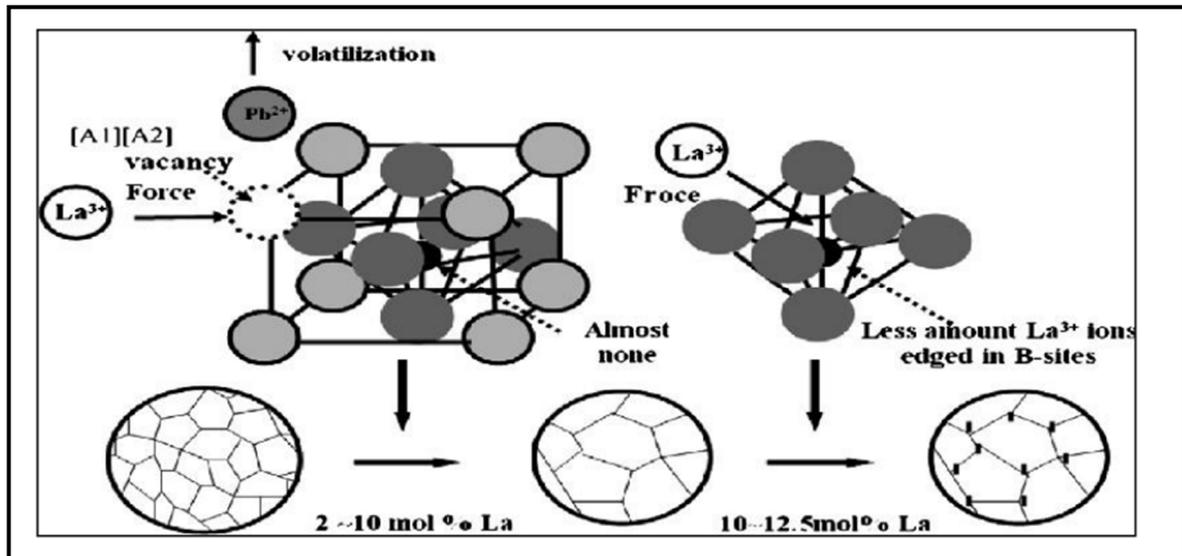


Figure I.14: La substitution d'ions  $\text{Pb}^{2+}$  de  $\text{Zr}^{4+}$  ou  $\text{Ti}^{4+}$  par  $\text{La}^{3+}$  en matériau PLZT.

##### I.4.8.1. Structure atomique d'un céramique PLZT

Le nom de cette structure est celui du minérale  $\text{CaTiO}_3$ . La formule générale d'une pérovskite est  $\text{ABO}_3$ , où la valence des cations A est comprise entre +1 et +3 et la valence des cations B entre +3 et +6. Dans la forme la plus simple, l'arrangement atomique peut être représenté par une maille cubique. Dans ce cas, les sommets du cube sont occupés par le cation A de coordinence 12, le centre de la maille par le cation B de coordinence 6 et les oxygènes sont situés au centre des faces. Le rayon ionique de l'ion A est toujours supérieur à celui de l'ion B [25].

##### I.4.8.2. Effet de l'introduction de lanthane sur les propriétés de PZT

L'introduction de lanthane améliore beaucoup de propriétés des PZT : elle rend le cycle d'hystérésis plus rectangulaire, augmente la constante diélectrique, permet l'obtention de coefficients de couplage électromécanique importants, améliore les coefficients de compliances

élastiques ainsi que la transparence de la céramique. Cette dernière propriété n'est cependant pas entièrement comprise et est une particularité de l'ajout de lanthane à une composition PZT [25].

#### I.4.9. Stabilisation du PZT

L'hystérésis étant préjudiciable aux qualités de la céramique, il est nécessaire de stabiliser les coefficients piézoélectriques et diélectriques des céramiques. Sous haut niveau de sollicitation, les coefficients des céramiques doivent varier linéairement et de façon non hystérique. Dans les céramiques piézo-électriques, Hardtl distingue quatre types de perte :

- Celles dues au mouvement des murs de domaines ;
- Celles liées au réseau cristallin ;
- Celles provenant de la microstructure de la céramique poly cristalline ;
- Celles dues de la conductivité ;

D'après de nombreuses études, le premier type de pertes est de loin de plus important, ces pertes internes, dues au mouvement des murs de domaines, varient énormément avec le niveau de sollicitation. La stabilisation de la céramique passe par une diminution de l'amplitude de ces mouvements. Physiquement, il est possible de l'obtenir par des substitutions d'ions de valence appropriées dans certains sites de la maille pérovskite. La stabilisation par substitution de cations peut être expliquée de deux façons :

- D'une part, par création des lacunes d'oxygènes qui contractent le réseau et limitent le grossissement des grains durant le frittage. Elles piègent les murs de domaines limitant l'amplitude de leur déplacement lorsque les matériaux sont sollicités. De nombreux auteurs, Carl, Thomann et Hartl distinguent trois types de mécanismes pour expliquer le phénomène de stabilisation des murs de domaines.

##### ❖ Effet de volume

Les lacunes d'oxygène et les dopants accepteurs forment des défauts dipolaires qui sont orientés de façon aléatoire. En raison de la mobilité des lacunes d'oxygène dans le réseau, ces dipôles électriques s'orientent dans la direction de  $P_s$  et la stabilisent.

##### ❖ Effet de murs de domaines

Les lacunes d'oxygène se déplacent et se fixent aux murs de domaines pour diminuer les charges d'espèces ou les contraintes mécaniques dans la région des murs de domaines.

### ❖ Effet des joints de grains

Dans certains PZT, la présence de phases secondaires aux joints de grains entraîne l'apparition de charges surfaciques qui créent un champ. Ce dernier stabilise la configuration des murs de domaines.

Parmi ces trois effets, l'effet de volume semble être le mécanisme le plus important dans la stabilisation de la configuration des murs de domaines dans les PZT durs [19].

#### I.4.10. Caractéristiques physiques d'une céramique PZT

Le tableau suivant présente quelques caractéristiques des PZT comparées à celles d'autres matériaux piézo-électriques. Le PZT est apprécié pour ses meilleures propriétés piézo-électriques par rapport aux autres composites. Il constitue la majorité des matériaux utilisés pour l'élaboration des céramiques massives mais aussi des couches épaisses piézoélectriques [20].

**Tableau I.3: Les caractéristiques des PZT comparées à celles d'autres matériaux piézo-électriques [20].**

	Quartz	LiNbO <sub>3</sub>	BaTiO <sub>3</sub>	PZT
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	2,5	4,4	5,7	7,5
Constante diélectrique	4,5	29	1200	200-4000
Constante piézoélectriques				
d <sub>33</sub> (C.N <sup>-1</sup> ).10 <sup>-12</sup>	2	6	180	40-750
g <sub>33</sub> (V.m.N <sup>-1</sup> ).10 <sup>-3</sup>	50	20	17	15-40
Température de curie	573	1210	130	<350
Coefficient de couplage k <sub>t</sub> (%)	10	10	40	40-70

#### I.4.11. Les avantages et les inconvénients des céramiques PZT

Les avantages des céramiques PZT peuvent être regroupés comme suit:

- Les céramiques PZT sont caractérisées par le coût abordable et peuvent être obtenues sous différentes formes.
- Leur température de Curie, d'environ 320 -360 °C, permet de les utiliser à des températures très supérieures à celles du titanate de baryum.
- Les céramiques PZT possèdent un coefficient de couplage électromécanique  $k_p$  très élevé par rapport à d'autres matériaux piézo-électriques. Cela nécessite une application d'une énergie électrique moyenne pour obtenir une énergie mécanique.
- Leurs pertes électriques sont faibles, elles ne s'échauffent donc presque pas et leur rendement acoustique est très bon.
- Les PZT peuvent supporter des déformations beaucoup plus grandes que la plupart des autres céramiques, c'est pourquoi on peut obtenir la même puissance, avec un cristal de plus faible volume.

À cause de tous ces avantages, le PZT (titanate de zirconate de plomb) est très utilisé dans les équipements ultrasonores du commerce. De plus, il peut être façonné à volonté, que ce soit sous forme de disques, de tubes ou de blocs.

Le principal désavantage d'une céramique PZT réside dans son impédance acoustique très élevée par rapport à d'autres matériaux piézo-électriques. Elles sont donc plus difficiles à coupler aux autres matériaux [20].

#### I.5. Applications des céramiques piézoélectriques

Les applications des céramiques piézoélectriques sont nombreuses, on les classifie en six catégories [26]:

- Emetteurs et récepteurs piézo céramiques 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).
- Actionneurs piézoélectriques pour les systèmes d'injection de carburant, l'amortissement des vibrations et autres applications.

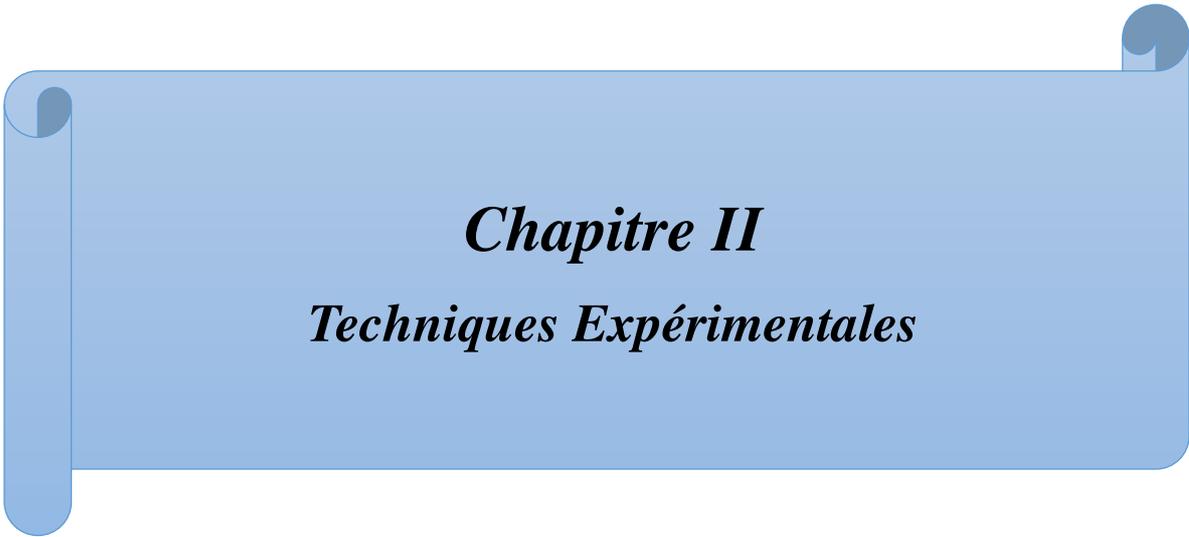
- Générateurs d'impulsion haute tension, ils sont très répons pour les allume gaz, les briquets et les mise à feu des explosifs.
- Les capteurs comme les microphones, les hydrophones, télécommande et les accéléromètres.
- Dispositifs de positionnement comme les actionneurs pour le positionnement des miroirs et le contrôle des petits mouvements en mécanique.

## Référence bibliographique

- [1] **Sonia Zahi.** Étude de Nouveaux Matériaux de Céramiques dans le Système Quaternaire :  $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}[(\text{Ni}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})(\text{Mn}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})]_{1/2}\text{O}_3$ . Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider Biskra, (2010).
- [2] **Amel Arbia.** Effet de Frittage Sur les Caractéristiques Morphologiques d'un Matériau Céramique à Base d'Oxydes Composition :  $\text{Pb}_{0.96}\text{Ba}_{0.02}\text{Ca}_{0.02}((\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{0.94}(\text{Zn}_{1/3}, \text{Ta}_{2/3})_{0.03}(\text{In}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.03})\text{O}_3$ . Mémoire de Master. Université Mohamed Khider Biskra, (2013).
- [3] **Djedjiga Kourat.** Modélisation de la Rupture Diélectrique dans les Céramiques à Haute Teneur en Alumine Soumises à des Contraintes Electriques. Mémoire de Magister. Université de Tizi Ouzou, (2012).
- [4] **Karima Bounab.** Synthèse et Etudes des Propriétés Piézoélectriques de la Solution Solide  $\text{Pb}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.46}(\text{Mo}_{1/3}\text{Fe}_{2/3})_{0.01})\text{O}_3$ . Mémoire de Magister. Université Mohamed Khider Biskra, (2004).
- [5] **Abdelmjid Ben Ayad.** Matériaux Monocristallins à Forte Activité Piézoélectrique : Elaboration, Caractérisation et Application. Thèse de Doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2005).
- [6] **Nora Abdessalem.** Étude des Propriétés Diélectriques et Piézoélectriques de la Solution Solide:  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.45}(\text{Zn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.1}]\text{O}_3$ . Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider Biskra, (2006).
- [7] **Abdelhek Meklid.** Étude de la Transition de Phase de la Solution solide de Ceramiques Piezoelectrique dans le Systeme Ternaire :  $(0.80-x)\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3\text{-}0.20\text{PbZrO}_3$ . Mémoire de Magistère. Université Kasdi Merbah Ouargla, (2012).
- [8] **H. Menasra, Z. Necira, K. Bounabe, M. Abba, A. Meklid, A. Boutarfaia.** Structural and Electrical Characterization of  $\text{La}^{3+}$  Substituted PMS-PZT(Zr/Ti:60/40) Ceramics. Materials Science-Poland. VOL. 36(1),2018,pp.1-6.
- [9] **A. Meklid, A. Boutarfaia.** The Effects of Sintering Temperature and Titanium Ratio on Structural and Electrical Properties of New PZT-CNS Ceramics. Modelling, Measurement and Control C. Vol. 79(1),2018, pp.1-5.
- [10] **Kaltoum Adaika.** Synthèse et Caractérisation Physicochimique des Oxydes  $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ . Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider Biskra, (2015).

- [11] **Oum Keltoum Kribaa.** Etude des Caractéristiques Microstructurales et Electriques de la Solution Solide  $Pb_{1-x-y}Sm_xNd_y[(Zr_{0.55},Ti_{0.45})_{1-z},Z(Y_{2/3},Mo_{1/3})_{1/2},Z(Y_{2/3},Ni_{1/3})_{1/2}]O_3$  dans le Système Quaternaire. Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider Biskra, (2015).
- [12] **Aicha Maameri.** La Structure Electronique de Pérovskite Défectives en Atome d'Oxygène de Type  $MNbO_{3-x}$  (M=Ba, Sr) : Calcul des Premières-Principes. Mémoire de Magister. Université d'Oran, (2011).
- [13] **N. Kumari, Sh. Monga, M. Arif, N. Sharma, A. Singh, V. Gupta, P.M. Vilarinho, R.S. Katiyar.** Higher permittivity of Ni-doped Lead Zirconate Titanate,  $Pb[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})(1-x) Nix]O_3$ , ceramics. *Ceramics International*. VOL. 11,2018,pp.117.
- [14] **Fraes Kahoul.** Elaboration et Caractérisation de Céramiques PZT Dopé et Détermination de la Frontière Morphotropique (FMP). These de Doctorat. Université Mohamed Khider Biskra, (2013).
- [15] **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 de Doctorat. Université Mohamed Khider Biskra, (2015).
- [16] **Abdelhek Meklid.** Elaboration, Caractérisation et Etude des Propriétés Diélectriques et Electromécaniques d'un Nouveau Matériau de Céramique de Type ZirconateTitanate de Plomb (PZT). Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider Biskra, (2018).
- [17] **Lionel Combemale.** Elaboration et Réactivité Interfaciale d'Oxydes Pérovskites à Base de Lanthane Strontium Chrome Ruthénium (LSCrRu) Comme Composés d'Anode de Piles à Combustible à Température Intermédiaire (ITSOFC). These de Doctorat. Universite de Bourgogne , Ecole Doctorale Carnot, (2005).
- [18] **M. Abba, A. Boutarfaia, N. Zelikha, N. Abdessalem, A. Meklid, K. Bounab.** Sintering and Dielectrics Properties of PZT-PMI Ferroelectric Ceramics Doped with  $La_2O_3$ . *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. VOL. 6(5),2015,pp.927.

- [19] **Hanane Rehal**. Etude l'Effet de ZnO sur la Structure et sur les Propriétés Diélectriques et Piézoélectriques de la Solution Solide :  $\text{Pb}_{0.96}\text{Ca}_{0.02}\text{Ba}_{0.02}[(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{0.94}(\text{In}_{1/3}, \text{Ta}_{2/3})_{0.03}(\text{Zn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.03}]\text{O}_3$ . Mémoire de Magister. Université Mohamed Khider Biskra, (2009).
- [20] **Louanes Hamzioui**. Etude des Propriétés Diélectriques et Piézoélectriques dans le Système Ternaire:  $\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+0.5}, \text{Ta}^{5+0.5})_{0.02}]\text{O}_3$  Effet du Dopage. Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider Biskra, (2013).
- [21] **Z. Necira, A. Boutarfaia, M. Abba, H. Menasra, N. Abdessalem**. Effects of Thermal Conditions in the Phase Formation of Undoped and Doped Pb ( $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x$ )  $\text{O}_3$  Solid Solutions. *Materials Sciences and Applications*. VOL. 4,2013, pp.319- 323.
- [22] **A.Mirzaei, M. Bonyani, S. Torkian**. Effect of Nb Doping on Sintering and Dielectric Properties of PZT Ceramics. *Processing and Application of Ceramics* VOL. 10,2016,pp.175–182.
- [23] **L. Hamzioui, F. Kahoul, N. Zolikha, N. Abdessalem, A. Boutrfaia**. Effects Phosphorus Addition on Piezoelectric and Mechanical Properties of  $\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.52}; \text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+0.5}, \text{Ta}^{5+0.5})_{0.02}]\text{O}_3$ . *Energy procedia*. VOL.36,2013,pp.1168-1174.
- [24] **Sh. Yuan Chu, T. Yi Chen, I. Ta Tsai, W. Water**. Doping effects of Nb additives on the piezoelectric and dielectric properties of PZT ceramics and its application on SAW device. VOL. 113,2004,pp.198–203.
- [25] **Chahrazed Amara**. Effet de la Température de Frittage sur les Propriétés Structural d'une Céramique Industrielle. Mémoire de Master. Université Mohamed Khider Biskra, (2015).
- [26] **Jean Marie Haussonne**. Céramiques pour l'Electronique et l'Electrotechnique. Presse Polytechniques et Universitaires Romandes, (2002).



***Chapitre II***  
***Techniques Expérimentales***

## II.1.Introduction

Le terme céramique ne recouvre pas un type de composition chimique, mais un matériau généralement polycristallin et très bien densifié obtenu suivant un mode de mise en œuvre particulier. Dans le cas des céramiques techniques notamment pour l'électronique, la maîtrise de l'élaboration permet d'obtenir des propriétés performantes et utiles pour des applications très diverses.

L'intérêt porté aux propriétés des matériaux ayant les caractéristiques ferroélectriques tels que les solutions solides de type PZT et ses dérivés a entraîné le développement d'une grande variété de méthodes pour les préparer. La technique choisie pour former un matériau ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé (la taille des grains, la porosité, l'état de surface, l'homogénéité, etc.). A l'échelle industrielle, les économies d'énergie favorisent les méthodes ne nécessitant pas de hautes températures. Il existe plusieurs méthodes de synthèse telles que :

- Méthode céramique.
- Synthèse micro-ondes.
- Méthode sol-gel.
- Méthode de précurseur.
- Méthode hydrothermale.
- Méthode électrochimique.

La méthode céramique est la plus utilisée au laboratoire et à l'industrie à cause de sa simplicité et son faible coût de revient [1].

## II.2.Différents procédés d'élaborations des poudres de PZT

La préparation des poudres est une étape importante des procédés de mise en forme.

L'objectif est d'obtenir une poudre qui permet d'une part, l'obtention de la microstructure recherchée (généralement dense et homogène pendant la mise en forme) et d'autre part, qui assure une densification satisfaisante au frittage.

D'après la littérature, il ya deux voies d'élaboration des poudres de PZT : par voie liquide (voie chimique) et par voie solide conventionnelle (Synthèse par voie sèche) qui est largement utilisée en industrie[2].

### II.2.1. La méthode céramique

Cette méthode de synthèse est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire. Il consiste à faire réagir à haute température un mélange d'oxydes des espèces à introduire.

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[1].

La méthode céramique présente quelques inconvénients et des avantages :

#### Les avantages

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

#### Les inconvénients

- ✓ Elle met en jeu des hautes températures qui nécessitent des grandes quantités d'énergie.
- ✓ Techniquement difficile à produire des particules fines.
- ✓ Large distribution de taille.
- ✓ Mauvaise homogénéité et pureté.
- ✓ Difficultés à éviter les secondes phases.
- ✓ Mélange mécanique laborieux.
- ✓ Possibilité de vaporisation de composés toxiques.
- ✓ La lenteur des réactions à l'état solide ; le temps de réaction se mesure en heures et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique (vitesse d'échauffement et temps de maintien)[3,1].

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[1].

## II.3. Procédure expérimentale de synthèse

### II.3.1. Produits de départ

#### II.3.1.1. Les oxydes de base

##### II.3.1.1.1. Oxyde de plomb

C'est une poudre rouge au jaune qui se comporte chimiquement comme mélange de PbO. Sa température de fusion est d'environ 880°C (une transition de l'oxyde rouge au jaune aura lieu à 587°C). Il présente une structure quadratique[2].

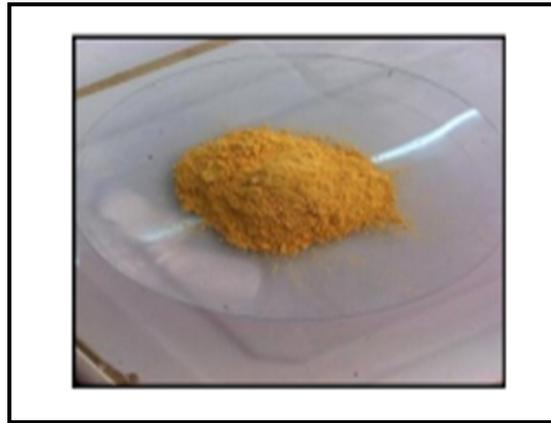


Figure II.1 : Monoxyde de plomb.

##### II.3.1.1.2. Oxyde de Zirconium (Zircon) $ZrO_2$

Zirconia (Oxyde de Zirconium) de couleur blanche. Il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion, une conductivité thermique basse et un coefficient de frottement bas. La structure est de type fluorine. La maille est monoclinique de paramètres  $a = 5.14\text{\AA}$ ,  $b = 5.20\text{\AA}$  et  $c = 5.21\text{\AA}$ ,  $\beta = 80^\circ 45'$ . Sa température de fusion est de 2700°C [4].



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

### II.3.1.1.3. Dioxyde de titane $\text{TiO}_2$

C'est une poudre amorphe, blanche à froid. Sa température de fusion est  $1840^\circ\text{C}$ . Le rutile poudre rouge brun de structure quadratique, chaque atome de titane est coordonné à 6 atomes d'oxygène au sommet d'octaèdre[5].



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

### II.3.1.2. Les dopants

#### II.3.1.2.1. Oxyde de lanthane

Est  $\text{La}_2\text{O}_3$ , un composé inorganique contenant l'élément des terres rares lanthane et de l'oxygène. Il est utilisé pour développer des matériaux ferroélectriques, en tant que composant de matériaux optiques, et est une matière première pour certains catalyseurs[2].

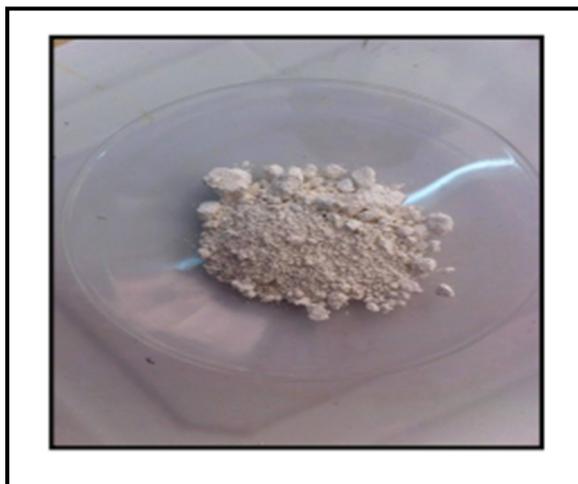


Figure II.4 : Oxyde de lanthane.

### II.3.1.2.2. L'oxyde de fer $\text{Fe}_2\text{O}_3$

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



**Figure II.5 : L'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .**

### II.3.1.2.3. Oxyde de zinc

Est un composé chimique de formule «  $\text{ZnO}$  ». Cet oxyde se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche communément appelée « zinc blanc » ou « blanc de zinc » non soluble dans l'eau. Ce solide est utilisé dans de nombreuses applications, telle que la fabrication de verres, de céramiques [2].



**Figure II.6 : Oxyde de zinc.**

#### II.3.1.2.4. Trioxyde d'antimoine $Sb_2O_3$

Poudre blanche, qui transforme en  $Sb_2O_5$  en présence d'oxygène, de température de fusion de  $656^\circ C$ , et de structure orthorhombique ou cubique[5].



Figure II.7 : Trioxyde d'Antimoine  $Sb_2O_3$ .

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

Élaboration de PZT par voie solide est un procédé facile à mettre en œuvre. C'est la méthode la plus directe pour la préparation des solutions solides de PZT. [2]. Les composés de départ sont des produits commerciaux :  $PbO$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $ZnO$ , et  $Fe_2O_3$ . Le tableau II.1 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.1 : Caractérisation des produits de départ.

Oxydes		Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)
La matrice de bases	$PbO$	223.19	98
	$ZrO_2$	123.22	99
	$TiO_2$	79.87	99
Les dopants	$La_2O_3$	309.82	99.8
	$Fe_2O_3$	159.69	98
	$ZnO$	81.39	99.5
	$Sb_2O_3$	291.5	97

Les différentes étapes de la méthode de synthèse par cette voie sont illustrées dans la (Figure II.8).

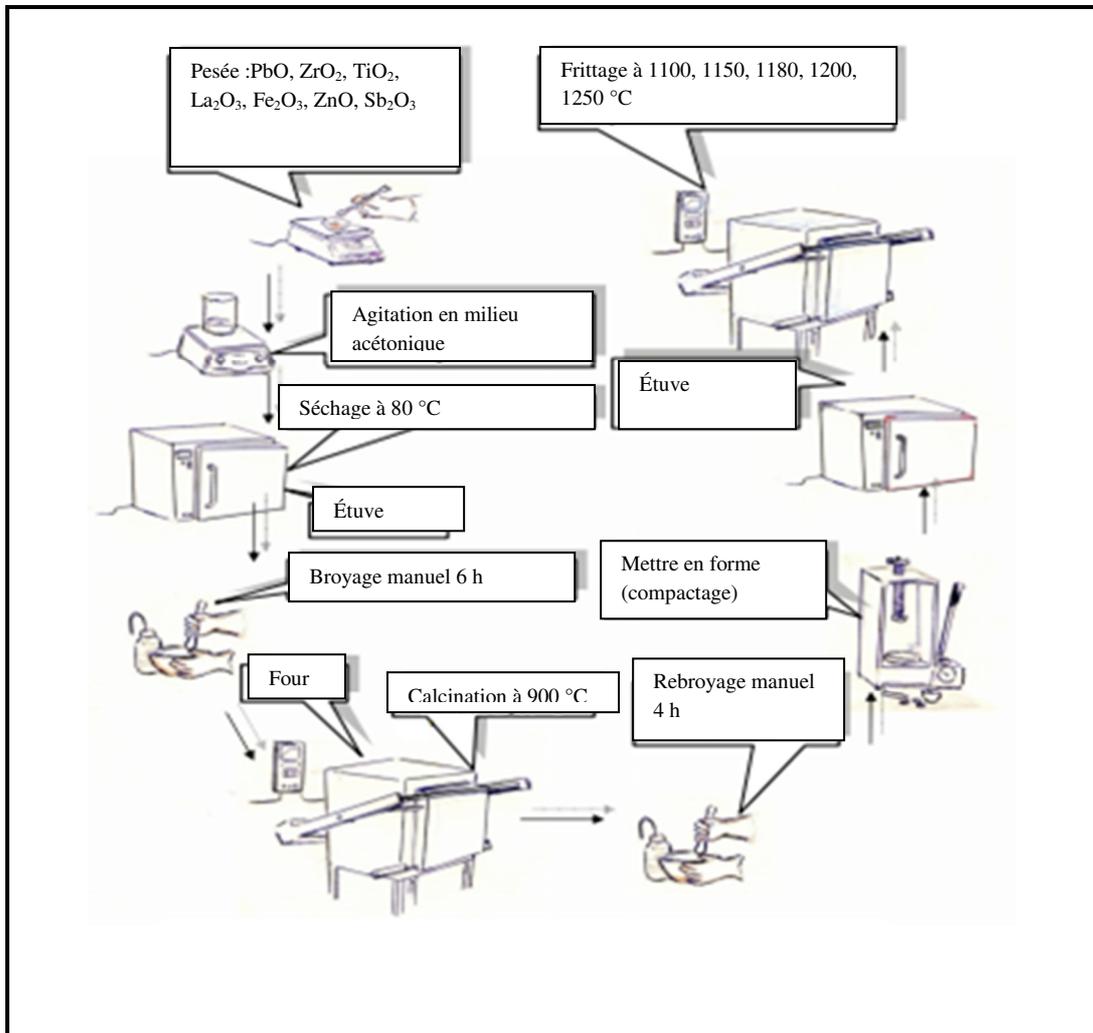


Figure II.8: Les principales d'étapes de préparation des céramiques de PZT dopée.

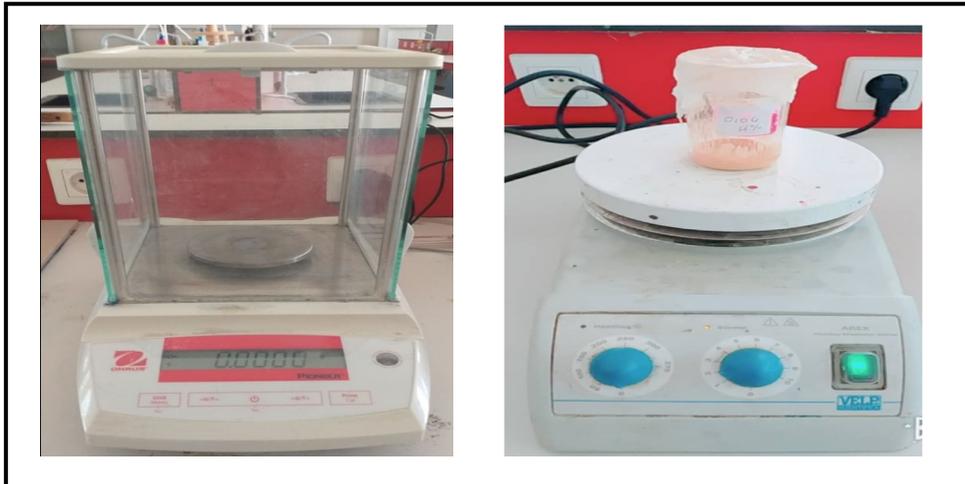
### II.3.3. Étapes d'élaboration de céramique PZT dopée

#### II.3.3.1. 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 ( $T_{eb} = 56,05^{\circ}\text{C}$ ) [6-8].

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 [6].



**Figure II.9 : Agitation en milieu acétonique.**

### II.3.3.2. Etuvage

Ce mélange est ensuite séché pendant deux heures à  $80^{\circ}\text{C}$  [8,9] dans une étuve. Il faut noter que notre choix de l'acétone s'est basé sur le fait que celui-ci possède un point d'évaporation bas, ce qui facilite le séchage en plus que celui-ci ne réagit avec aucun produit du mélange [10].



**Figure II.10: Etuve.**

### II.3.3.3. Broyage

On fait le broyage dans un mortier en verre pendant six heures [9]. Ceci permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la formation de phase par diffusion solide /solide plus rapide [6].

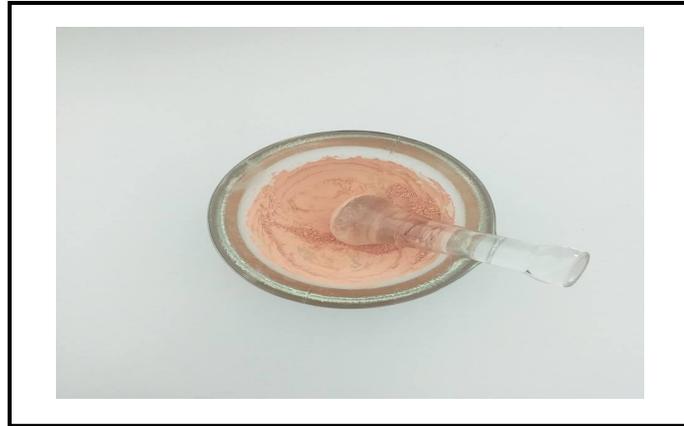
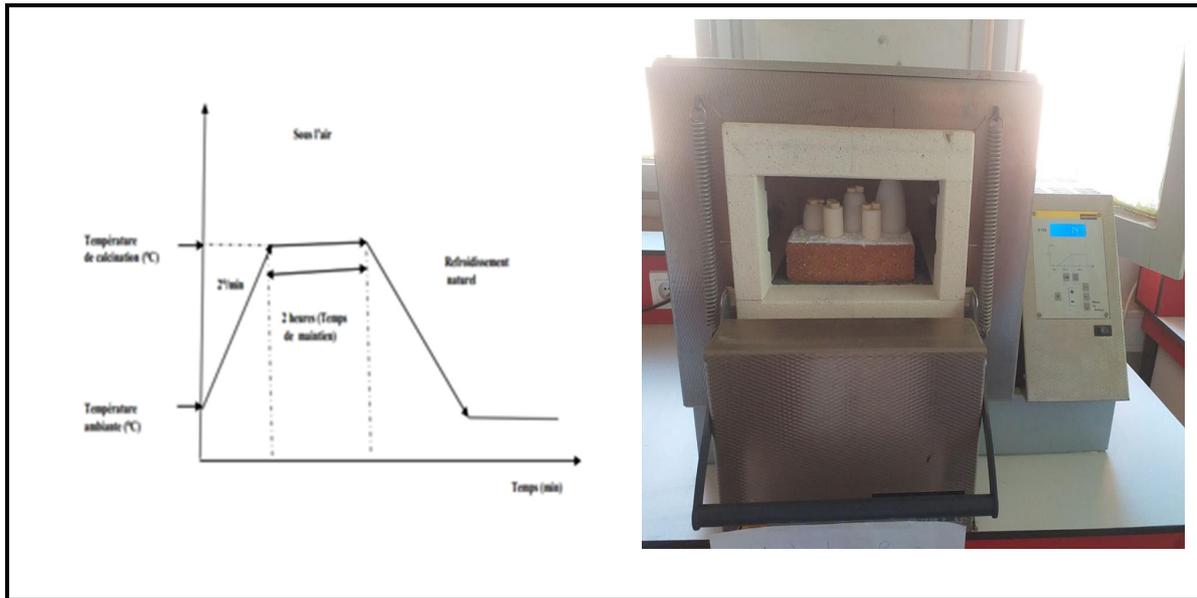


Figure II.11 : Un mortier en verre (broyage).

### II.3.3.4 .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. 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[6].

La calcination est réalisée vers 900°C pendant 2 heures dans un four programmable avec une vitesse de chauffage de 2°C/min [8,9].



**Figure II.12 : Cycle thermique de calcination et le four utilisé.**

### II.3.3.5.Rebroyage

Après le traitement thermique, le matériau alors appelé chamotte est broyé afin de réduire la taille des agglomérats, d'homogénéiser la poudre et augmenter sa réactivité. La chamotte est broyée à sec dans un mortier en verre. La taille des particules diminue avec la durée de broyage pour atteindre une taille de l'ordre de nanomètres[11].



**Figure II.13 : Mortier en verre (rebroyage).**

### II.3.3.6. Mise en forme

On ajoute à la poudre élaborée, par voie solide, des gouttes d'eau bidistillée pour faciliter le compactage de la poudre et pour avoir une bonne distribution des grains (augmenter la densité et la surface de contact des grains).

La mise en forme des échantillons est faite sous pression uniaxiale de la poudre de 1,2 g de poids à  $2000\text{Kg/cm}^2$ , les échantillons prennent alors des formes cylindriques [12].



Figure II.14 : La presse utilisée pour la préparation des pastilles.

### II.3.3.7. Le frittage

#### II.3.3.7.1. Définition

C'est l'ultime étape du cycle d'élaboration du matériau céramique. Le frittage peut être définie comme la consolidation par action de la chaleur d'une agglomération granulaire plus ou moins compacte, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs de ses constituants il minimise l'énergie libre de surface d'un solide et fait intervenir plusieurs mécanismes de transfert de matière [13].

#### II.3.3.7.2. Les conditions de frittage

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

matériau. Pour obtenir une céramique plus dense et pour éviter tous les phénomènes de volatilisation qui influe directement sur la composition stœchiométrique. L'atmosphère de PbO dans l'enceinte de frittage est établie en introduisant une pastille d'oxyde mixte (PbZrO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, PbO ou PZT) [13].

➤ **La température de frittage**

Le choix de la température joue un rôle déterminant dans le frittage. La maîtrise de la pente et de la durée du frittage est également essentielle. Les divers mécanismes décrits précédemment sont réalisés à différentes température. A basse température, l'établissement de contact intergranulaire est prépondérant ; une prolongation abusive de celle-ci favorise les diffusions de surface (il n'y a pas de densification). Cela entraîne des hétérogénéités dans la céramique, ce qui provoque des trous ou cours de la densification. De plus, si la durée de frittage (le temps) est exagérée, la croissance des grains devient trop importante, ce qui est défavorable aux propriétés mécaniques et électriques de la céramique [14].

➤ **L'atmosphère de frittage**

Le problème majeur de frittage de **PZT** est la volatilité de l'oxyde de plomb (**PbO**) pour les températures les plus élevées, puisque la température de fusion de cet élément est relativement basse (**880 °C**) et la température de volatilité est inférieure à **1050 °C**, la quantité perdue de **PbO** peut varier le pourcentage stœchiométrique de composition. Pour résoudre ce problème ou pour au moins réduire la quantité de volatilité de cet élément [13].

### II.3.3.7.3. Les différents stades du frittage

Les différentes techniques de mise en forme des poudres de céramique, permettent l'obtenir un échantillon compact possédant une densité relative allant de 40 à 60 % de la densité théorique.

Le frittage a alors pour but de faire croître les liaisons entre les grains, consolidant ainsi le matériau. Trois étapes, dont chacune recouvre partiellement la suivante, peuvent être distinguées afin de décrire l'évolution du matériau (**figure II.15**).

- **Stade initial** : pour une densité relative inférieure à 65 % ( $D_r < 65\%$ ) de la densité théorique, des liaisons (joints de grains) se forment, créant une certaine tenue mécanique. Les grains ne sont plus séparés, édifiant un squelette traversé de pores ouverts sur l'extérieur (porosité ouverte),

- **Stade intermédiaire** : pour  $65\% < D_r < 92\%$ , les pores ouverts diminuent de volume, jusqu'à se scinder en de nombreux pores fermés (porosité fermée),
- **Stade final** : pour  $92\% < D_r < 100\%$ , les pores étant isolés dans la matrice, cette dernière étape consiste à éliminer la porosité fermée [14].

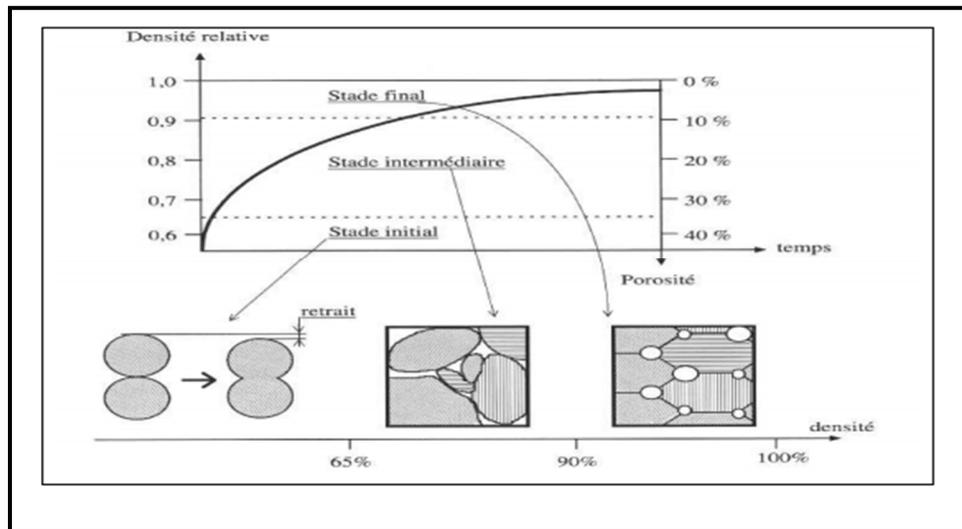


Figure II.15: Les différents stades du frittage.

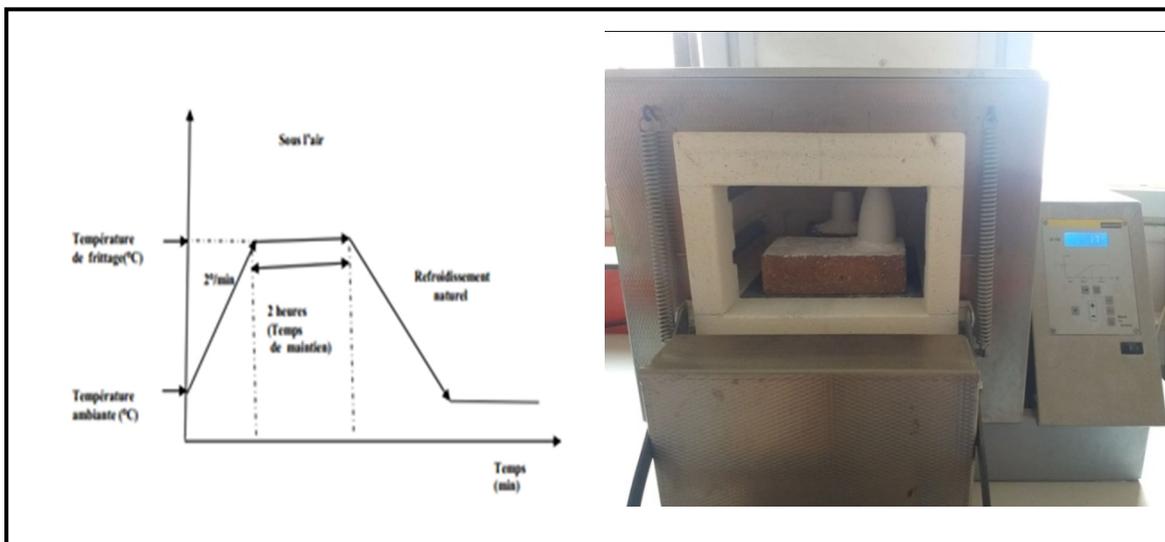


Figure II.16: Cycle thermique de frittage.

## II.4. Techniques de caractérisations et appareillages

Les techniques d'analyse ont pour but de déterminer la composition d'un échantillon et de doser les éléments le constituant. Elles existent depuis longtemps mais ont considérablement progressé depuis le développement de l'informatique et de l'électronique.

Dans ce chapitre rappelle le principe des différentes méthodes expérimentales qui sont à notre disposition et montre comment elles permettent, dans certaines conditions simplifiées, de mesurer les paramètres physiques d'une montmorillonite échangée par les différents métaux alcalins.

### II.4.1. Analyses spectroscopiques par FTIR

#### II.4.1.1. Principe de l'analyse

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR: Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon analysé. Dans les cramiques de structure pérovskite, l'étude des spectres d'absorption en infrarouge permet d'identifier les bandes B-O et O-B-O de la structure  $ABO_3$ , confirmant ainsi la formation de la phase pérovskite recherchée. La grandeur physique placée en ordonnée de ces spectres infrarouges peut être soit la transmission :  $T = I / I_0$ , soit l'absorbance :  $A = -\log(T)$ , où  $I_0$  et  $I$  représentent respectivement les intensités incidente et transmise par l'échantillon.

#### II.4.1.2. Dispositif expérimental

Les échantillons à analyser se présentent sous forme de pastille. Elles sont préparées par un mélange de 0,2 g de KBr (desséché) et 0,001 g de l'échantillon qui est broyé dans un mortier en agate et ensuite comprimé par une presse hydraulique.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à Transformée de Fourier de type *FTR-8400S SHIMADZU* (Figure II.17) qui réalise une analyse simultanée dans la gamme de nombres d'onde compris entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  [10].

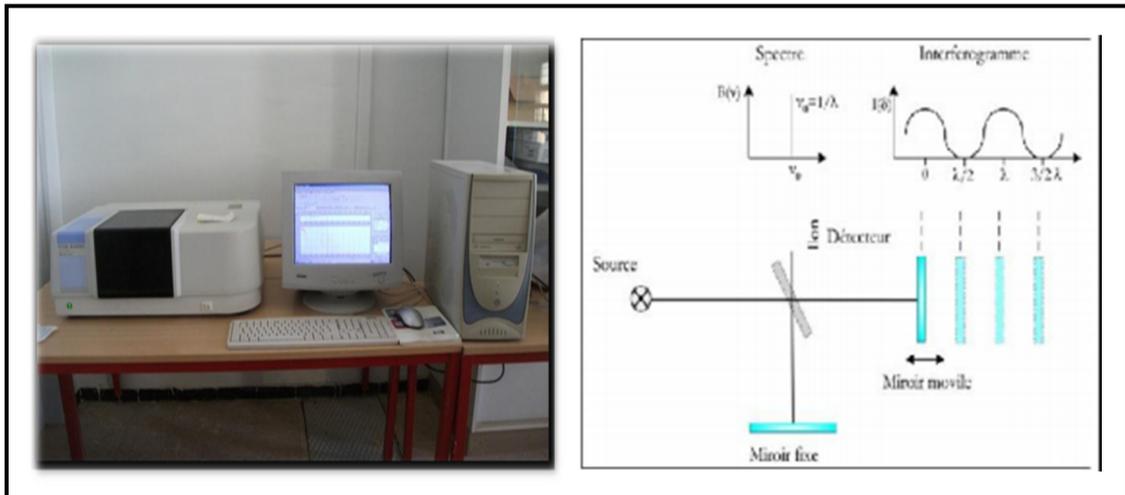


Figure II.17: Spectrophotomètre FTIR-8400S SHIMADZU.

#### II.4.2. Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB)

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

La taille moyenne des grains après le frittage et d'évaluer qualitativement la présence de porosité.

La (figure II.18) 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[15].

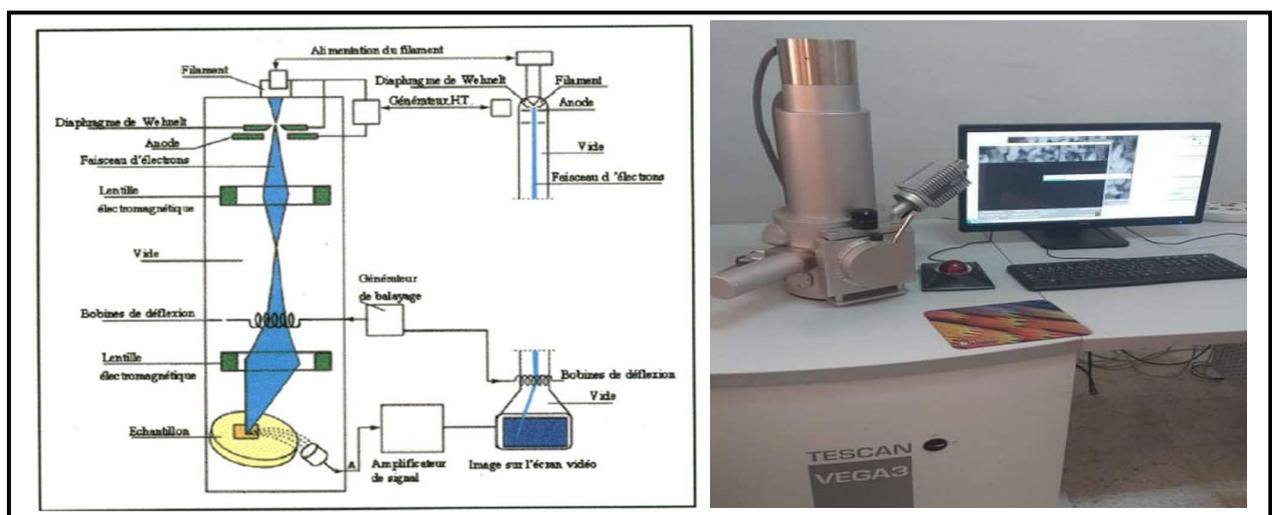


Figure II.18: Schéma et Microscope électronique à balayage JEOL JSM-6390 Iv.

### II.4.3. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres

#### II.4.3.1. Appareillage et principe

La diffraction de rayons X est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues).

Pour un échantillon sous forme de poudre on considère un nombre très grand de cristallites ayant des orientations aléatoires. La condition de diffraction est remplie si certaines cristallites ont une orientation telle que le faisceau incident de rayons X illumine un jeu de plans ( $hkl$ ) sous un angle d'incidence satisfaisant l'équation de Bragg (Eq.II.1) ce qui produit une réflexion de Bragg d'ordre  $n$ :

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad \text{Eq.II.1}$$

L'échantillon en poudre ou en pastille est placé sur un support plat présentant un creux en son centre. L'enregistrement est réalisé en montage couplé  $\theta - 2\theta$ .



Figure II.19 : Diffraction de rayons X Rigaku (MiniFlex600).

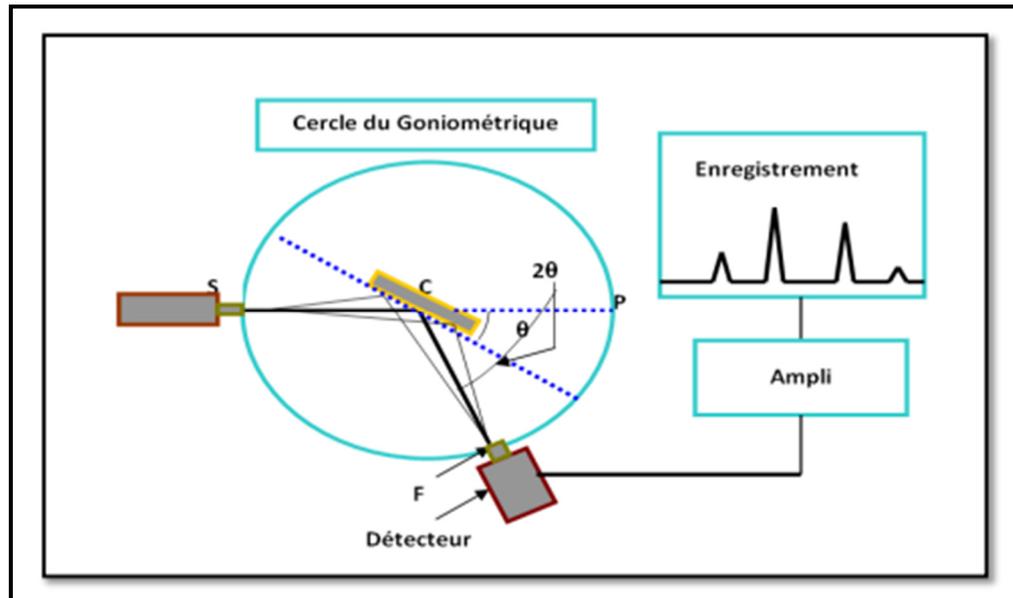


Figure II.20: Principe du diffractomètre à poudre.

#### II.4.3.2. Analyse des spectres de diffraction de rayons X

Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder aux diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé :

**1. La position:** la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.

**2. La forme:** la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.

**3. L'intensité relative:** la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline.

L'identification des échantillons s'effectue en comparant le diagramme expérimental à des diagrammes de référence qui constituent le fichier standard JCPDS (Joint Committee For Powder Diffraction Standards) [16].

## II.5. Caractérisation morphologiques des céramiques

### II.5.1. La densité des céramiques (d)

La densité des céramiques définie comme masse par unité de volume. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [17]. Les propriétés structurales et physiques d'une céramique sont liées à sa densité. Cette dernière dépend fortement de la température de frittage.

Afin d'optimiser la température de frittage pour les échantillons choisis dans cette étude, des mesures de densité sont réalisées à partir des mesures géométrique (diamètre et épaisseur) sur chaque pastille pour les cinq échantillons frittés à différents température (1100, 1150, 1180, 1200 et 1250 °C). Ces mesures sont faites par un Pied à coulisse électronique.



Figure II.21 : Pied à coulisse électronique.

On applique la relation suivante :

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

Avec :

**m** : masse de l'échantillon (g).

$\phi$ : diamètre de l'échantillon (cm), **e** : épaisseur de l'échantillon (cm).

Par contre la densité théorique est défini par la relation suivante [18] :

$$d_{th} = \frac{MZ}{VN} \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad \text{Eq.II.3}$$

Avec :

$d_{th}$  : Densité théorique de la composition ( $g/cm^3$ ).

$M$  : Masse molaire de l'échantillon.

$Z$  : Nombre d'unités formulaires par maille.

$N$  : Nombre d'Avogadro.

$V$  : Volume de la maille.

### II.5.2.La porosité (P)

L'intérêt de l'étude de la porosité en fonction de la température est multiple, le plus important c'est d'aboutir à des échantillons de céramiques encore moins poreux, parce que leurs propriétés mécaniques dépendent, de leur porosité. Ce point consiste en effet un paramètre critique dans la technologie des céramiques de type PZT. La porosité est exprimée par la relation :[9]

$$p = 1 - \frac{d}{d_{th}} \quad \text{Eq..II.4}$$

Avec :

$d$  : Densité calculée ( $g/cm^3$ ).

$d_{th}$  : Densité théorique ( $g/cm^3$ ).

## Référence bibliographique

- [1] **Malika Abba.** Synthèse, Caractérisation et Etude des Propriétés Piézo-Electriques des Céramiques de Type PZT :  $Pb_{1-y} La_y [Z_x Ti_z (Mo_{1/3} In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4} O_3$ . Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider Biskra, (2013).
- [2] **Chahrazed Amara.** Effet de la Température de Frittage sur les Propriétés Structural d'une Céramique Industrielle. Mémoire de Master. Université Mohamed Khider Biskra, (2015).
- [3] **Athayde Daniel, Dornellas, Belo Horizonte.** Synthesis and Characterization of Pérovskite Materials for Production of Mixed Ionic and Electronic Conduction Membranes. Master Memory. Universidad Federal de Minas Gerais, (2015).
- [4] **Loubna Benamor.** Détermination des Propriétés Diélectriques et Piézoélectriques des Céramiques :  $xPbZrO_3-yPbTiO_3-zPb (Fe_{1/5}, Ni_{1/5}, Nb_{3/5})O_3$ . Mémoire de Magister. Université Mohamed Khider-Biskra, (2005).
- [5] **Sonia Zahi.** Étude de Nouveaux Matériaux de Céramiques dans le Système Quaternaire :  $xPbZrO_3-yPbTiO_3-zPb [(Ni_{1/3}, Sb_{2/3})(Mn_{1/3}, Sb_{2/3})]_{1/2} O_3$ . Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider Biskra, (2010).
- [6] **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 de Doctorat. Université Mohamed Khider Biskra, (2015).
- [7] **S. Patel, R. Vaish.** Effect of Sintering Temperature and Dwell Time Dependent Dynamic Hysteresis Scaling Behavior of  $(Ba_{0.85}Ca_{0.075}Sr_{0.075}) (Ti_{0.90}Zr_{0.10})O_3$  Ceramics. *Ferroelectrics*. VOL. 505,2016,pp.52-66.
- [8] **H. Menasra, Z. Necira, K. Bounabe, M. Abba, A. Meklid, A. Boutarfaia.** Structural and Electrical Characterization of  $La^{3+}$  Substituted PMS-PZT(Zr/Ti:60/40) Ceramics. *Materials Science-Poland*. VOL. 36(1),2018,pp.1-6.
- [9] **A. Meklid, A. Boutarfaia.** The Effects of Sintering Temperature and Titanium Ratio on Structural and Electrical Properties of New PZT-CNS Ceramics. *Modelling, Measurement and Control C*. VOL. 79(1), 2018, pp.1-5.
- [10] **Zelikha, NECIRA.** Étude de Système Quaternaire  $xPbZrO_3-yPbTiO_3-zPb(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{1/2} O_3-zPb(Ni_{1/3}, Sb_{2/3})_{1/2} O_3$  Près de la Frontière Morphotropique de Phase(FPM). Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider Biskra, (2018).

- [11] **Fatima Zahra Fadil.** Synthèse et Caractérisation des Matériaux PT : Mg et LN : Mg/Ho en Vue de Fabrication de Fibres Cristallines. Thèse de Doctorat. Université Sidi Mohamed ben Abdallah Maroc, (2012).
- [12] **Abdelhek, Meklid.** Étude de la Transition de Phase de la Solution Solide de Ceramiques Piezoelectrique dans le Système Ternaire :  $(0.80-x)\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-0.20\text{PbZrO}_3$ . Mémoire de Magister. Université Kasdi Merbah Ouargla, (2012).
- [13] **Amel, Kharief.** Synthèse, Caractérisations et Etude Structural des Céramiques PZT de Type Pérovskite  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ca}_x[(\text{Zr}_Y \text{Ti}_{1-Y})_{0.75}(\text{Sb})_{0.25}]\text{O}_3$ . Mémoire de Magister. Université Mentouri Constantine, (2012).
- [14] Mme **Lamrani Epouse Nouara, Amaouz.** Synthèse et Caractérisation de Matériaux Diélectriques a Structure Pérovskite Complexe de Type  $\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x\text{Ti}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$  (A= Sr, B=Zr, ...). Thèse de Doctorat. Université Mouloud Mammeri Tizi ouzou, (2011).
- [15] **Fraes Kahoul.** Elaboration et Caractérisation de Céramiques PZT Dopé et Détermination de la Frontière Morphotropique (FMP). Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider Biskra, (2013).
- [16] **Malika Diafi.** Synthèse et Propriétés Physiques D'oxyde Mixtes à Base de Lanthane Calcium et Aluminium. Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider Biskra, (2013).
- [17] **T.B. Weston, A.H. Webster.** Variation in Properties with Composition in lead Zirconate Titanate Ceramics. Canadian Ceramic Society. VOL. 36,1967,pp.15-20.
- [18] **L. Benguigui.** Thermodynamic Theory of the Morphotropic Phase Transition Tetragonal-Rhombohedral in the Perovskite Ferroelectric. Solid State Communications. Vol. 11, 1972,pp.825-828.

## ***Chapitre III***

***Etude structurale et morphologique de la  
solution solide PLZT-FZS***

### III.1. Introduction

Actuellement la technologie de fabrication des céramiques de type PZT de structure pérovskite tend à préparer des compositions proches de la frontière morphotropique de phase (FMP).

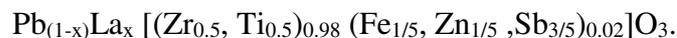
La nature ferroélectrique des matériaux céramiques des solutions solides  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  notées PZT et leurs dérivés a été établie dans les années cinquante. Par la suite, les chercheurs ont mis en évidence l'intense activité piézoélectrique de ces matériaux surtout aux compositions proche de la frontière morphotropique de phase (FMP), séparant les phases tétragonale et rhomboédrique[1].

Diverses méthodes sont employées pour localiser les compositions correspondant à la frontière morphotropique de phase des céramique de type PZT et ses dérivées (addition des dopants), parmi les quelles:[2]

- L'analyse par diffraction des rayons X.
- La microscopie électronique à balayage (MEB).
- Analyse des phases par spectrométrie infrarouge (IR).

### III.2. Synthèse et élaboration des céramiques

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



Avec x prend les valeurs 0.02 ; 0.04 ; 0.06 ; 0.08 ; 0.10 successivement nous limiterons notre étude expérimentale à une série, on faisant varier :

- ♣ Le taux de La au site A du PZT
- ♣ Les températures de frittage (1100, 1150, 1180, 1200 et 1250 °C).

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

Tableau III.1 : Différentes compositions de céramique préparées.

N° d'échantillon	Matrice	Composition PLZT-FZS (Pb/La)
1	$\text{Pb}_{0.98} \text{La}_{0.02} [(\text{Zr}_{0.5}, \text{Ti}_{0.5})_{0.98} (\text{Fe}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.02}] \text{O}_3$	PLZT-FZS (0.98/0.02)
2	$\text{Pb}_{0.96} \text{La}_{0.04} [(\text{Zr}_{0.5}, \text{Ti}_{0.5})_{0.98} (\text{Fe}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.02}] \text{O}_3$	PLZT-FZS (0.96/0.04)
3	$\text{Pb}_{0.94} \text{La}_{0.06} [(\text{Zr}_{0.5}, \text{Ti}_{0.5})_{0.98} (\text{Fe}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.02}] \text{O}_3$	PLZT-FZS (0.94/0.06)
4	$\text{Pb}_{0.92} \text{La}_{0.08} [(\text{Zr}_{0.5}, \text{Ti}_{0.5})_{0.98} (\text{Fe}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.02}] \text{O}_3$	PLZT-FZS (0.92/0.08)
5	$\text{Pb}_{0.90} \text{La}_{0.10} [(\text{Zr}_{0.5}, \text{Ti}_{0.5})_{0.98} (\text{Fe}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.02}] \text{O}_3$	PLZT-FZS (0.90/0.10)

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

Le Tableau III.2 et III.3 représente les propriétés de chaque constituant de PZT qu'on va utiliser pour vérifier les conditions de la stabilité de la structure pérovskite.

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

	Rayon ionique (Å)	N° de Valence	Composition				
			N°1	N°2	N°3	N°4	N°5
<b>Pb<sup>+2</sup></b>	1.49	2	98	96	94	92	90
<b>La<sup>+3</sup></b>	1.36	3	2	4	6	8	10
<b>Zr<sup>+4</sup></b>	0.72	4	52	52	52	52	52
<b>Ti<sup>+4</sup></b>	0.605	4	46	46	46	46	46
<b>Zn<sup>+2</sup></b>	0.74	2	0.4	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	1.2
<b>Fe<sup>+3</sup></b>	0.645	3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
<b>O<sup>-2</sup></b>	1.40	2	100	100	100	100	100

**Tableau III.3: Facteur de tolérance pour Différentes compositions de céramique préparé.**

X	Echantillons	Conditions géométrique (t)	Conditions d'électroneutralité
0.02	Pb <sub>0.98</sub> La <sub>0.02</sub> [(Zr <sub>0.5</sub> , Ti <sub>0.5</sub> ) <sub>0.98</sub> (Fe <sub>1/5</sub> , Zn <sub>1/5</sub> , Sb <sub>3/5</sub> ) <sub>0.02</sub> ] O <sub>3</sub>	0.9892	6.02
0.04	Pb <sub>0.96</sub> La <sub>0.04</sub> [(Zr <sub>0.5</sub> , Ti <sub>0.5</sub> ) <sub>0.98</sub> (Fe <sub>1/5</sub> , Zn <sub>1/5</sub> , Sb <sub>3/5</sub> ) <sub>0.02</sub> ] O <sub>3</sub>	0.9883	6.04
0.06	Pb <sub>0.94</sub> La <sub>0.06</sub> [(Zr <sub>0.5</sub> , Ti <sub>0.5</sub> ) <sub>0.98</sub> (Fe <sub>1/5</sub> , Zn <sub>1/5</sub> , Sb <sub>3/5</sub> ) <sub>0.02</sub> ] O <sub>3</sub>	0.9874	6.06
0.08	Pb <sub>0.92</sub> La <sub>0.08</sub> [(Zr <sub>0.5</sub> , Ti <sub>0.5</sub> ) <sub>0.98</sub> (Fe <sub>1/5</sub> , Zn <sub>1/5</sub> , Sb <sub>3/5</sub> ) <sub>0.02</sub> ] O <sub>3</sub>	0.9865	6.08
0.10	Pb <sub>0.90</sub> La <sub>0.10</sub> [(Zr <sub>0.5</sub> , Ti <sub>0.5</sub> ) <sub>0.98</sub> (Fe <sub>1/5</sub> , Zn <sub>1/5</sub> , Sb <sub>3/5</sub> ) <sub>0.02</sub> ] O <sub>3</sub>	0.9856	6.1

D'après Goldschmidt La structure pérovskite est stable si :  $0.75 < t < 1.06$  et cela est vérifié pour tous les échantillons (voir le **Tableau III.3**). Donc on peut synthétiser ces compositions car toutes les compositions obéissent aux conditions de stabilité d'une pérovskite.

Les échantillons de 12g sont préparés à partir du mélange des oxydes de départ selon la stoechiométrie des compositions :

**Tableau III.4 : Les masses nécessaires des oxydes pour les différentes compositions.**

Les oxydes	Masse (g)				
	N°=1	N°=2	N°=3	N°=4	N°=5
<b>PbO</b>	7.6796	7.54371096	7.41250195	7.28577919	7.16331646
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	2.24963825	2.20981731	2.17138159	2.13426005	2.09838643
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1.35645847	1.33244775	1.30927226	1.28688919	1.26525857
<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.21624017	0.42482501	0.62615393	0.82059909	1.0085076
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.06364924	0.06252259	0.06143511	0.06038483	0.05936986
<b>ZnO</b>	0.06815104	0.06694469	0.06578032	0.06465575	0.06356899
<b>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.36621407	0.3597317	0.35347483	0.34743189	0.34159209

### III.4. Etude morphologique des céramiques PZLT-FZS

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

Les mesures de la densité et de la porosité sont effectuées sur des échantillons en pastilles de diamètre de 13mm et d'épaisseur de 1,1 mm et d'une masse de 1.2g des poudres PZLT-FZS frittés.

Les résultats de la densité théorique, densité expérimentale, porosité, et le taux de densification des échantillons du système PZLT-FZS frittées à différentes températures sont reportés dans le **Tableau III.5**.

**Tableau III.5: Densité expérimental, Théorique, Taux de densification et porosité pour tous les échantillons**

T (°C)	Composition PLZT-FZS (Pb/La)	La masse M	Densité exp.(g/cm <sup>3</sup> )	Densité théo.(g/cm <sup>3</sup> )	Taux de densification	Porosité
<b>1100</b>	PLZT-FZS (0.98/0.02)	330.8967	<b>5.5526</b>	-	-	-
	PLZT-FZS (0.96/0.04)	332.6291	<b>4.9952</b>	-	-	-
	PLZT-FZS (0.94/0.06)	334.3615	<b>4.9050</b>	-	-	-
	PLZT-FZS (0.92/0.08)	336.0939	<b>4.2479</b>	-	-	-
	PLZT-FZS (0.90/0.10)	337.8263	<b>4.2545</b>	-	-	-
<b>1150</b>	PLZT-FZS (0.98/0.02)	330.8967	<b>5.7204</b>	-	-	-
	PLZT-FZS (0.96/0.04)	332.6291	<b>5.2071</b>	-	-	-
	PLZT-FZS (0.94/0.06)	334.3615	<b>5.1075</b>	-	-	-
	PLZT-FZS (0.92/0.08)	336.0939	<b>4.3094</b>	-	-	-
	PLZT-FZS (0.90/0.10)	337.8263	<b>4.2533</b>	-	-	-
<b>1180</b>	PLZT-FZS (0.98/0.02)	330.8967	<b>5.6980</b>	-	-	-
	PLZT-FZS (0.96/0.04)	332.6291	<b>5.0522</b>	-	-	-

	(0.96/0.04)					
	PLZT-FZS (0.94/0.06)	334.3615	<b>5.2892</b>	-	-	-
	PLZT-FZS (0.92/0.08)	336.0939	<b>4.9320</b>	-	-	-
	PLZT-FZS (0.90/0.10)	337.8263	<b>4.9066</b>	-	-	-
<b>1200</b>	PLZT-FZS (0.98/0.02)	330.8967	<b>6.1813</b>	-	-	-
	PLZT-FZS (0.96/0.04)	332.6291	<b>5.5619</b>	-	-	-
	PLZT-FZS (0.94/0.06)	334.3615	<b>5.8285</b>	-	-	-
	PLZT-FZS (0.92/0.08)	336.0939	<b>4.7465</b>	-	-	-
	PLZT-FZS (0.90/0.10)	337.8263	<b>4.6055</b>	-	-	-
<b>1250</b>	PLZT-FZS (0.98/0.02)	330.8967	<b>7.1807</b>	<b>8.1930</b>	<b>87.6443</b>	<b>0.12355</b>
	PLZT-FZS (0.96/0.04)	332.6291	<b>6.7941</b>	<b>8.3527</b>	<b>81.3402</b>	<b>0.1865</b>
	PLZT-FZS (0.94/0.06)	334.3615	<b>6.3999</b>	<b>8.4019</b>	<b>76.1721</b>	<b>0.2382</b>
	PLZT-FZS (0.92/0.08)	336.0939	<b>5.6530</b>	<b>8.6290</b>	<b>65.5116</b>	<b>0.2583</b>
	PLZT-FZS (0.90/0.10)	337.8263	<b>5.1828</b>	<b>8.6378</b>	<b>60.0014</b>	<b>0.39998</b>

### III.4.1.Densité

#### ❖ Evolution de la densité en fonction de la température de frittage

La densité de PLZT-FZS est étudiée en fonction du taux de La et en fonction de la température de frittage. Cette étude est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage optimale.

La température optimale de frittage est déterminée à partir du diagramme de la densité en fonction de la température de frittage  $d=f(T)$ .

La **figure III.1** rassemble les courbes de la densité de tous les échantillons PLZT-FZS en fonction de la température de frittage.

On observe la même allure pour l'ensemble des courbes : la densité est minimale pour une température de frittage 1100 °C, elle commence à croître jusqu'à atteindre une valeur maximale à une température de frittage  $T = 1250$  °C ce qui signifie que la température optimale de frittage est 1250 °C (pour notre étude). 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. La croissance de la densité signifie qu'on a une structure compacte cela veut dire un volume de maille plus petit et une décroissance du nombre et de dimension des pores.

La température de frittage optimale dépend de plusieurs facteurs tels que : l'addition des impuretés, la vitesse de frittage, le temps de maintien ainsi que la quantité de  $\text{PbZrO}_3$  ajoutée pour minimiser la volatilisation de  $\text{PbO}$ .

La densité maximale correspond au produit de meilleure qualité électrique (faibles pertes diélectriques)[2].

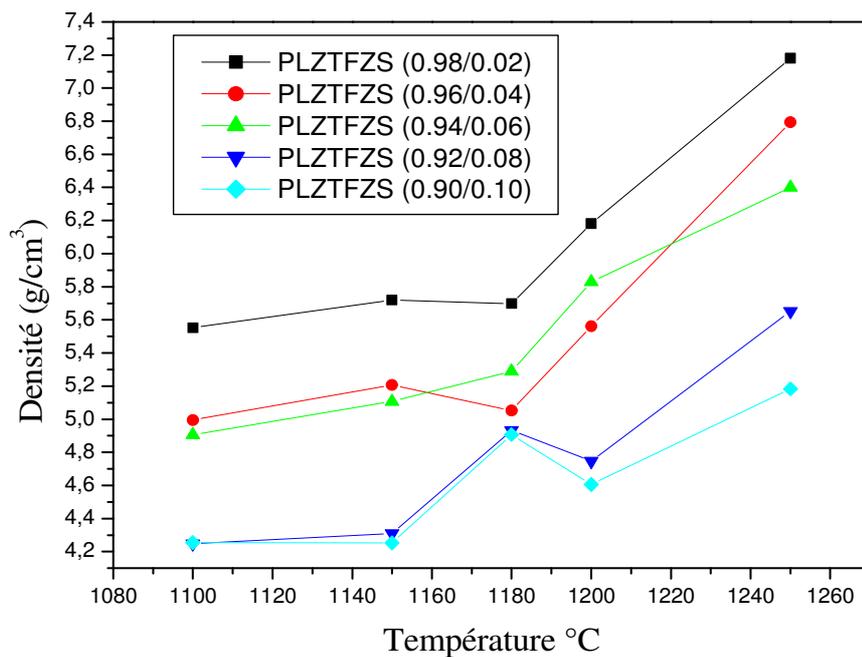
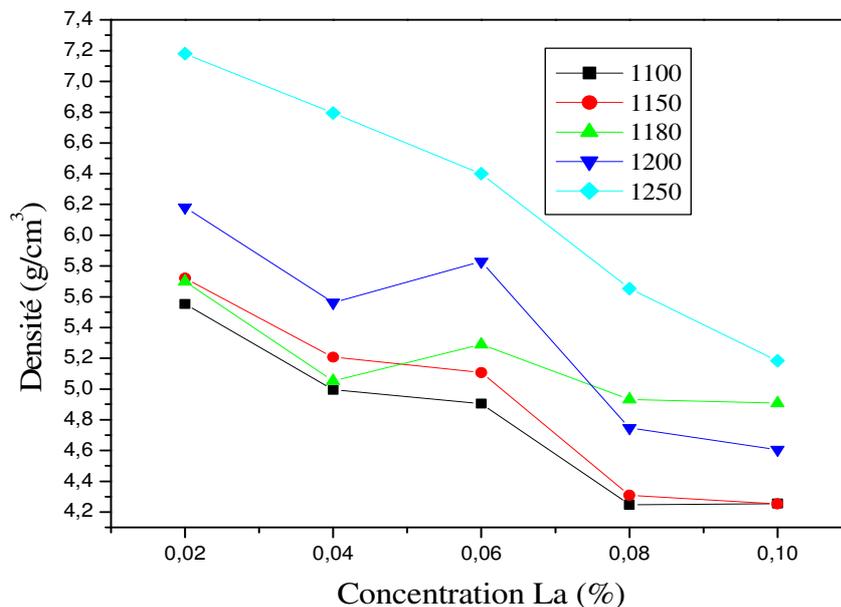


Figure III.1: Evolution de la densité en fonction de la température de frittage.

### ❖ Evolution de la densité en fonction de la composition



**Figure III.2: Evolution de la densité en fonction de la concentration delanthane La (%).**

La **figure III.2** représente l'évolution de la densité des différents échantillons de PLZT-FZS frittés à 1100, 1150, 1180, 1200 et 1250 °C en fonction de la concentration delanthane. 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 (PLZTFZS (0.02/0.98)) à 1250 °C la densité prend la valeur maximale de 7.1807 g/cm<sup>3</sup> (87.6443% de la densité théorique), Donc, l'échantillon N°1 présente la meilleure valeur de la densité.

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

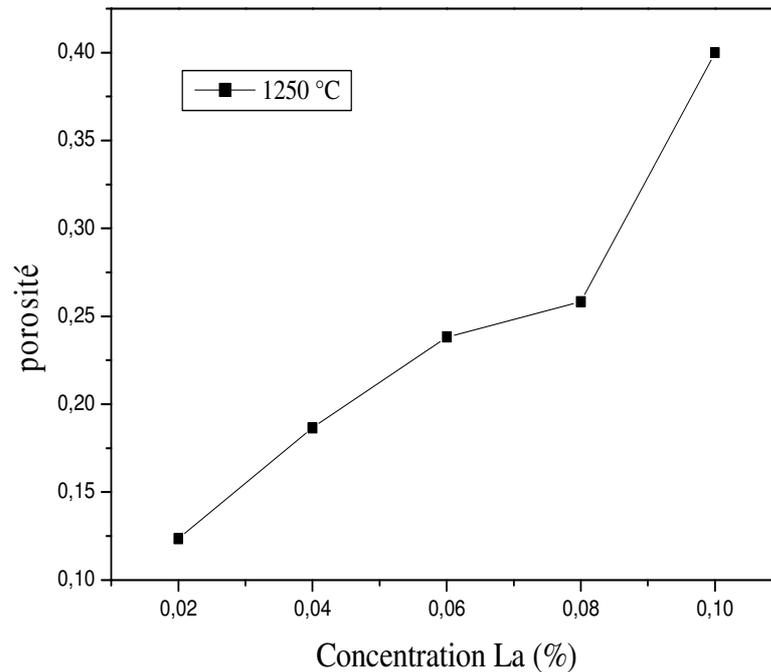
### III.4.2. Porosité

#### ❖ Evolution de la porosité en fonction de la composition

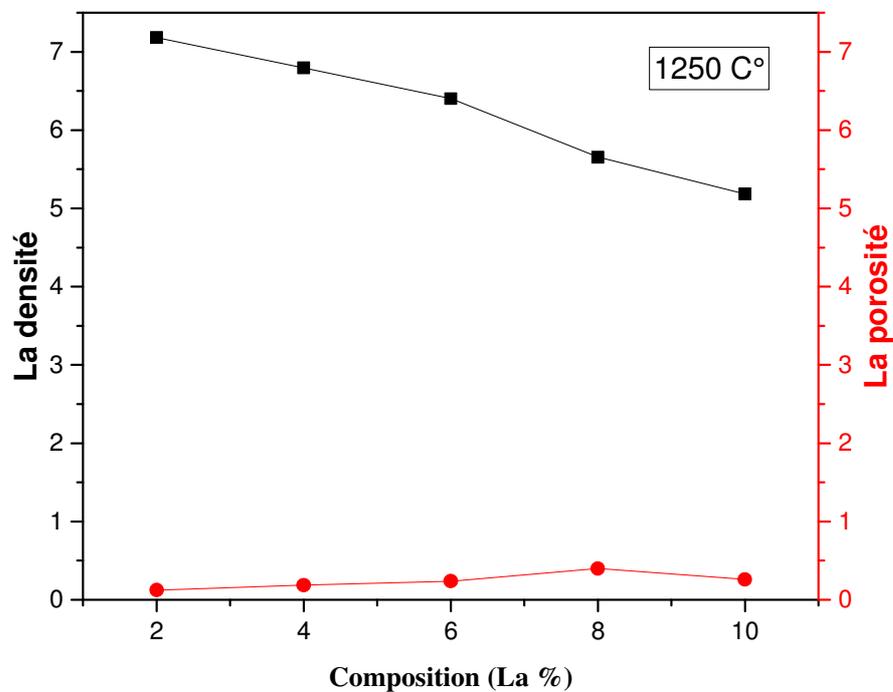
Le suivi de la variation de la porosité en fonction du taux de lanthane à la température de frittage optimale 1250 °C pour tous les échantillons est rapporté sur la courbe de la (**Figure III.3**).

La **figure III.4** représente l'évolution de la porosité et la densité en fonction du taux de lanthane pour tous les échantillons en céramiques frittés à 1250°C. Nous constatons que l'allure de la courbe de la porosité est l'inverse de celle de la densité, elle augmente jusqu'à un maximum pour l'échantillon où le taux de dopage égal à 8 % (échantillon N° 4), on observe que

l'échantillon N° 1 (le taux de dopage égal à 2%) présente la valeur minimale de la porosité qui correspond à la densité maximale.



**Figure III.3: Evolution de la porosité en fonction du taux de lanthane pour tous les échantillons frittés à 1250 °C.**

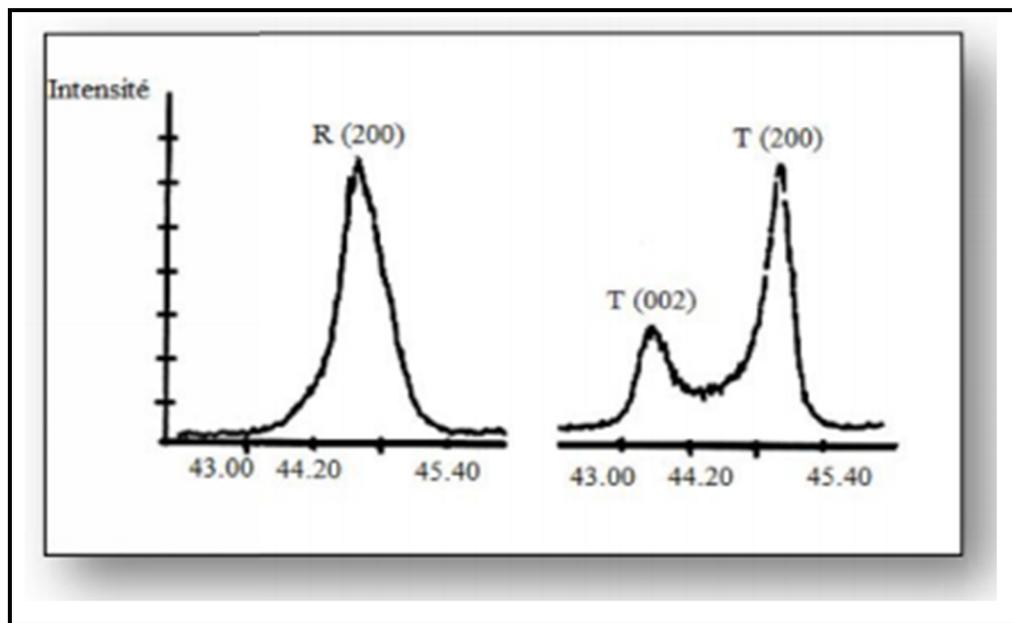


**Figure III.4 : Evolution de la porosité et la densité en fonction du taux de Lanthane de tous les échantillons frittés à 1250 °C.**

### III.4.3. Microstructure

#### III.4.3.1. Etude structurale des PLZT-FZS

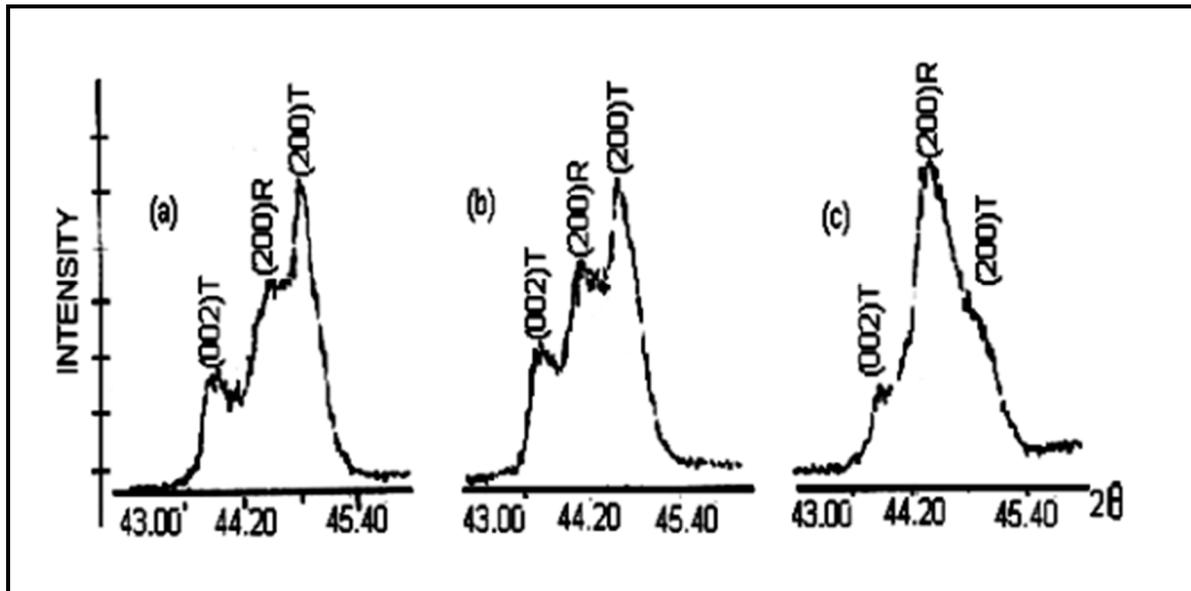
La **figure III.5** montre les spectres DRX typiques de la phase rhomboédrique (R) et la phase tétragonale (T). En dessous de la température de curie, la structure de la céramique piézoélectrique de type PZT se présente sous la forme de deux phases : l'une tétragonale (T) correspondant à la composition riche en Titane, l'autre rhomboédrique (R) correspondant à la composition riche en Zirconium. Dans la structure rhomboédrique (R), la raie (200) reste inchangée. Dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002) [3,4,5].



**Figure III.5 : Spectres de diffraction typiques des phases : Tétragonale (T) et Rhomboédrique(R)**

La frontière morphotropique 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 [6]. (**figure.III.6-a,b,c**).



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

Il est à noter que de nombreux chercheurs ont rapporté que la coexistence des phases tétragonale (T) et rhomboédrique (R) peut être détecté dans plusieurs régions du spectre de diffractogramme, elle n'est pas comprise dans telle ou telle région du spectre. Le **tableau III. 6** ci-dessous résume les régions en  $2\theta$  les plus importantes de coexistence des phases R et T [7,2].

**Tableau III. 6 :** Région de coexistence des phases Tétragonale –rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant

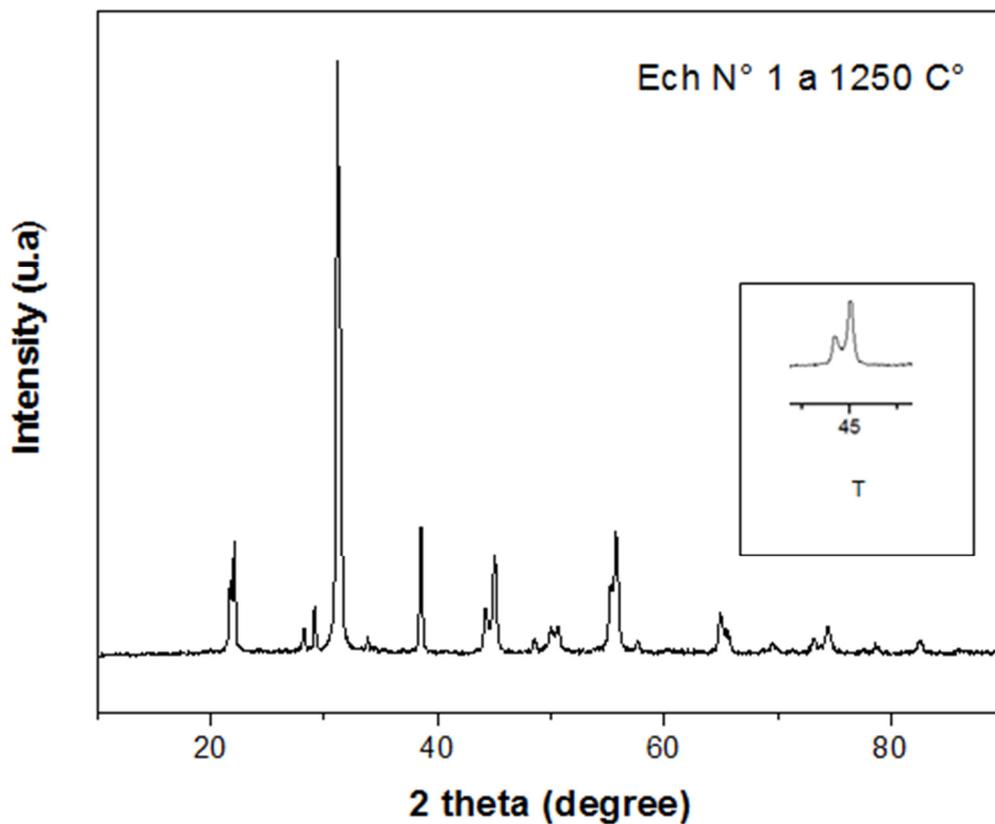
$2\theta$	$(hkl)_T$	$(hkl)_R$
21-23	(001) et (100)	(100)
30-33	(101) et (110)	(110) et (101)
37-40	(111)	(111) et (111)
43-47	(002) et (200)	(200)
53-56	(112) et (211)	(211), (211) et (211)

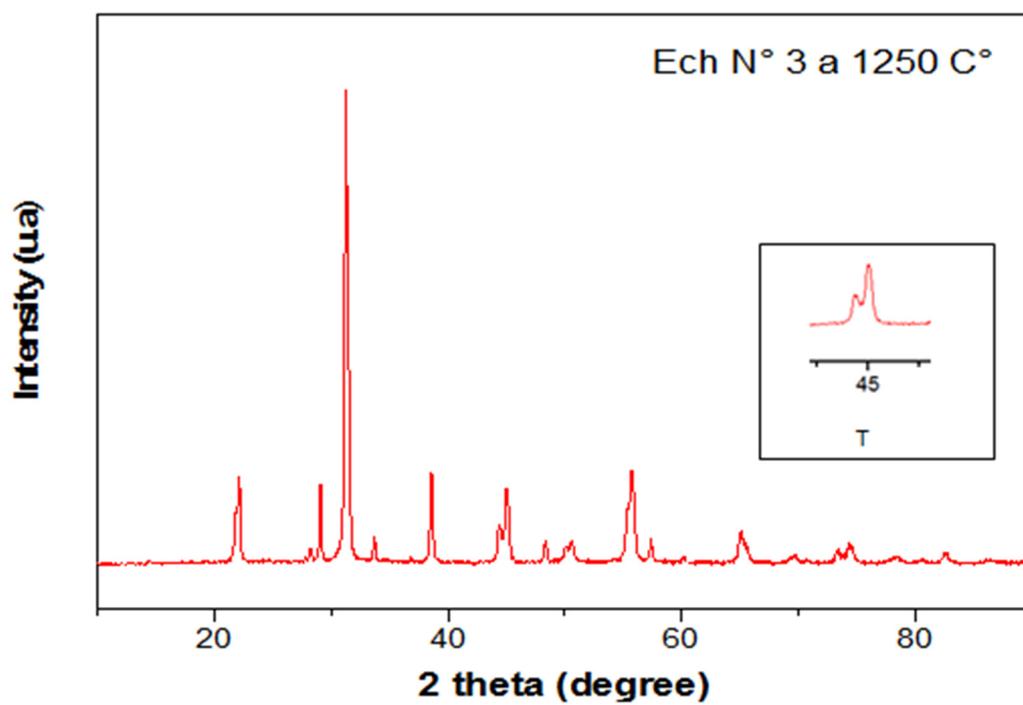
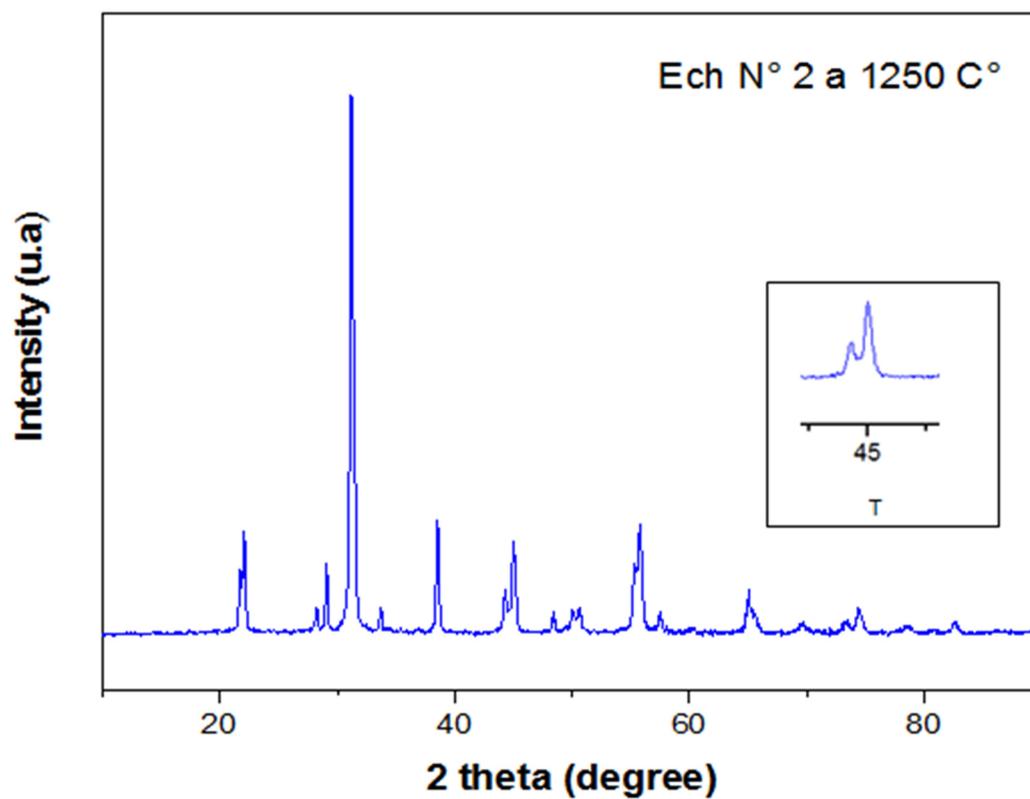
Les échantillons frittés à 1250 °C sont soigneusement broyés, puis analysés par diffraction des rayons X pour établir les phases cristallographique : tétragonale, rhomboédrique et

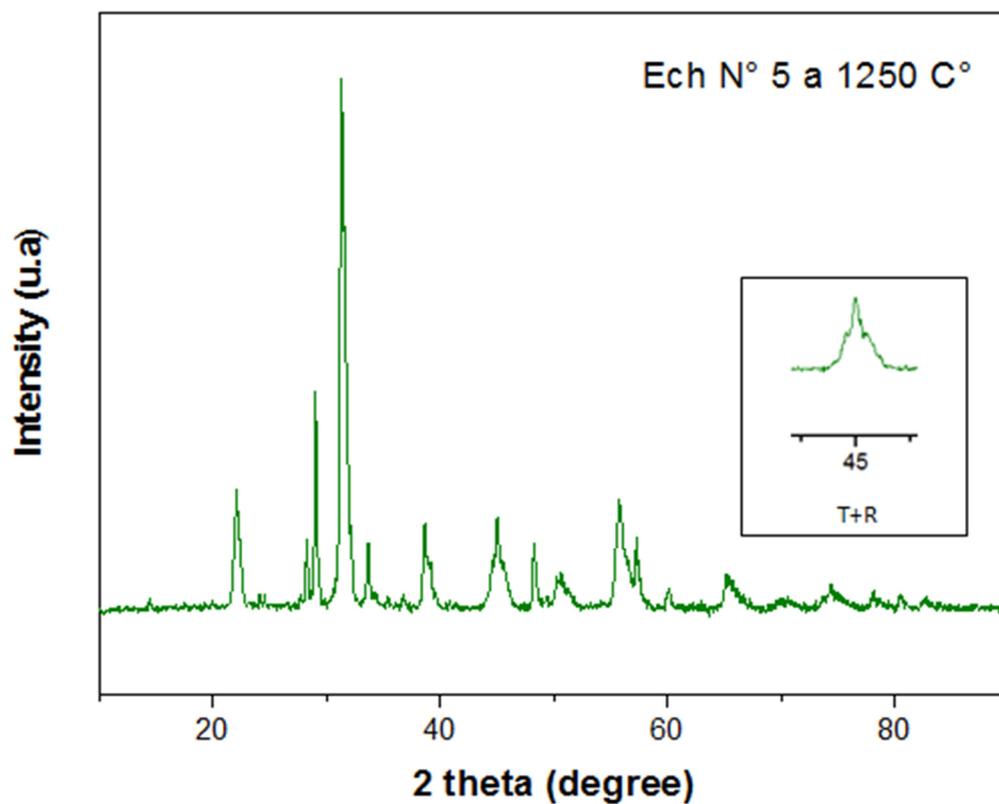
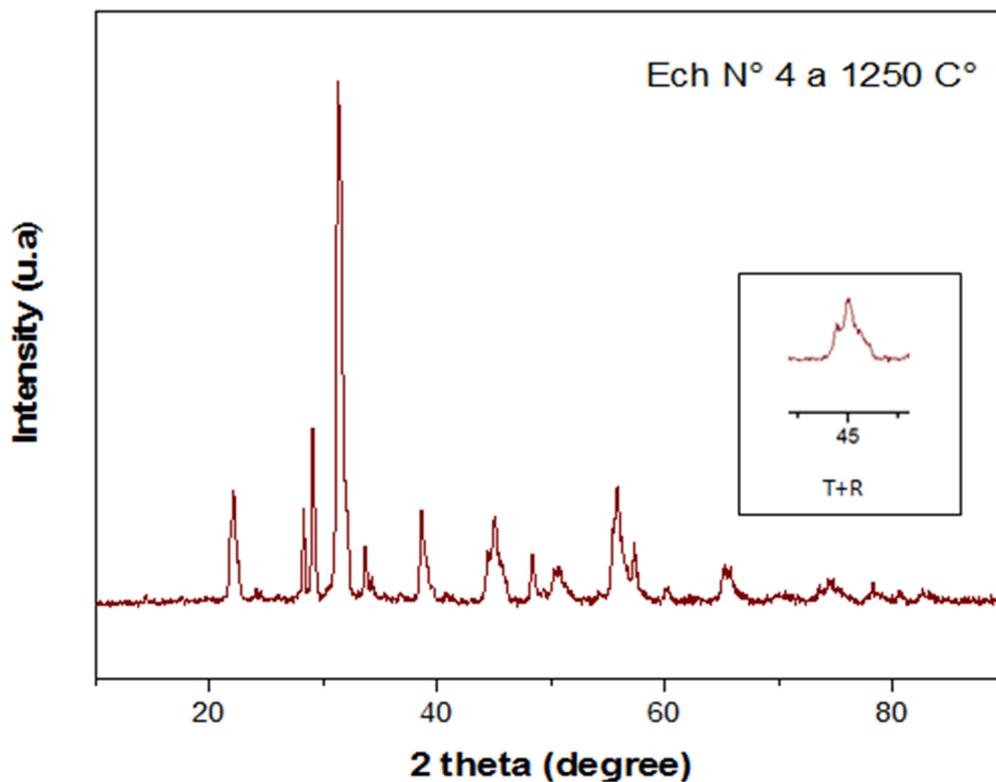
tétragonale – rhomboédrique. À l'aide d'un diffractomètre Rigaku (MiniFlex600) utilisant le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda_{K\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$ ). Les résultats obtenus concernant nos compositions, sont représentés par leurs spectres (**Figure III.7**) et sur le **tableau III.7** [1].

**Tableau III.7: Nature des phases cristallographiques à la température de frittage 1250 °C**

N°	Echantillons	Phase Cristallographique
1	$\text{Pb}_{0.98} \text{La}_{0.02} [(\text{Zr}_{0.5}, \text{Ti}_{0.5})_{0.98} (\text{Fe}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.02}] \text{O}_3$	<b>T</b>
2	$\text{Pb}_{0.96} \text{La}_{0.04} [(\text{Zr}_{0.5}, \text{Ti}_{0.5})_{0.98} (\text{Fe}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.02}] \text{O}_3$	<b>T</b>
3	$\text{Pb}_{0.94} \text{La}_{0.06} [(\text{Zr}_{0.5}, \text{Ti}_{0.5})_{0.98} (\text{Fe}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.02}] \text{O}_3$	<b>T</b>
4	$\text{Pb}_{0.92} \text{La}_{0.08} [(\text{Zr}_{0.5}, \text{Ti}_{0.5})_{0.98} (\text{Fe}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.02}] \text{O}_3$	<b>T+R</b>
5	$\text{Pb}_{0.90} \text{La}_{0.10} [(\text{Zr}_{0.5}, \text{Ti}_{0.5})_{0.98} (\text{Fe}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.02}] \text{O}_3$	<b>T+R</b>







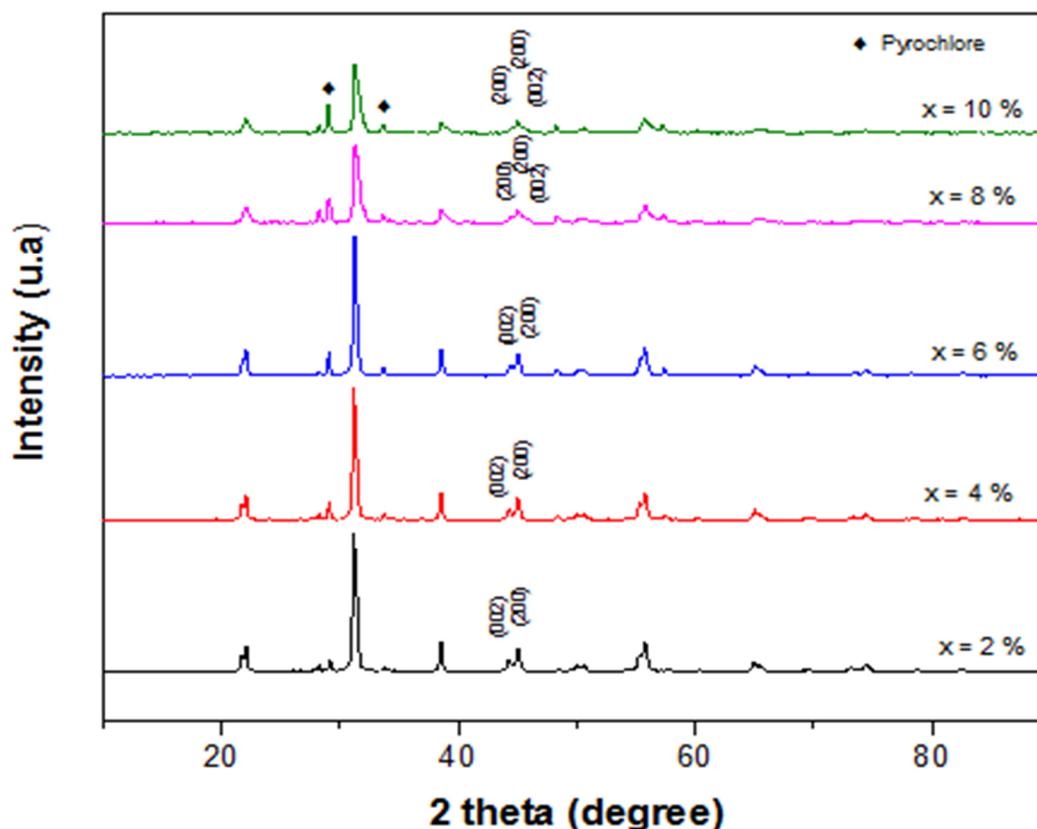


Figure III. 7: Diffractogrammes des céramiques PLZT-FZS frittées à 1250 °C.

A partir de ces résultats, on constate qu'il y a une région où les deux phases tétragonale et rhomboédrique coexistent. La coexistence des phases (T+R) est caractérisé par les pics (002)T,(200)T et (200)R dans le domaine 42-46°. Cette région est détectée pour les compositions N° 4 ( $La = 0.08 \%$ ) et N° 5 ( $La = 0.10 \%$ ) frittée à 1250 °C. Par contre les compositions correspondent à  $La \leq 6 \%$ , montre que le matériau obtenu est de structure tétragonale.

Lors de frittage, nous avons remarqué que les compositions synthétisées étaient d'un mélange des deux phases PLZT-FZS et pyrochlore détectée pour tous les échantillons frittés à 1250 °C, les pics de cette phase détectée à  $2\theta (^{\circ}) = 29.65, 34.40$ .

La quantité relative de la phase pyrochlore est estimée en utilisant l'équation du rapport de l'intensité des pics suivante [8,9].

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

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

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

On peut aussi remarquer que la phase pyrochlore diminue quand le taux de lanthane diminue ce qui confirme la décomposition de la phase secondaire pyrochlore instable en fonction de taux de lanthane, et le **Tableau III.8** évoque tous les résultats de calcul de pourcentage de la phase pyrochlore dans nos échantillons.

#### ❖ Evaluation des quantités relatives des deux phases tétragonale et rhomboédrique

L'analyse par addition géométrique de l'ensemble des trois raies du spectre d'un échantillon de la zone de coexistence des deux phases (T + R) nous permet d'estimer la quantité de chaque phase pour chaque échantillon. Les quantités des deux phases ferroélectriques sont liées à la concentration x.

La détermination des quantités relatives des deux phases (T% et R%) est établie à partir de l'intensité des raies caractéristiques (002)T, (200)T et (200)R en utilisant les relations suivantes.

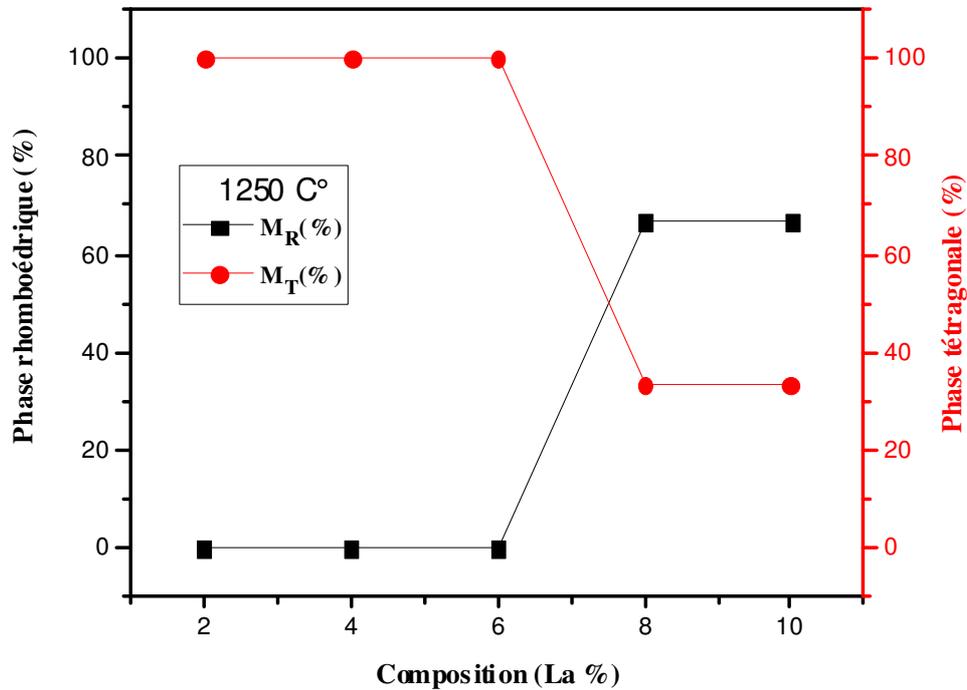
$$\%T = 100 - \%R \quad \text{Eq. III.1}$$

$$\%R = I_{R(200)} / (I_{R(200)} + I_{T(200)} + I_{T(002)}) * 100 \quad \text{Eq. III.2}$$

**Tableau III.8: Pourcentage de la phase pyrochlore, quadratiques et rhomboédriques des céramiques PLZT-FZS**

Température	X	%T	%R	% Pyrochlore
1250 °C	0.02	100,0000	00,0000	8.13
	0.04	100,0000	00,0000	12.51
	0.06	100,0000	00,0000	15.06
	0.08	0.6669	0.3330	25.94
	0.10	0.6666	0.3333	29.91

La **figure III.8** donne La variation des pourcentages des phases quadratiques et rhomboédriques avec la composition en Lanthane pour l'ensembles des échantillons.



**Figure III.8: La variation en pourcentage des deux phases T et R des céramiques en fonction de la composition en La.**

Nous remarquons qu'au fur et à mesure que la valeur de x augmente, la quantité de la phase quadratique diminue, quant à la quantité de la phase rhomboédrique augmente. Les résultats obtenus des quantités des deux phases tétragonale et rhomboédrique (%T, %R) montrent qu'il y a une concentration moyenne où les deux phases coexistent simultanément.

L'analyse des courbes qui donne la variation en pourcentage des deux phases R et T montre qu'il existe un domaine important où les deux phases coexistent, pour la température 1250°C ce domaine est compris entre [8-10]. La frontière morphotropique de phase tend vers les régions riches en lanthane.

## ❖ Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition

Tableau III.9 : Paramètres cristallins calculés de l'échantillon préparé de type PZT.

Type de phase	Les paramètres cristallins calculés				
	N° Composition	a (Å) (a <sub>R</sub> )	b (Å) (a <sub>T</sub> )	c (Å) (c <sub>T</sub> )	c/b = (c <sub>T</sub> /a <sub>T</sub> )
Tétrapronal	1	-	4.0469	4.0944	1.0117
	2	-	4.0248	4.0816	1.0141
	3	-	4.0258	4.0768	1.0127
Monoclinique	4	4.0204	3.9796	4.0727	1.0234
	5	4.0274	3.9906	4.0648	1.0186

A une température fixe à 1250 °C, nous avons étudié l'évolution des paramètres de maille de la solution  $\text{Pb}_{(1-x)}\text{La}_x [(\text{Zr}_{0.5}, \text{Ti}_{0.5})_{0.98} (\text{Fe}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.02}] \text{O}_3$  en fonction de la composition en La (la figure III.9). On constate que ces paramètres sont très sensibles à la variation de la composition et la distorsion de la structure pérovskite  $c_T/a_T$  augmente dans façon générale lorsque la concentration en Lanthane croit puis elle diminue pour la concentration de lanthane égale 10 %. La phase tétrapronale montre que le paramètre  $a_T$  diminue jusqu'à la composition N°4 puis une augmentation de la phase morphotropique (FMP) et  $c_T$  diminue quand la concentration de Lanthane augmente.

Le paramètre  $a_R$  de la phase rhomboédrique augmente avec l'augmentation de la concentration de Lanthane dans la phase morphotropique (FMP) qui présentent une coexistence des deux phases quadratique et rhomboédrique.

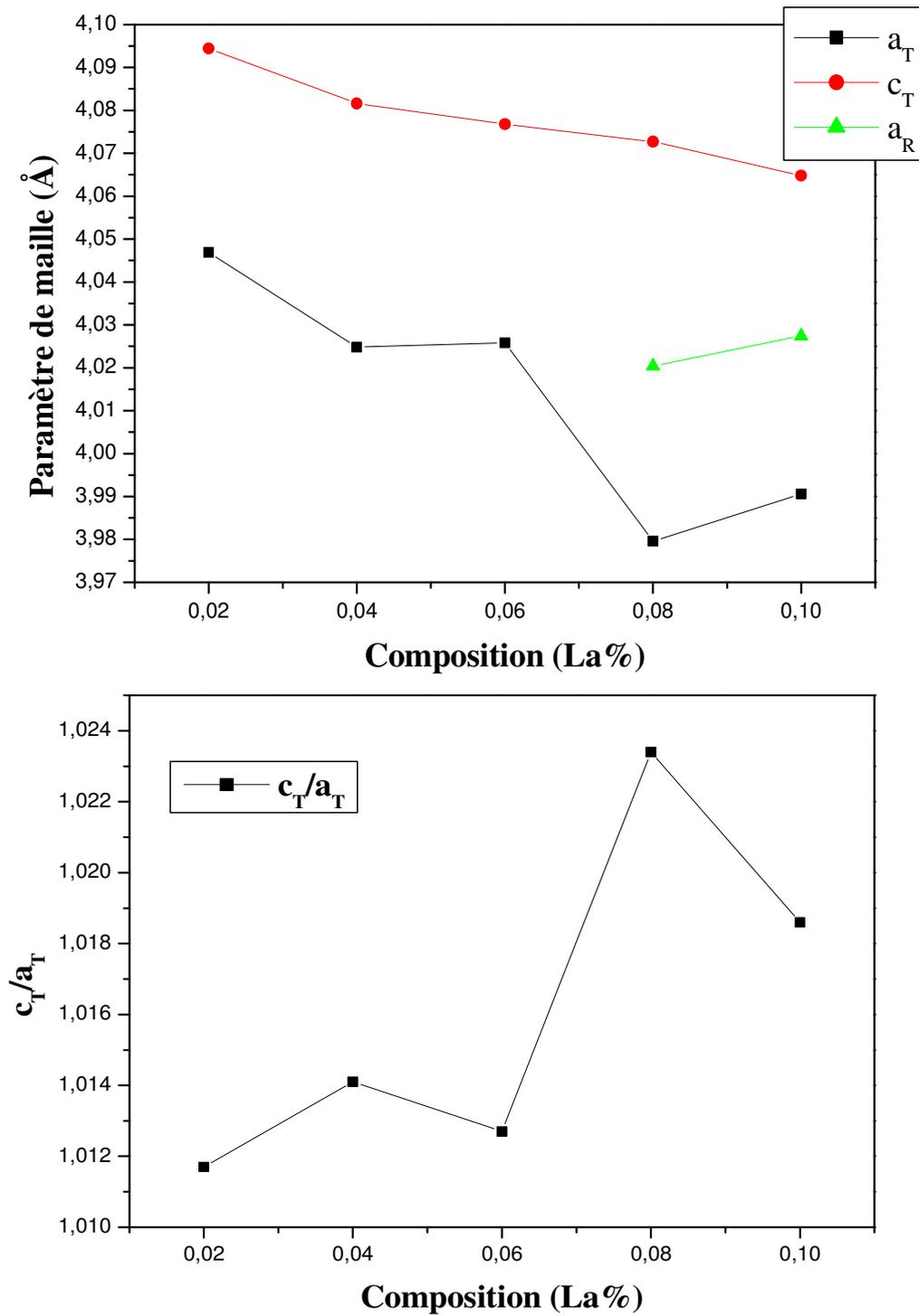


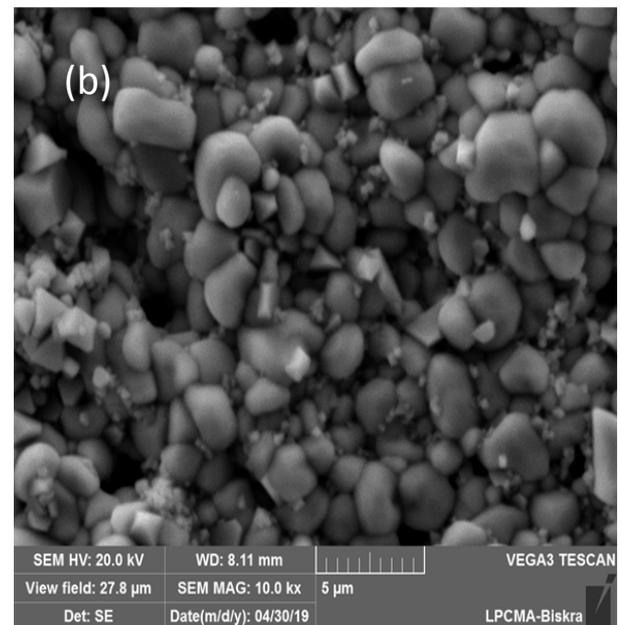
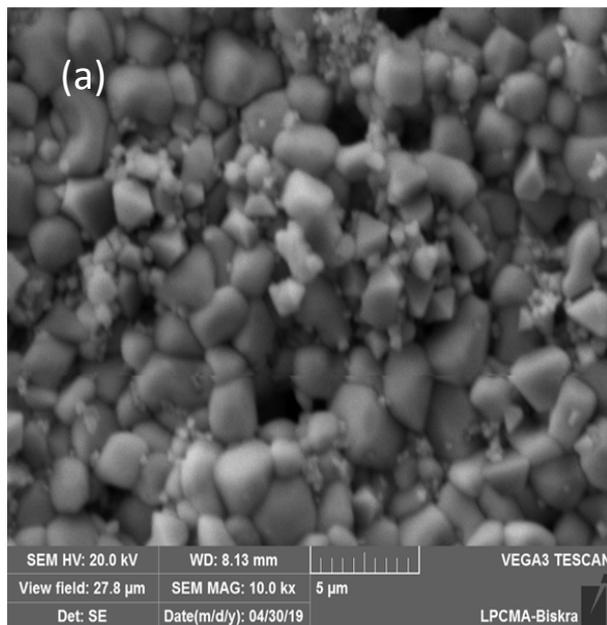
Figure III.9: Evolution des paramètres de maille et de rapport de distorsion en fonction de la composition en La (%).

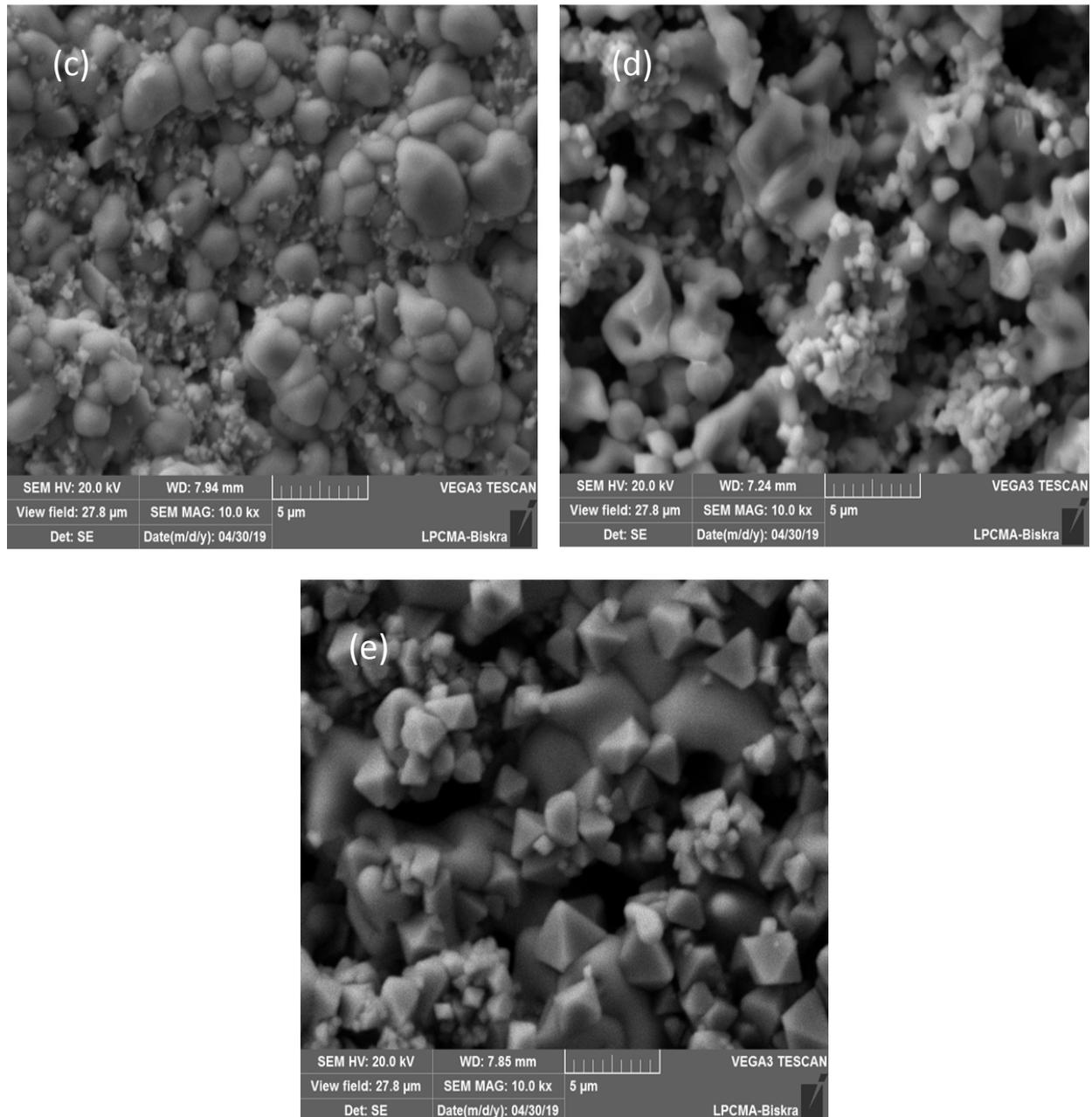
L'influence de la substitution de (La) en site A, sur les paramètres de la structure peut être expliquée par la différence entre les rayons ioniques du Pb et La (1.49 et 1.36 Å respectivement).

La coexistence des phases T + R est due à la variation de la composition de taux de La. 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.

#### III.4.3.2. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la forme et la taille des grains. Cette technique permet d'estimer la distribution granulométrique, la taille moyenne des grains après le frittage et évaluer qualitativement la présence de porosité. (**La figure III.10**), présente les photographies prises par le microscope électronique à balayage (MEB) pour la composition  $\text{Pb}_{(1-x)}\text{La}_x [(\text{Zr}_{0.5}, \text{Ti}_{0.5})_{0.98} (\text{Fe}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.02}] \text{O}_3$ , les photos de la compositions à température 1250 °C .





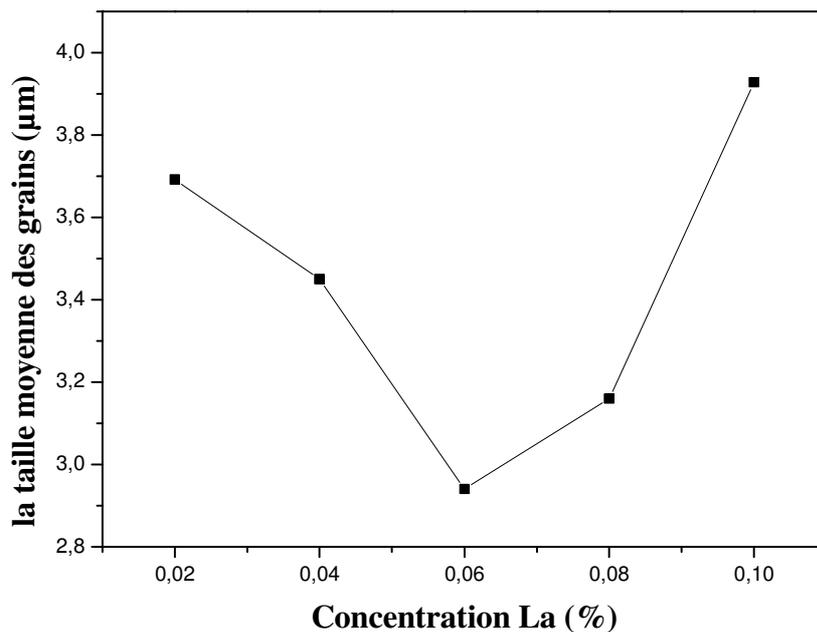
**Figure III.10 : Micrographes du MEB pour les cinq compositions frittées à 1250 °C : (a)- PLZT-FZS (0.98/0.02); (b)- PLZT-FZS (0.96/0.04); (c)- PLZT-FZS (0.94/0.06); (d)- PLZT-FZS (0.92/0.08) ; (e)- PLZT-FZS (0.90/0.10).**

Les micrographies des céramiques, montrent que les matériaux sont bien denses, (la figure III.10) confirment la densification des matériaux grâce aux mécanismes de diffusion de la matière au cours du frittage. Elles montrent aussi une porosité intergranulaire faible pour les compositions dopée avec 2, 4, 6% en lanthane, et une distribution étroite des grains dans chaque

échantillon. On observe que la taille moyenne des grains des cinq échantillons, calculer par le logiciel visiomètre, varie entre  $2,94\mu\text{m}$  et  $3,92\mu\text{m}$  et la distribution des grains est uniforme.

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

Les micrographes des compositions PLZT-FZS frittée à  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ , ont montré la présence de la phase secondaire (la phase pyrochlore) qui sont identifiables par leur forme pyramidale [10].



**Figure III.11: Evolution de la taille moyenne des grains en fonction de la concentration de lanthane La(%) à  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ .**

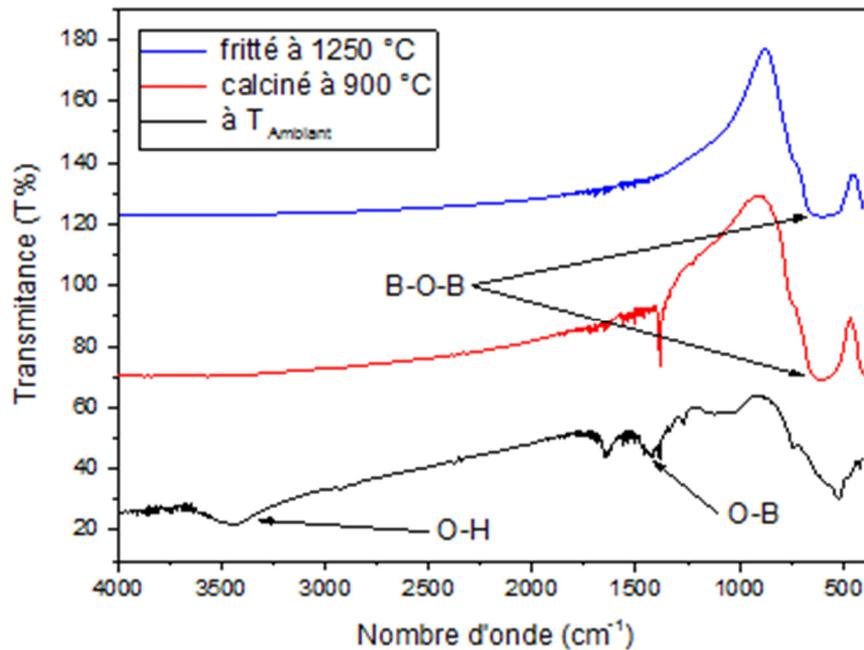
La **figure III.11** décrit l'évolution de la microstructure avec le pourcentage des dopants des échantillons frittés à  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ . La taille des grains diminue avec l'augmentation du taux de lanthane et atteint une valeur minimale pour l'échantillon N° 3 ( $2,94\mu\text{m}$ ) puis elle augmente jusqu'à ( $3,92\mu\text{m}$ ) pour l'échantillon N° 5.

#### **III.4.3.3. 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 traitée à température ambiante, à température de calcination  $900\text{ }^\circ\text{C}$  et à température de frittage optimale  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  par IR (**Figures III.12 (a, b, c, d et e)**).

Pour les poudres calcinées à 900 °C et frittées à 1250 °C on observe la présence d'une bande intense vers 600 cm<sup>-1</sup> attribuée à la vibration de la liaison O-B-O qui confirme la formation de la phase pérovskite (ABO<sub>3</sub>) de la PZT.

Pour les poudres à température ambiante on observe la présence d'une bande intense vers 1400 cm<sup>-1</sup> qui correspond à la vibration de la liaison B-O.



**Figure (III.12.a) : Spectre d'absorption IR de la composition (0.02/0.98) à les températures ambiante, de calcination 900 °C et de frittage optimale 1250 °C.**

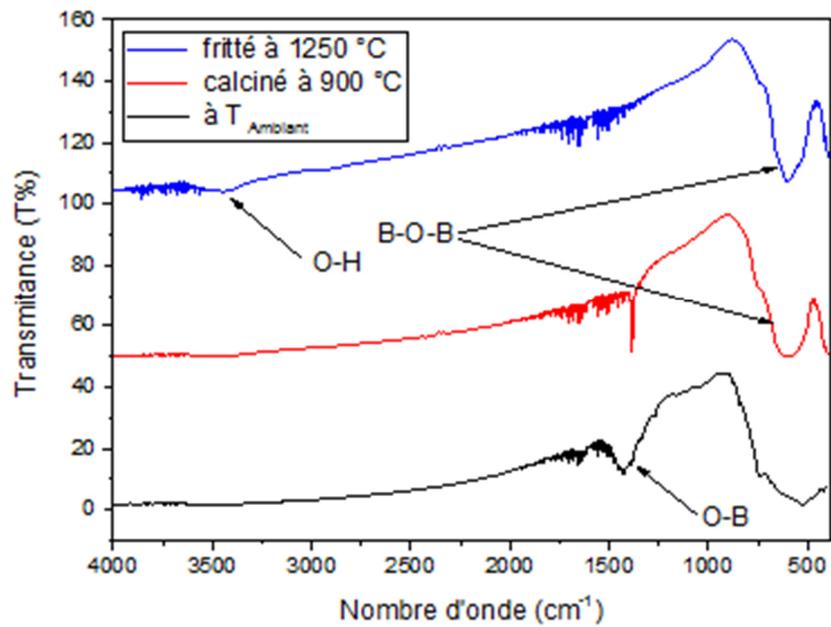


Figure (III.12.b) : Spectre d'absorption IR de la composition (0.04/0.96) à les températures ambiante, de calcination 900 °C et de frittage optimale 1250 °C.

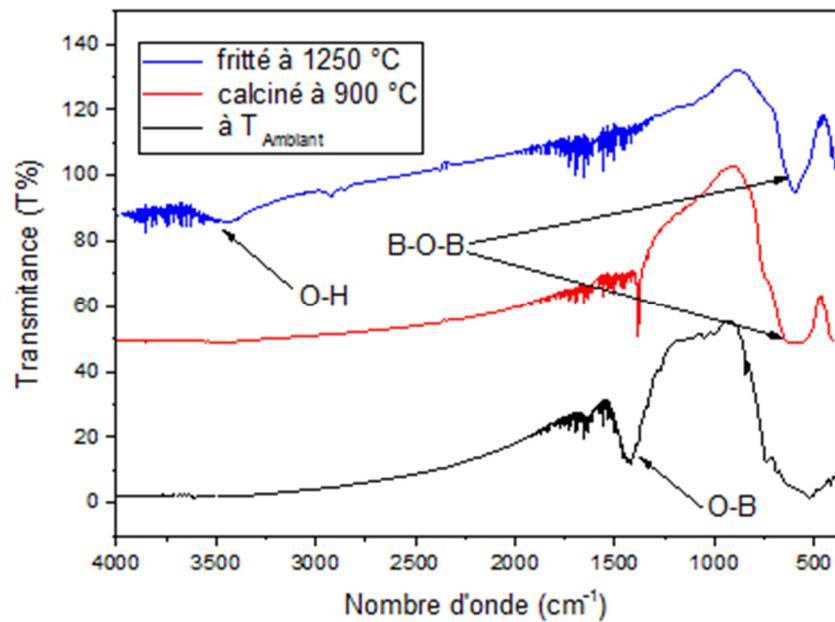


Figure (III.12.c) : Spectre d'absorption IR de la composition (0.06/0.94) à les températures ambiante, de calcination 900 °C et de frittage optimale 1250 °C.

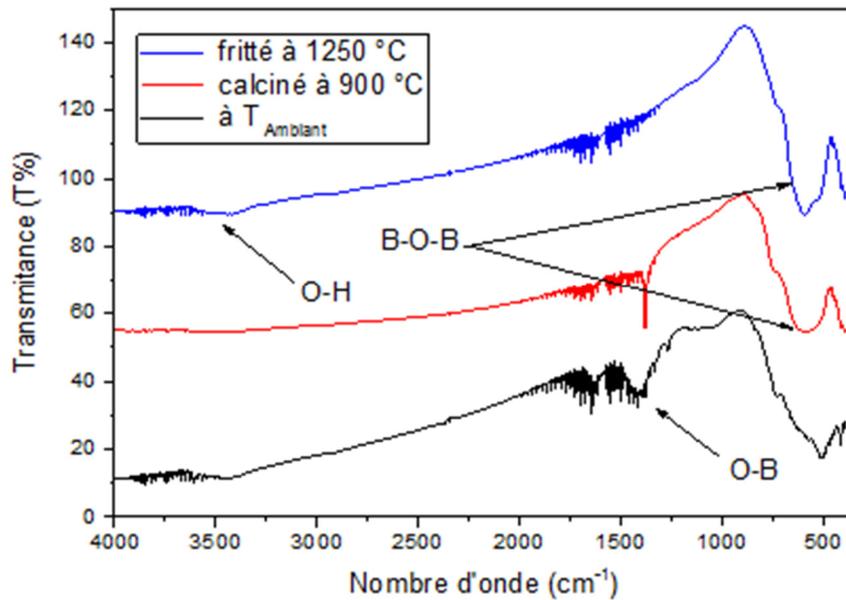


Figure (III.12.d) : Spectre d'absorption IR de la composition (0.08/0.92) à les températures ambiante, de calcination 900 °C et de frittage optimale 1250 °C.

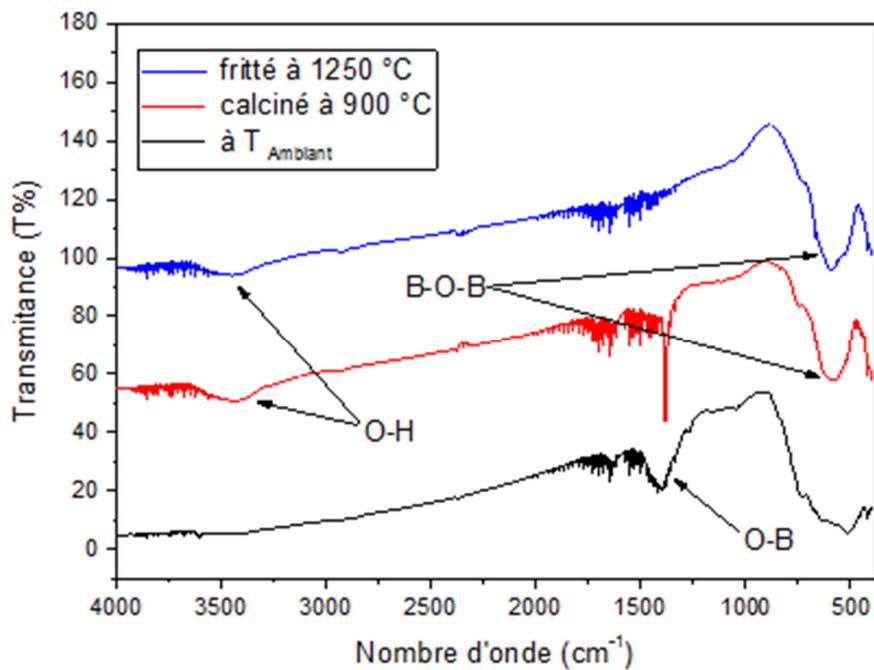
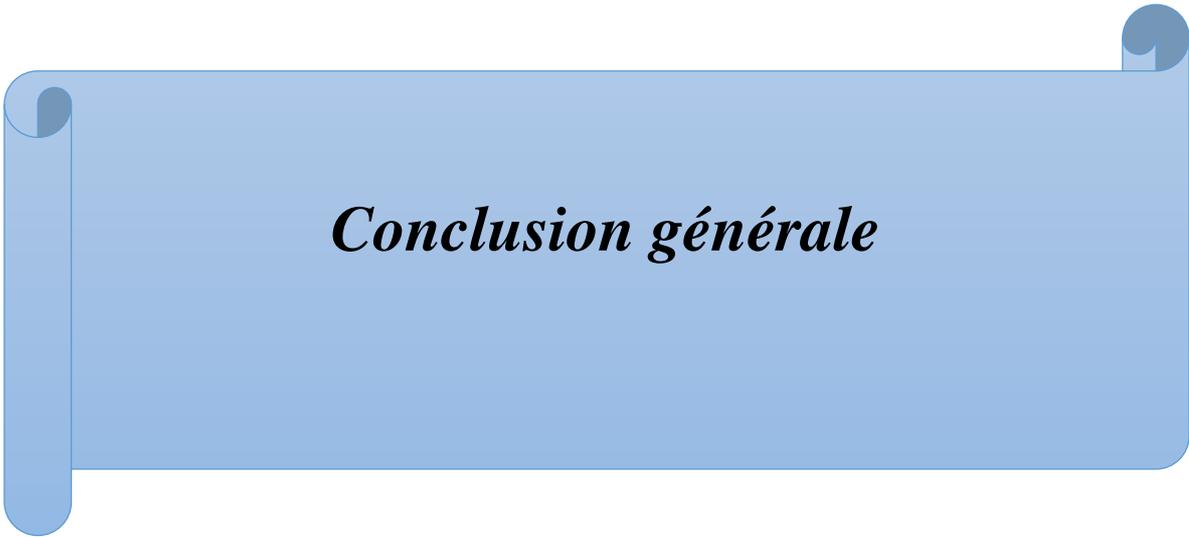


Figure (III.12.e) : Spectre d'absorption IR de la composition (0.10/0.90) à les températures ambiante, de calcination 900 °C et de frittage optimale 1250 °C.

## Référence bibliographique

- [1] **Malika Abba.** Synthèse, Caractérisation et Etude des Propriétés Piézo-Electriques des Céramiques de Type PZT :  $Pb_{1-y} La_y [Z_x Ti_z (Mo_{1/3} In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4} O_3$ . Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider Biskra, (2013).
- [2] **Abdelhek Meklid.** Elaboration, Caractérisation et Etude des Propriétés Diélectriques et Electromécaniques d'un Nouveau Matériau de Céramique de Type Zirconate Titanate de Plomb (PZT). Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider Biskra, (2018).
- [3] **A.I. Kingon, P.J. Terblanché, J.B. Clark.** Effect of Reactant Dispersion on Formation of PZT Solid Solutions. *Ceramics International*. VOL. 8,1982,pp.108-114.
- [4] **A. Khorsand Zak, W.H. Abd. Majid.** Effect of Solvent on Structure and Optical Properties of PZT Nanoparticles Prepared by Sol-gel Method, in Infrared Region. *Ceramics International*. VOL. 37,2011,pp.753-758.
- [5] **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 de Doctorat. Université Mohamed Khider Biskra, (2015).
- [6] **K. Raju, P.Venugopal. Reddy.** Synthesis and Characterization of Microwave Processed PZT Material. *Current Applied Physics* . VOL. 10,2010,pp.31-35.
- [7] **Oum Keltoum Kribaa.** Etude des Caractéristiques Microstructurales et Electriques de la Solution Solide  $Pb_{1-x-y} Sm_x Nd_y [(Zr_{0.55}, Ti_{0.45})_{1-z}, z(Y_{2/3}, Mo_{1/3})_{1/2}, z(Y_{2/3}, Ni_{1/3})_{1/2}] O_3$  dans le Système Quaternaire. Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider Biskra, (2015).
- [8] **H. Menasra, Z. Necira, K. Bounabe, M. Abba, A. Meklid, A.Boutarfaia.** Structural and Electrical Characterization of  $La^{3+}$  Substituted PMS-PZT(Zr/Ti:60/40) Ceramics. *Materials Science-Poland*. VOL. 36,2018,pp.1-6.
- [9] **A. Garg, D. C. Agarwal.** Effect of Rare Earth (Er, Gd, Eu, Nd and La) and Bismuth Additives on the Mechanical and Piezoelectric Properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics. *Materials Science and Engineering: B*. VOL. 86(2),2001,pp.134- 143.
- [10] **Zian KIGHELMAN.** Films Minces Relaxeur-Ferroélectriques à Base de  $Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})$  Élaboration, Propriétés Diélectriques et Electromécaniques. Thèse de Doctorat. Ecole Polytechnique de Lausanne, (2001).



## *Conclusion générale*

## Conclusion générale

Durant ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation des céramiques piézoélectriques de Zircono-Titanate de Plomb PZT dopée de structure pérovskite  $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ . Cette étude est réalisée tout en variant  $x$  et effectuant des substitutions en site A et B de la structure pérovskite par un mélange des dopants accepteurs et donneurs ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), en vue de synthétiser de nouveaux matériaux.

Cette étude traite donc, deux parties principales : la première partie concerne la synthèse des PLZT-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 :  **$\text{Pb}_{(1-x)}\text{La}_x [(\text{Zr}_{0.5}, \text{Ti}_{0.5})_{0.98} (\text{Fe}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.02}]\text{O}_3$** , avec  $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$  et  $0.10$ .

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 à cause de sa simplicité et son faible coût de revient.

Un traitement thermique à différentes température de frittage  $1100^\circ\text{C}$ ,  $1150^\circ\text{C}$ ,  $1180^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$  et  $1250^\circ\text{C}$  est appliqué sur ces échantillons afin d'homogénéiser la solution solide et stabiliser la structure cristallographique.

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

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

- L'effet de la température de frittage sur la densité et la porosité a été étudié afin d'atteindre la température de frittage optimale. Cette température ( $1250^\circ\text{C}$ ) correspond à la valeur maximale de la densité, donc la valeur minimale de la porosité et correspond aussi au produit de meilleure propriété.
- L'étude par diffraction des rayons X a permis de confirmer l'existence de la phase pérovskite PZT. Les diffractogrammes des différents échantillons frités à  $1250^\circ\text{C}$  montrent que la phase PZT est de structure tétragonale et tétragonale- rhomboédrique (FMP). Les paramètres de maille de la phase T et T+R ( $a_R$ ,  $a_T$ ,  $c_T$ ) sont sensibles aux taux de ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ).

- La répartition des grains est presque uniforme sur la totalité de la surface de l'échantillon, La taille des grains diminue avec l'augmentation du taux de lantane et atteint une valeur minimale pour l'échantillon N° 3 (2,94 $\mu$ m) puis elle augmente jusqu'à (3,92  $\mu$ m) pour l'échantillon N° 5. Les micrographes des compositions PLZT-FZS frittée à 1250 °C, montré la présence de la phase secondaire (la phase pyrochlore) qui sont identifiables par leur forme pyramidale.
- L'analyse IR pour les poudres calcinées à 900 °C et frittées à 1250 °C montré l'existence d'une bande vers 600  $\text{cm}^{-1}$  qui est attribuée aux bandes de vibration de la liaison O-B-O. Elle caractérise la bande d'absorption de la structure pérovskite.

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

## Résumé

Ce travail concerne l'étude de  $\text{Pb}_{(1-x)}\text{La}_x [(\text{Zr}_{0.5}, \text{Ti}_{0.5})_{0.98} (\text{Fe}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.02}]\text{O}_3$ . Avec  $x=0.02, 0.04, 0.06, 0.08$  et  $0.10$  appartenant à la famille de composé cristallin du type PZT. Ces composés ont été synthétisés, par la voie solide, sous forme de poudre et céramique massive.

Une substitution en site A et B pour une étude morphologique et structurellement de nos échantillons.

Un traitement thermique a été appliqué sur ces compositions à différentes température : 1100 °C, 1150 °C, 1180 °C, 1200 °C et 1250 °C respectivement dans le but d'optimiser la température de frittage optimale ou la densité des échantillons est maximale et donc le produit est de meilleur qualité physique.

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

L'étude par diffraction des rayons X a permis de confirmer l'existence, à la température ambiante, d'une phase pérovskite à une symétrie tétragonale et tétragonale-rhomboédrique en parallèle à une autre phase parasite (pyrochlore). Cette phase pyrochlore accroît avec l'augmentation de lanthane.

**Mots clés :** Céramique / PZT / DRX / MEB/ IR / Frittage.

## Abstract

This work deals with elaboration of  $\text{Pb}_{(1-x)}\text{La}_x [(\text{Zr}_{0.5}, \text{Ti}_{0.5})_{0.98} (\text{Fe}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.02}]\text{O}_3$ . With  $x=0.02, 0.04, 0.06, 0.08$  and  $0.10$  by high temperature solid-state reaction method in form of powders ceramics.

A substitution in the site A and B for a morphological and structural study of our samples.

A thermal treatment was applied to these compositions at different temperatures: 1100 °C, 1150 °C, 1180 °C, 1200 °C and 1250 °C successively in order to optimize the sintering temperature where the density of ceramics is at maximum (near theoretical density) and therefore the product is better physical quality.

Different techniques of characterization were used such as scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) analysis and IR.

Preliminary X-ray structural analysis of the compounds shows the formation of tetragonal and tetragonal – rhombohedral structure with minority of pyrochlore phase. The parasite phase values are found to increase with lanthan.

**Key words:** ceramic / PZT / DRX / MEB/ IR/ Sintering.

## المخلص

يرتكز هذا العمل على دراسة  $\text{Pb}_{(1-x)}\text{La}_x [(\text{Zr}_{0.5}, \text{Ti}_{0.5})_{0.98} (\text{Fe}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.02}]\text{O}_3$  حيث  $x=0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$  المنتمية للأسرة البلورية من النوع PZT. تم اصطناع هذه المركبات بالطريقة الكلاسيكية (صلب-صلب) في شكل مسحوق و سيراميك صلب.

تمت دراستنا بإجراء استبدال في الموقع A و B من أجل تحسين هذه الخصائص البنيوية.

و قد تم تعريضها لدرجات حرارة مختلفة 1250 °C، 1200 °C، 1180 °C، 1150 °C، 1100 °C لتحديد الحرارة المثالية التي عندها تكون كثافة السيراميك عالية و بالتالي تكون خصائصها الفيزيائية جيدة.

طبقت عدة طرق من اجل الدراسة : انعراج الأشعة السينية على المساحيق، المجهر الالكتروني الماسح و تحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء.

أكدت دراسة حيود الأشعة السينية (DRX) في درجة حرارة الغرفة، عن وجود طور البيروفسكيت ذو تناظر (tetragonal (tetragonal-), rhomboédrique لكن مع تواجد طور ثانوي يسمى البيروكلور . الزيادة في شدة طور البيروكلور يتوازي مع زيادة اللانثان .

**الكلمات المفتاحية :** سيراميك / PZT / DRX / MEB / IR / التلبيد