

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mentouri de Constantine
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

N° d'ordre :.....

Série :.....

Mémoire de Magistère

Présenté par
M^{me} khariief Amel

Pour obtenir le grade de

Magistère en Chimie

Option : Cristalochimie

Intitulé

**Synthèse, caractérisations et étude structural
des céramiques PZT de type pérovskite**



Soutenu le : 20 /02 / 2012

Devant le jury composé de

Mr. BOUDAREN Chaouki	Professeur. Université Mentouri-Constantine	Président
Mr. BOUTARFAIA Ahmed	Professeur. Université d'Ouargla	Rapporteur
Mr. BOUDRAA M'hamed	Maître de Conférences .Université Mentouri-Constantine	Examineur
M_r. BOUACIDA Sofiane	Maitre de Conférences. Université Oum Elbaouaghi	Examineur

Dédicace

Je dédie ce travail

A la mémoire de mes parents

Aucun mot ne serait témoin de l'entendu

Des sentiments que j'éprouve à leur égard

Je souhaite qu'ils serrent fière de moi.

*A mon frère imad et mes sœurs, Yasmina, Ryma, Samira et son
fils Bassem Madjd elisslem.*

Pour leur encouragement et leur affection

*A Mon marie Tarek, qui a été pour moi une lumière qui me guide
vers mon chemin. Qui ma encouragés à continuer mes études,*

Pour son soutien moral

*A ma lumière de ma vie, ma fille loudjayne chahd et mon fils
Mohamed Iyed.*

*Et à toute ma belle famille grande et petite, particulier ma belle
sœur sabrina pour son soutien et sa compréhension.*

*A tous mes collègues et ami(e)s. A eux tous, je souhaite un avenir
plein de joie, de bonheur et de succès*

REMERCIEMENTS

Il est toujours difficile de terminer une étape, partagé entre la joie d'apercevoir le point d'arrivée, promoteur de nouveaux horizons, de nouvelle expérience et le regret de laisser derrière soi, un parcours souvent éprouvant autant physiquement que moralement, mais tellement riche de sensations. La beauté d'un parcours et l'enrichissement personnel que l'on en tire sont dus aux rencontres que l'on peut y faire et au succès qui requiert plusieurs conditions. Dieu merci d'avoir fait de mon parcours de thèse un parcours réussi et riche grâce à des personnes estimables que j'ai rencontrée et que je tiens à remercier ici.

Ce travail a été effectué aux laboratoires de chimie moléculaire à l'unité de recherche (chems), département de chimie et au département de physique, université mentouri de Constantine.

*Je tiens à exprimer mes plus profonds et sincères remerciements à Monsieur le professeur **Ahmed. BOUJARFAIA**, pour m'avoir confié et diriger ce travail avec beaucoup d'efficacité et pour son soutien sur tous les plans, qu'ils soient assurés de mon estime et de ma reconnaissance.*

*J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **C. BOUDAREN** professeur au département de chimie à l'université mentouri de Constantine, pour ses conseils éclairés, ses remarques très perspicaces dont il m'a fait part tout le long de mon travail. Enfin je le remercie pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury de thèse.*

*Je remercie vivement Monsieur **S.E. BARAJMA** professeur au département de physique à l'université mentouri de Constantine, pour la confiance qu'il m'a accordée, et qui m'a accueilli dans son laboratoire de céramiques.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **M. BOUDRAA**, Maitre de Conférence à l'université Mentouri de Constantine ; et Monsieur **S. BOUACIDA**, Maitre de Conférence à l'Université Oum El bouaghi ; qui me font l'honneur de juger ce travail.*

*J'associe à ces remerciements tous les membres du laboratoire céramiques l'institut de physique, **S. KHADIDJA** et **B. TAREK** pour leur aide et leur sympathie.*

*De même je tiens à exprimer ma toute reconnaissance en vers **BENZBEIR DORIR** et **B.ISSAM** des chercheurs au laboratoire céramique, institut de chimie pour l'aide pratique qu'il m'a progressé dans mon travail.*

*Tous les personnels techniques et administratifs de l'université de Constantine, département de chimie trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance. Je pense a **Azzedine** du laboratoire de l'infra rouge et **fouzia**.*

*Enfin je remercie tous les membres du laboratoire cristallographie de l'institut de chimie, qui ont de près ou de loin contribué à ce résultat. Je pense notamment à **M.NAOUAL**, **N.MESSERINE**, **FOUZIA**, **FATIHA**, **L.SAID**, qui a su m'encourager, pour esprit de camaraderie et leur concours amical.*

TABLE DES MATIERS

Introduction générale	01
------------------------------------	----

CHAPITRE I : Généralités

I.1.Historique	05
I.2.Définitions	07
I.2.1.Les céramique	07
I.2.2.Les diélectriques	07
I.2.3.La piézoélectricité	08
I.2.4.La piézoélectricité naturelle	09
I.2.5.Les matériaux piézoélectriques/.....	09
I.2.6.Les matériaux pyroélectriques	11
I.2.7.La ferroélectrique	12
I.3.Les caractérisations des matériaux ferroélectriques	13
I.3.1.Cycle d'hystérésis	13
I.3.2.Température de curie et transition de phase	14
I.3.3.Domaine ferroélectrique	14
I.4.La structure pérovskite	15
I.5.Les propriétés piézoélectriques, diélectriques et mécaniques	18
I.6.Le PZT ou zirconate titanate de plomb	20
I.6.1.Introduction historique	20
I.6.2.La structure microscopique	20
I.6.3.Diagramme des phases de solution solide	21
I.6.4.Les paramètres de la maille pérovskite de PZT	23
I.6.5.Le cycle d'hystérésis de céramique massive de PZT	25
I.7. Référence Bibliographique	26

CHAPITRE II : Les méthodes d'élaboration de PZT

II.1.Introduction	29
II.2.Élaboration des céramiques	29
II.3.Les méthodes d'élaborations des poudres de PZT	30
II.3.A. Les synthèses par voie liquide (chimique.)	30
a. Le procédé de sol-gel	30
b. La synthèse par co-précipitation	32

c. La synthèse hydrothermale.....	34
II.3.B. Les synthèses par voie solide.....	35
a. La voie solide par calcination.....	35
a.1.Mélange et broyage.....	35
a.2.Calcination ou chamottage.....	36
a.3.Broyage de la chamotte.....	37
b. La voie solide par activation mécanique (broyage sec).....	37
II.4.Choix de la méthode.....	39
II.5.Elaboration de PZT sous forme de céramique massive.....	39
II.5.1.La mise en forme.....	39
II.5.2.Le frittage	40
a. Définition.....	40
b. Les conditions de frittage.....	41
b.1.La température de frittage.....	41
b.2.L'atmosphère de frittage.....	42
II.6.Densité – porosité.....	44
II.7.les réactifs	45
II.7.A. Les produits de départ.....	45
II.7.A.1.Oxyde de plomb.....	45
a .Propriétés chimiques et physiques.....	45
b. Utilisation.....	46
II.7.A.2.Oxyde de Zirconium (ZrO_2).....	46
a. Propriétés chimiques et physiques.....	46
b. Cristallographiques.....	47
c. Utilisation.....	47
II.7.A.3.Oxyde de titane (TiO_2).....	47
a. Propriétés physiques.....	48
b. Propriétés thermiques.....	48
c. Propriétés électriques.....	48
II.7.B. Les produits de dopages.....	48
II.7.B.1. L'oxyde de lanthane La_2O_3.....	48
II.7.B.2. Carbonate de calcium $CaCO_3$.....	50
II.7.B.3. Trioxyde de di-antimoine Sb_2O_3.....	52
a. Principales utilisations.....	53

b. Les caractérisations de Sb_2O_3	54
II.8.Référence Bibliographique.....	55
<u>CHAPITRE III: Synthèses et caractérisations de la solution solide PZT-PLC Sb</u>	
III.1.Préparation et caractérisation.....	57
III.1.A. Choix des matériaux.....	57
III.1.B. Procédé d'élaboration.....	57
III.1.C. Appareillage utilisé.....	60
1. Balance électronique.....	60
2. Broyeur	60
3. Presse.....	61
4. Four.....	61
III.1.D. Techniques de caractérisation.....	61
a. Techniques de caractérisations thermiques.....	61
a.1. Analyse thermique différentielle (ATD)	61
a.2. Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)	62
b. Techniques de caractérisation microstructurale	62
b.1 Masse volumique (Densité)	62
b.2. Porosité	62
c. Techniques de caractérisation structurale	63
c.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	63
III.2. Etude du mécanisme de réaction de formation de la solution solide.....	64
III.2.A. Introduction	64
III.2.B. Partie expérimentale	66
III.2.C. Résultats et Discussion	66
a. Analyse thermique différentielle (ATD)	66
b. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	67
III.2.D. Conclusion	68
III.3.Étude partielle de la ligne de transition de phase dans le système ternaire (FMP).....	69
III.3.A. Introduction.....	69
III.3.B. Partie expérimental.....	69
III.3.C. Résultats et Discussion.....	69
a. Densité et Porosité	69
b. Analyse de diffraction RX	73
III.3.D. Conclusion.....	83

III.4.e.Référence Bibliographique.....	84
Chapitre IV : Les caractérisations Diélectriques	
IV.1.Introduction.....	85
IV.2.Partie expérimentale.....	85
IV.3.Résultats et discussion.....	85
a. Mesure de la constante Diélectrique (ϵ_r).....	85
b. Mesure de la perte Diélectrique ($\text{tg}\delta$).....	86
c. Mesure de la résistivité.....	92
IV.4.Conclusion.....	93
IV.5.Référence Bibliographique.....	95
Conclusion Générale	96

Introduction générale

Depuis des années cinquante, l'industrie des microtechniques a connu un essor très important. Les techniques de fabrication ont évolué et ont ainsi permis une réduction du coût de production. Aujourd'hui, de nombreuses applications intégrant des dispositifs de taille réduite. En effet, les actionneurs et les capteurs sont une classe de cette dernière qui utilise les matériaux piézoélectriques comme éléments actifs dans l'imagerie médicale (échographie) et la vélocimétrie.

Les matériaux piézoélectriques sont des composés particulièrement intéressants pour ce type d'application. Les recherches s'orientent de plus en plus vers l'élaboration des solutions solides zirconite-titanate de plomb notée **PZT** qui a présenté des propriétés électriques et électromécaniques très intéressantes du fait de leur nature diélectriques, piézo-électriques et ferroélectriques. La substitution progressive de Ti^{4+} et Zr^{4+} dans le réseau tétragonale du titanate de plomb PbTiO_3 ($c/a > 1$) réduit la distorsion tétragonale. L'augmentation de la teneur en zirconium dans le réseau $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ de symétrie tétragonale conduit à une région spécifique de concentration en zirconium (**52% à 54%**) à l'apparition d'une autre structure **PZT** de symétrie rhomboédrale. Cette région de concentration présente le domaine de composition où les deux phases coexistent. La symétrie rhomboédrale de la **PZT** résiste jusqu'à une concentration de 90% en zirconium. Au-dessus de cette dernière, il apparaît une nouvelle phase anti-ferroélectrique de symétrie orthorhombique. Les propriétés de ces matériaux dépendent de leur microstructure, la composition chimique et de leur cycle d'élaboration. Ces propriétés sont généralement améliorées par l'ajout d'un ou plusieurs cations qui vont se substituer au Pb^{2+} en **site (A)** de la pérovskite ou au couple ($\text{Zr}^{4+}/\text{Ti}^{4+}$) en **site (B)**. 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.

Ce travail consacré à la synthèse d'un nouveau matériau en céramique de formule générale : $(1-x) \text{Pb} (\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y}) \text{O}_3\text{-Ca}(\text{M}^{+3})_{0,5}$ pour un but de déterminer la zone de coexistence de deux phases ferroélectriques par :

- ✓ L'analyse par diffraction des rayons X.
- ✓ L'analyse par étude des propriétés diélectriques.

Ce mémoire compose de quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une présentation générale sur les diélectriques, la piézoélectricité, la ferroélectricité, la structure pérovskite et une étude bibliographique sur les propriétés du matériau qui sera étudié.
- Le deuxième chapitre présentera les techniques expérimentales pour l'élaboration des échantillons en céramiques **PZT**: telle que la synthèse par voie liquide et la synthèse par voie solide ensuite on donnera les inconvénients et les avantages de chaque méthode.
- Le troisième chapitre est composé de deux parties, afin d'étudier la ligne de transition de phase du système ternaire: $\text{Pb}_{0,975-x} \text{La}_{0,025} \text{Ca}_x [(\text{Zr}_{1-y}), \text{Ti}_y]_{0,75} (\text{Sb})_{0,25} \text{O}_3$.

La première partie de ce chapitre, consacrée à l'étude du mécanisme réactionnel de la solution solide zirconate-titanate de plomb (**PZT**).

La deuxième partie, comportée à l'étude de la ligne de transition ; Frontière Morphotropique de Phase (**FMP**) du système ternaire **PZT**.

Le quatrième chapitre, concernera l'étude des propriétés diélectriques du système ternaire: $\text{Pb}_{0,975-x} \text{La}_{0,025} \text{Ca}_x [(\text{Zr}_{1-y}), \text{Ti}_y]_{0,75} (\text{Sb})_{0,25} \text{O}_3$, avec l'influence de la température.

Enfin, dans la conclusion nous résumons l'essentiel de notre travail et présentons les résultats optimaux de nos échantillons.

CHAPITRE I

Généralités

Chapitre I :

Ce chapitre est consacré aux matériaux ferroélectriques étudiés. Nous commençons d'abord par rappeler les définitions de la piézoélectricité, la pyroélectricité et la ferroélectricité, ensuite définir le comportement linéaire de ces matériaux piézoélectriques à travers la description de l'origine de la ferroélectricité, des cycles d'hystérésis et de la diélectricité, pour présenter encore les applications les plus répandues de ces derniers, en l'occurrence une partie sur les matériaux de type PZT, diagramme de phase et, en particulier, la structure pérovskite.

I.1. Historique:

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

C'est surtout au cours de la première guerre mondiale (**1916-1917**) Qu'apparaîtront les applications industrielles des matériaux piézoélectriques comme générateur d'ondes ultrasonores pour la mesure et la détection sous-marine par **Langevin**, le contrôle des fréquences dans les oscillations radioélectriques en utilisant le quartz par **Cady**. Aujourd'hui, différentes applications sont utilisées telles que la téléphonie, l'automobile, l'aéronautique, etc ... ^[1].

On peut distinguer trois grandes classes d'applications selon l'effet piézoélectrique direct ou inverse (**tableau I.1**).

Tableau I.1 : Applications des matériaux piézo-électriques

Applications basée sur l'effet piézoélectrique direct	Applications basée Sur l'effet piézoélectrique inverse	Applications basée sur les deux effets
<u>Générateurs d'impulsion haute tension:</u> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Allumage des explosifs ➤ Allumage des gaz ➤ Briquets 	<u>Transducteurs ultrasonores de puissance:</u> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Perçages et soudage ➤ ultrasonore Nettoyage ➤ ultrasonore ➤ Projecteur sonore 	<u>Transducteurs ultrasonores de faible puissance :</u> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Contrôle non destructif ➤ Diagnostic médical ➤ Lignes à retard
<u>Capteurs :</u> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Microphones, hydrophones ➤ Télécommandes Accéléromètres ➤ Jauges et dureté de contraintes 	<u>Dispositifs de positionnement :</u> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Contrôle des petits mouvements en mécanique ➤ Actuateurs pour positionnement des miroirs 	<u>Filtres électromécaniques :</u>
		Capteurs sonar
	Imprimante à jet d'encre	

On rencontre les **PZT** dans les moteurs piézo-électriques les transducteurs pour filtres on lignes à retard, les claviers à touches, les oscillateurs, les transducteurs pour sonars, les applications électro-optiques, les détecteurs infrarouges. Ce sont grâce aux progrès technologiques que les premiers matériaux piézoélectriques vont faire leur application sous forme de céramique de titanate de baryum (**BaTiO₃**), de zirconium-titanate de plomb (**PZT**). Ce n'est qu'aux vingtième siècle que **Voigt** introduisit le comportement tensoriel des matériaux piézoélectriques. Aujourd'hui grâce aux progrès de la recherche, des nouveaux matériaux apparaissent pour leurs excellentes propriétés piézoélectriques et diélectriques.

I.2. Définitions :

I.2.1. Les céramiques :

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

La plupart des céramiques sont des matériaux poly-cristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés entre eux par des joints des grains comme illustré sur la **figure I.1** ^[1].

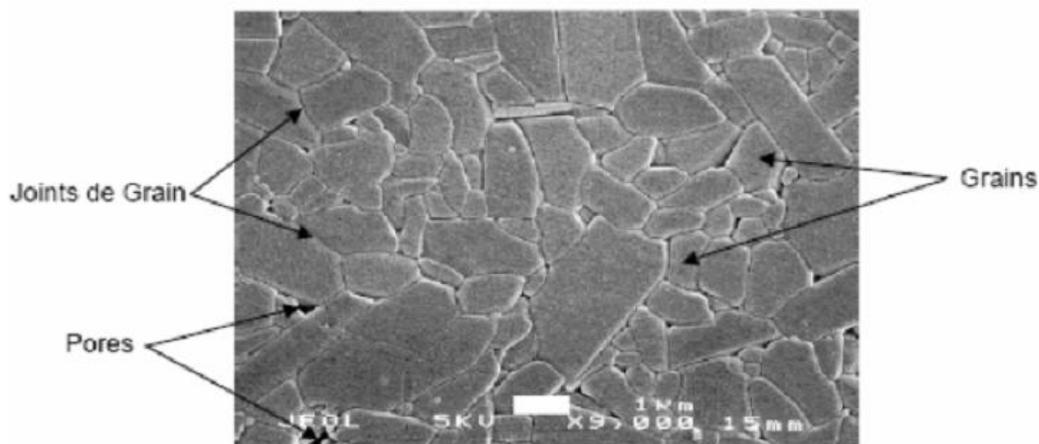


Figure I.1: Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, les joints des grains et les pores ^[1].

I.2.2. Les diélectriques :

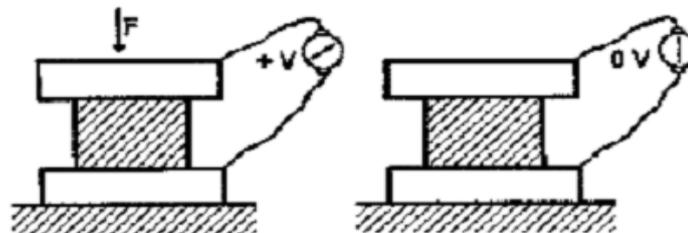
Contrairement aux métaux, les matériaux diélectriques parfaits ne possèdent pas des charges libres qui peuvent se déplacer sous l'effet d'un champ électrique extérieur, mais les diélectriques réels peuvent trouver des charges libres qui peuvent se déplacer que très faiblement sous l'effet un champ électrique, ces charges sont créés par les impuretés et les défauts du diélectrique. Malgré l'impossibilité des milieux diélectriques de conduire le courant, ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques. En effet les atomes qui constituent le matériau peuvent

présenter des dipôles électrostatiques qui sont susceptibles d'interagir avec un champ électrique, cette interaction se traduit par la création d'une polarisation reliée à ce champ électrique. La propriété principale qui décrit le diélectrique est appelé la permittivité relative ou la constante diélectrique ^[1].

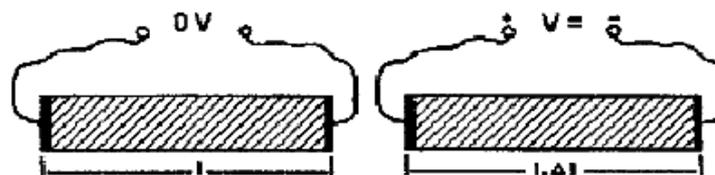
I.2.3. La piézoélectricité :

On appelle piézoélectricité, la propriété que possède certains matériaux (cristaux, céramiques, ou polymères), à pouvoir transformer une énergie mécanique en une énergie électrique ou il s'agit d'une polarisation électrique induite par une déformation mécanique (contrainte mécanique), cet effet s'appelle l'effet piézoélectrique direct. L'effet réciproque, encore appelé effet piézoélectrique inverse; application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique du matériau ^[3].

Ce sont les frères **Curie** qui ont observé et expliqué l'effet directe en **1880**, mais c'est **Lippmann** qui a déterminé théoriquement l'effet inverse qui est confirmé expérimentalement par les frères **Curie** ^[3]. L'effet piézoélectrique est schématisé sur la **figure I.2**



a- On applique une force mécanique, on récolte une tension électrique.



b- On applique une tension électrique on récolte une déformation.

Figure I.2: Représentation de l'effet direct (a) et l'effet inverse (b) de la piézoélectricité ^[4].

I.2.4. La piézoélectricité naturelle :

Certains cristaux naturels comme le quartz SiO_3 sont piézoélectrique. Une maille de cristal de quartz est composée d'atomes de silicium portant une charge électrique positive et d'atomes d'oxygène portant une charge électrique négative (**figure I.3**). On voit qu'en l'absence de déformation, le barycentre des charges positives est confondu avec celui des charges négatives (le point noir). Si on applique une force (compression), la maille cristalline déforme de telle sorte que les barycentres des charges positives et négatives s'écartent, on crée ainsi un dipôle électrique, va faire apparaître des charges de signes opposés sur les électrodes, c'est l'effet piézoélectrique direct. Si au contraire, c'est-à-dire que l'on applique une différence de potentiel entre les électrodes, la maille cristalline qui se déforme, c'est l'effet inverse ou réciproque ^[5].

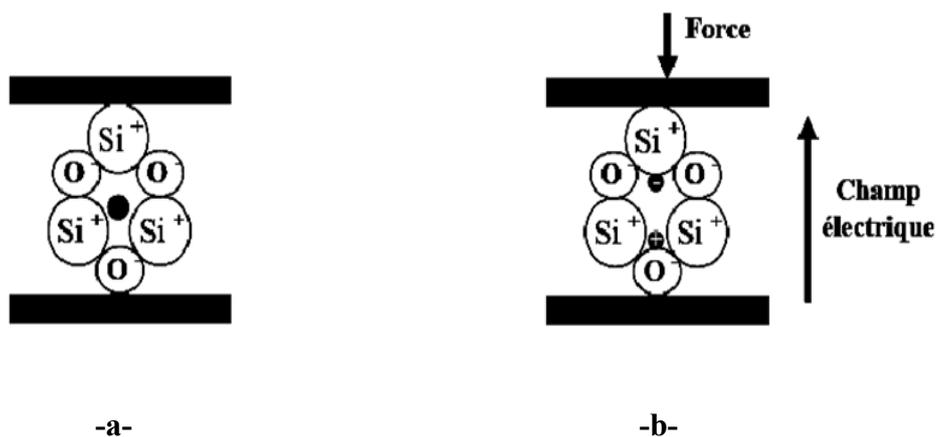


Figure I. 3: piézoélectricité du quartz naturel à l'équilibre (a), avec Une force appliquée (b) ^[6].

I.2.5. Les matériaux piézoélectriques :

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

Pour être piézoélectrique, la structure cristalline doit être nécessairement non centro symétrique (absence de centre de symétrie) ^[1]. Sur la **figure I.4** on peut voir que, par application d'une contrainte engendre une déformation du matériau, elle n'induit pas le déplacement des Barycentres des charges positives et négatives, la polarisation résultante est donc nulle. Au

contraire, dans le cristal de la **figure I.5**, la déformation entraîne un déplacement des barycentres et une polarisation apparaît ^[3].

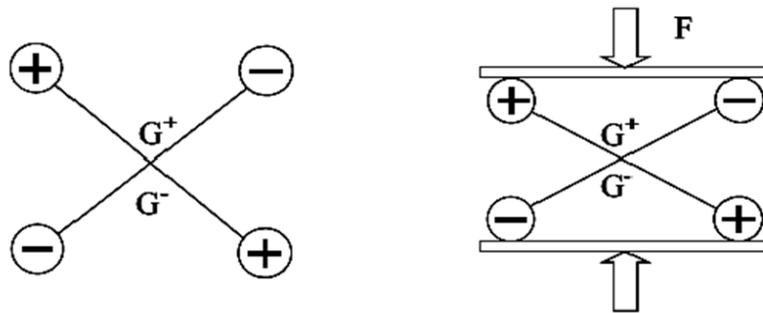


Figure I.4: Cristal possédant un centre de symétrie

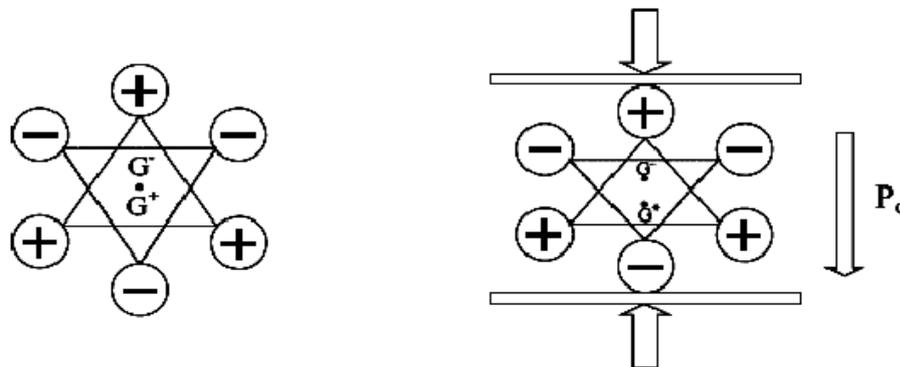


Figure I.5: Cristal ne possédant pas de centre de symétrie, le Barycentre des

charges se déplace, créant une Polarisation P ^[3].

Sur les **32** classes cristallines, **21** présentent ces caractéristiques (non Centro-symétrique) et **20** classes cristallines sont piézoélectriques, parmi ces **20** classes, **10** présentent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ extérieur, elles sont dites pyroélectrique est polaires en raison de la variation de la polarisation spontanée avec la température ^[1] (**figure I.6**).

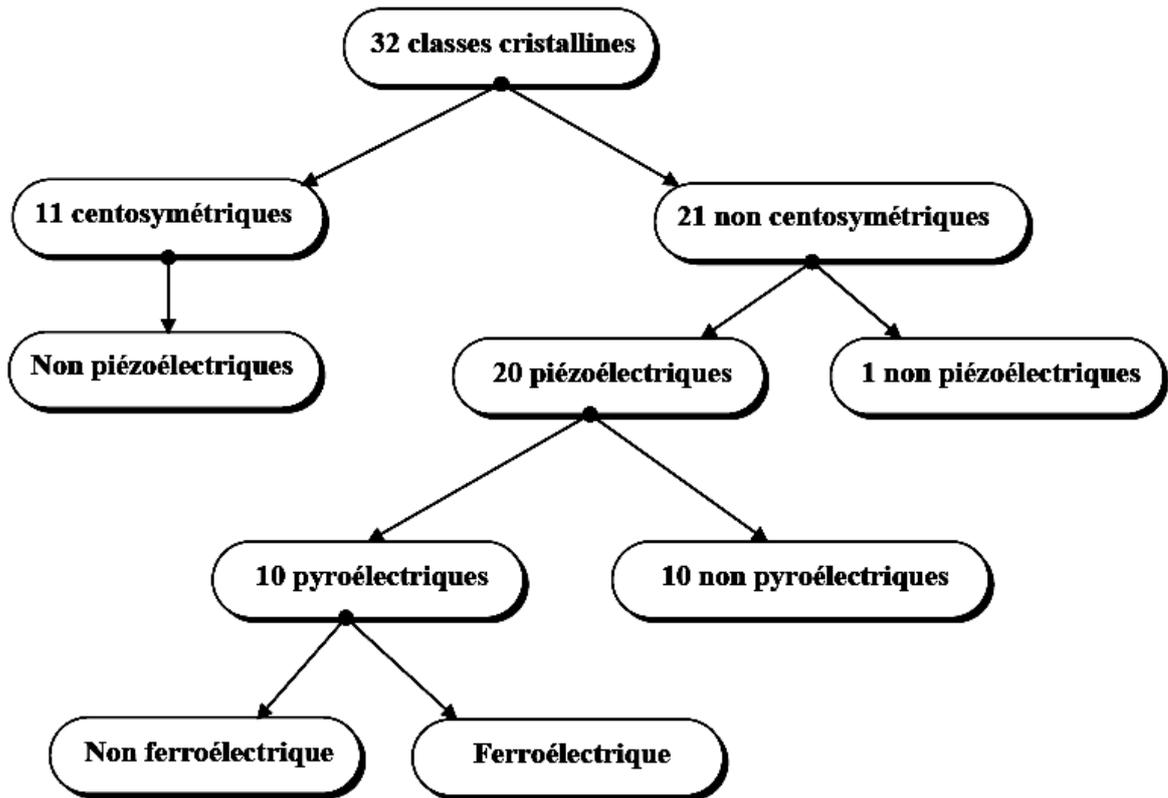


Figure I.6: Classement des classes cristallines selon leurs propriétés ^[4].

I.2.6. Les matériaux pyroélectriques:

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

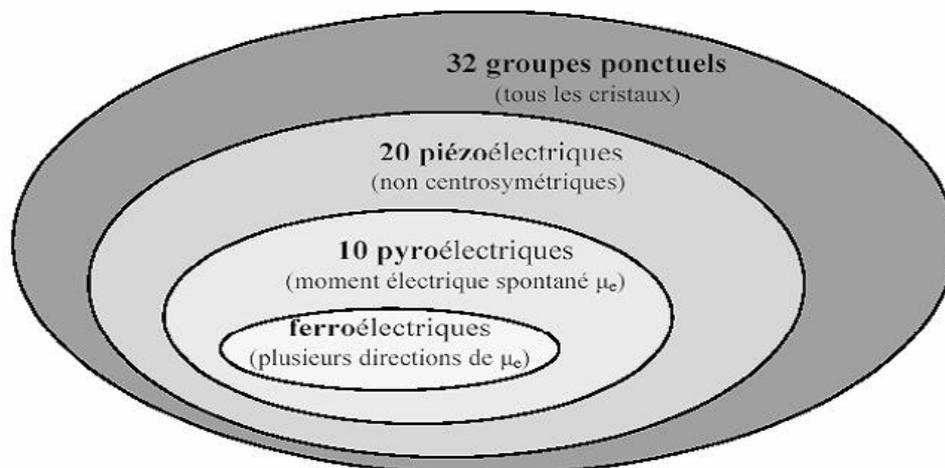


Figure I.7: Classe des matériaux cristallins.

I.2.7. La ferroélectricité:

La ferroélectricité forme un sous-groupe de la pyroélectricité comme est montré dans la **figure I.7**, la direction de polarisation d'un cristal ferroélectrique varie en fonction du champ électrique, elle peut être simplement réorientée voir même s'inverser si le champ est suffisamment intense ^[6]. La plupart des matériaux ferroélectriques sont fabriqués sous forme de céramique poly-cristalline ou sous forme des couches minces mais il est possible d'obtenir ces matériaux sous forme de monocristaux par des techniques plus coûteuse ^[7]. Les céramiques poly-cristallines sont composées par des grains et joints des grains, un grain est composé par des domaines, chaque domaine peut avoir des dipôles orientés dans la même direction, chaque domaine présente donc une polarisation spontanée, deux domaines adjacents possèdent des directions de polarisation différentes définies par la symétrie cristalline et sont séparés par une frontière appelée mur de domaine. Sous sollicitation électrique ou mécanique, les murs de domaines se déplacent et leur mouvement est responsable de certaines pertes dans la céramique ^[8].

Les polarisations spontanées des différents domaines sont orientées au hasard après le frittage et le matériau n'a macroscopiquement aucun moment dipolaire électrique. Pour que le matériau possède un moment dipolaire rémanent, il faut orienter ces domaines dans une direction donnée, on doit donc soumettre le matériau ferroélectrique à un champ électrique intense qui aligne préférentiellement dans la direction de polarisation des domaines. Les murs de domaines vont alors se déplacer, certains domaines vont croître en volume et d'autres disparaître avec l'augmentation du champ. Les dipôles se réorientent plus ou moins facilement suivant leur configuration initiale. La structure cristalline fait que l'angle entre la polarisation microscopique de chaque domaine ne peut prendre que quatre valeurs: **180°**, **71°**, **90°** et **109°** ^[4]. Les domaines à **180°** basculent complètement car le réseau ne subit pas une déformation structurale, en revanche, les domaines à **71°**, **109°** et **90°** induisent des déformations importantes du réseau cristallin qui se traduisent par une réorientation partielle de ces domaines (**figure I.8**) ^[5].

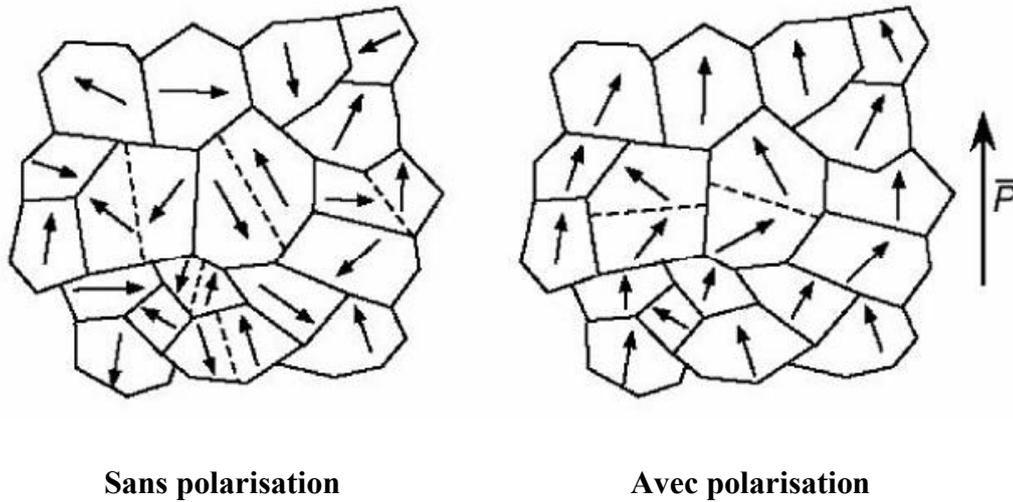


Figure I.8: Évolution des orientations des domaines ferroélectrique sous l’effet d’un champ électrique ^[4].

I.3. Les caractéristiques des matériaux ferroélectriques

I.3.1. Cycle d'hystérésis:

Dans un matériau ferroélectrique, l'évolution de la polarisation en fonction du champ n'est pas linéaire, mais apparaît sous forme d'un cycle d'hystérésis qui se représente par une courbe $P=f(E)$ (**figure I.9**). Où $P(C/m^2)$ représente la polarisation moyenne de l'ensemble des domaines et $E (V/m)$ est le champ extérieur appliqué au matériau ferroélectrique. La polarisation rémanente P_r est la valeur de la polarisation à champ nul, la valeur du champ à polarisation nulle est le champ coercitif noté E_c , la polarisation P_s est la polarisation de saturation du matériau lorsque tous les dipôles sont alignés ^[9].

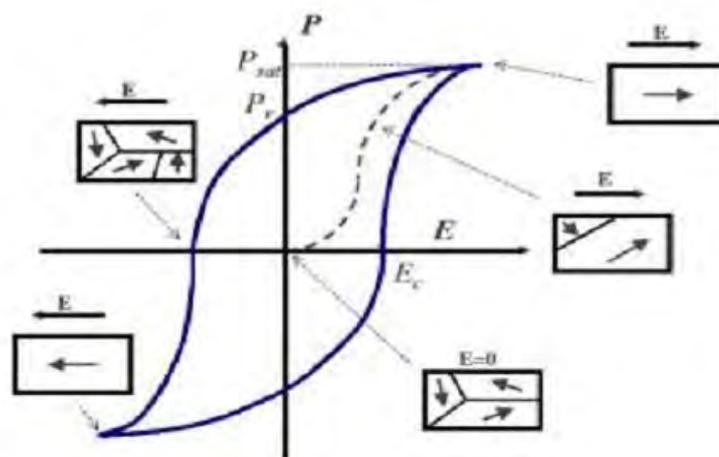


Figure I.9: cycle d’hystérésis caractéristique d’un matériau ferroélectrique.

I.3.2. Température de Curie et transition de phase:

Quand le matériau ferroélectrique est chauffé il existe une température nommée température de Curie notée T_C , le matériau passe alors de l'état ferroélectrique à l'état para-électrique, au-dessus de cette température le matériau piézoélectrique se trouve dans un état para-électrique non polaire, le passage polaire- non polaire correspondant à une transition de phase (un changement dans la structure cristalline par la modification des paramètres de la maille). La symétrie cristalline de la phase non polaire ou para-électrique est toujours plus élevée que celle de la phase polaire. Le cycle d'hystérésis est aussi fortement modifié par l'action de température, plus on se rapproche de la phase para-électrique plus la polarisation spontanée est petite ^[1]. La Figure I.10 montre l'évolution de cycle d'hystérésis de céramique massive ferroélectrique avec la température.

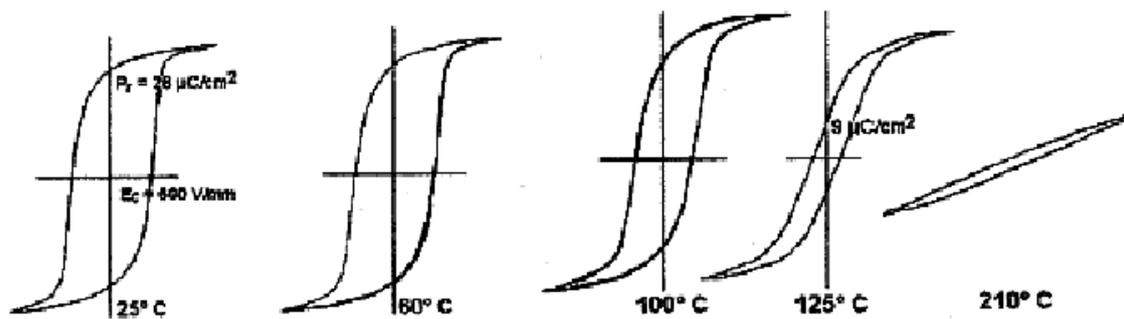


Figure I.10: Le cycle d'hystérésis à différents températures ^[7].

I.3.3. Domaine ferroélectriques:

Les ferroélectriques sont des matériaux cristallins ou poly cristallin pour lesquels chaque maille du réseau est le siège d'un moment dipolaire permanent. Ces matériaux contiennent des zones, appelées domaines, spécifiques d'une valeur et d'une orientation bien définie du moment dipolaire permanent (Figure I.11). La forme et le nombre de ces domaines dépend des conditions de croissance des grains ainsi que des contraintes extérieures, mécaniques et électriques. Matthias ^[10] a montré que la taille des domaines ferroélectriques dans BaTiO_3 dépend fortement du champ électrique appliqué.

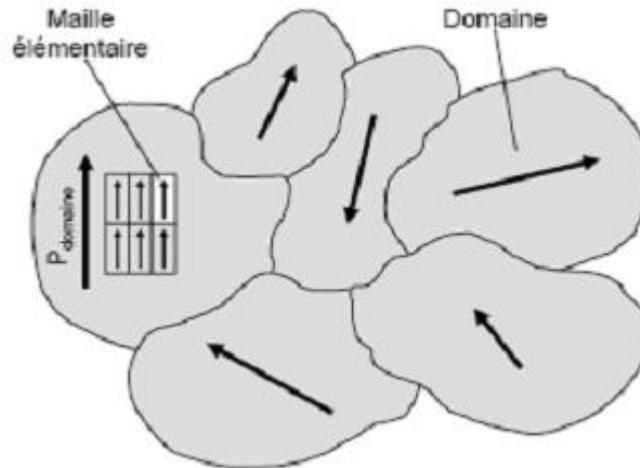


Figure I.11: Illustration de la notion de domaine ferroélectrique.

I.4. La structure pérovskite:

Les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d'un minéral naturel: le titanate de calcium (CaTiO_3) identifié par le minéralogiste russe **L. A. Perovski**. La phase pérovskite est l'une des phases ternaires les plus répandues et les plus étudiées dans le domaine de la ferroélectricité. Par extension, on désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . La maille prototype contient une seule molécule ABO_3 avec:

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

La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple dans le groupe de symétrie $m\bar{3}m$ où:

- les atomes **A** occupent les sommets des cubes,
- les atomes **B** occupent les centres des cubes,

- les atomes d'oxygène **O** occupent les centres de faces,

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes **A** occupent le centre du cube, les atomes **B** les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube (**Figure I.12**)

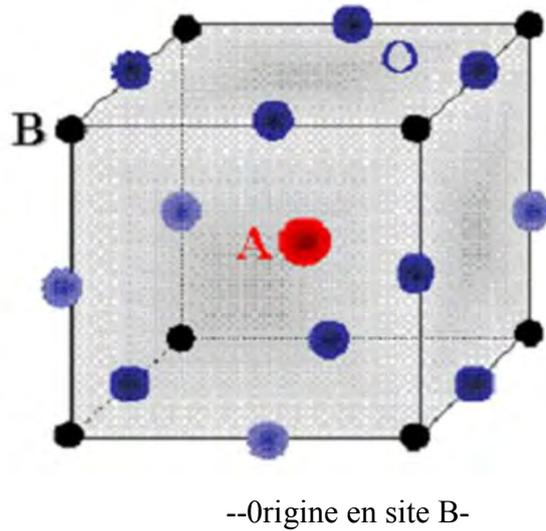


Figure I.12: Une des représentations de la structure Pérovskite ^[1].

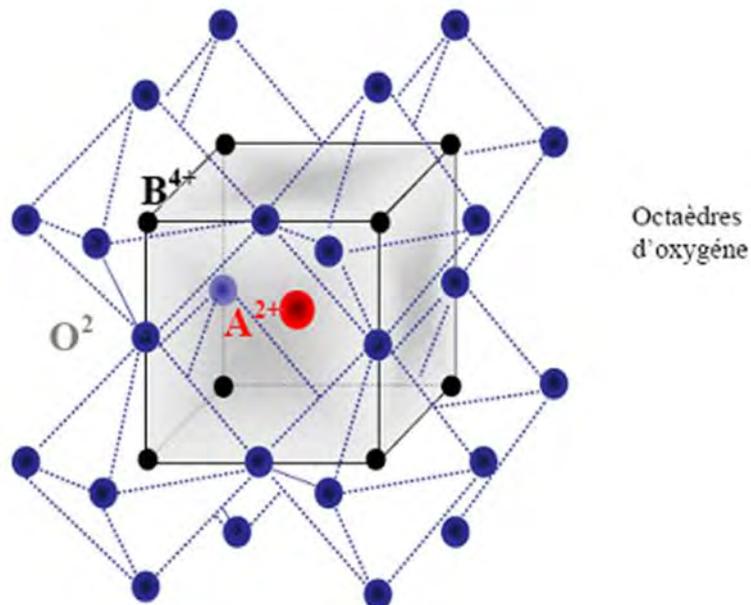


Figure I.13: Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 ^[1].

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

- Les pérovskites simples dont les sites **A** et **B** sont occupés respectivement par un seul type de cation (BaTiO_3 , KNbO_3 , NaTaO_3 , PbTiO_3 , CaTiO_3 , ...)
- Les pérovskites complexes dont l'un/ ou les deux sites A ou B est /ou sont occupés par différents types de cations ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$, ...)

Dans la symétrie **Pm3m** les pérovskites sont non polaires. Les structures polaires correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique (dans certains cas la maille peut être distordue mais non polaire ex.: CaSnO_3).

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 schématisées sur **la figure I.14**:

- les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique.
- les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique.
- les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique.

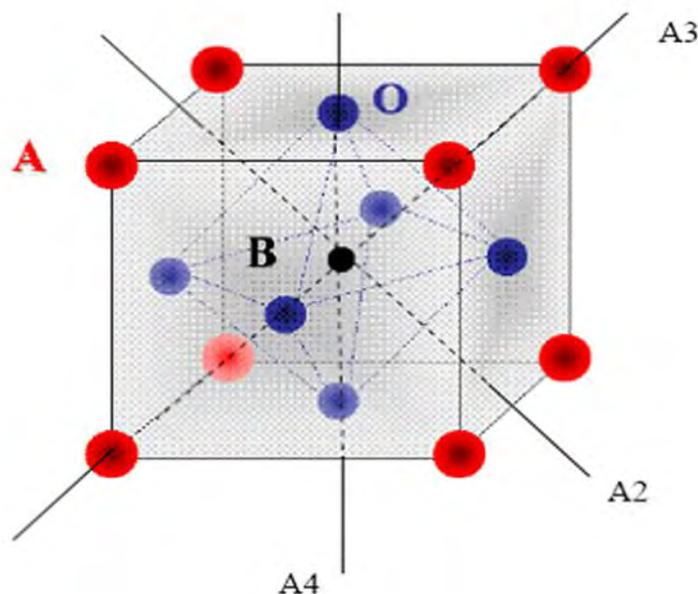


Figure I.14: Directions de déformation privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes ^[1].

Les déplacements des ions **B** selon ces directions sont principalement liés à la taille relative des différents ions ainsi qu'au type de la liaison **B-O** dans l'octaèdre formé par les anions d'oxygène. Par exemple, en prenant comme ion **A** le baryum et comme l'ion **B** le titane ; le titanate de baryum (**BaTiO₃**) dont la structure est tétragonale à température ambiante, parce que l'ion **Ti⁴⁺** est assez petit pour pouvoir bouger à l'intérieure de l'octaèdre est prend une position décalée par rapport au centre. A l'opposé, **BaSnO₃** est cubique et para-électrique parce que l'ion **Sn⁴⁺** plus gros est décalé au centre de l'octaèdre, il peut, cependant, y avoir des pivotements d'octaèdres avec des symétries non cubiques mais para-électriques comme c'est le cas dans le **CaTiO₃**, **CaSnO₃** etc... ^[11].

I.5. Propriétés piézo-électriques, diélectriques et mécaniques :

La piézoélectricité est un phénomène de couplage entre l'énergie élastique et l'énergie diélectrique dans certains cristaux ou solides anisotropes. Les équations piézo-électriques découlent de considérations thermodynamique qui montrent qu'une variable mécanique (déformation **S** ou contrainte **T**) est reliée à une variable électrique (induction **D** ou champ **E**) On peut les expliciter par 8 équations (**I.1-I.8**) reliant les propriétés mécaniques électriques et piézo-électriques définis dans le **tableau I.2**.

Grandeurs électriques

$$\mathbf{D} = \boldsymbol{\varepsilon}^T \cdot \mathbf{E} + \mathbf{d} \cdot \mathbf{T} \dots \dots \dots (\text{I.1})$$

$$\mathbf{E} = \boldsymbol{\beta}^T \cdot \mathbf{D} - \mathbf{g} \cdot \mathbf{T} \dots \dots \dots (\text{I.3})$$

$$\mathbf{D} = \boldsymbol{\varepsilon}^S \cdot \mathbf{E} + \mathbf{e} \cdot \mathbf{S} \dots \dots \dots (\text{I.5})$$

$$\mathbf{E} = \boldsymbol{\beta}^S \cdot \mathbf{D} - \mathbf{h} \cdot \mathbf{S} \dots \dots \dots (\text{I.7})$$

Grandeurs mécaniques

$$\mathbf{S} = \mathbf{s}^E \cdot \mathbf{T} + \mathbf{d}_t \cdot \mathbf{E} \dots \dots \dots (\text{I.2})$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{s}^D \cdot \mathbf{T} + \mathbf{g}_t \cdot \mathbf{D} \dots \dots \dots (\text{I.4})$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{C}^E \cdot \mathbf{S} - \mathbf{e}_t \cdot \mathbf{E} \dots \dots \dots (\text{I.6})$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{C}^D \cdot \mathbf{S} - \mathbf{h}_t \cdot \mathbf{D} \dots \dots \dots (\text{I.8})$$

Dans ces équations, l'indice (t) indique la transposée et (x) indique que la grandeur considérée est mesurée ou calculée à x constante ou nul. La nomenclature de toutes ces caractéristiques est donnée dans le **tableau I.2**.

Diverses constantes piézo-électriques, diélectriques et élastiques peuvent être déterminées comme par exemple le coefficient de couplage k_p ou le facteur de qualité mécanique Q . Dans le cas tridimensionnel, un coefficient de couplage (k_{ij}) est associé à chaque coefficient (d_{ij}) en intégrant la forme de l'éprouvette et mode de vibration de celle-ci.

Tableau I.2: les propriétés mécaniques électriques et piézo-électriques.

Abréviations	Définitions	Type d'énergie
T	Contrainte mécanique (Pa).	MECANIQUE
S	Déformation relative (mm).	
S	Complaisance ou susceptibilité élastique (m^2/N).	
C	Raideur ou constante élastique (N/m^2).	
D	Déplacement électrique ou induction (C/m^2).	ELECTRIQUE
E	Champ électrique.	
ϵ_r	Permittivité électrique (F/m).	
β	Constante d'imperméabilité diélectrique (m/F).	
D	Constante piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la charge et la contrainte à champ constant ou nul. (C/N ou m/V).	Piézoélectricité
E	Coefficient piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la charge et la déformation à champ constant ou nul. (C/m^2 ou $N/V.m$).	
g	Coefficient piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la contrainte et le champ résultant à induction constante ou nulle ($V.m/N$ ou m^2/C).	
H	Coefficient piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la déformation et le champ résultant à induction constante ou nulle (V/m ou N/C).	

I.6. Le PZT ou Zirconate Titanate de Plomb:

I.6.1. Introduction historique :

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 **Pb** ($Zr_x Ti_{1-x}$)O₃ appelée **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 Manzello**. Aujourd'hui les **PZT** entrent dans la fabrication de nombreux transducteurs ferroélectriques. Ils ont remplacé dans de nombreux cas les céramiques de titanate de baryum **BaTiO3** ^[1].

I.6.2. La structure microscopique :

La plupart des matériaux ferroélectriques de type **PZT** sont élaborés et utilisés industriellement sous forme de céramique massive ou des couches minces mais il est possible de les obtenir sous forme des monocristaux.

La structure microscopique de **PZT** que ce soit une céramique massive ou une couche mince comme apparaît sous le **MEB** (microscope électronique à balayage), elle est composé par un grand nombre de grains soudés entre eux par des joint de grains, le volume de ces grains dépend de la méthode de préparation en particulier le traitement thermique (le frittage) ^[2]. **La figure I.15** présente la structure microscopique d'une céramique massive de **PZT** frittée à différentes températures, la taille des grains sont développés avec l'augmentation de la température de frittage est atteint une valeur de **8.1µm** et la densité relative de cette céramique est atteint un taux de **98 %** de la densité théorique à une température de frittage de **1200 °C** ^[12].

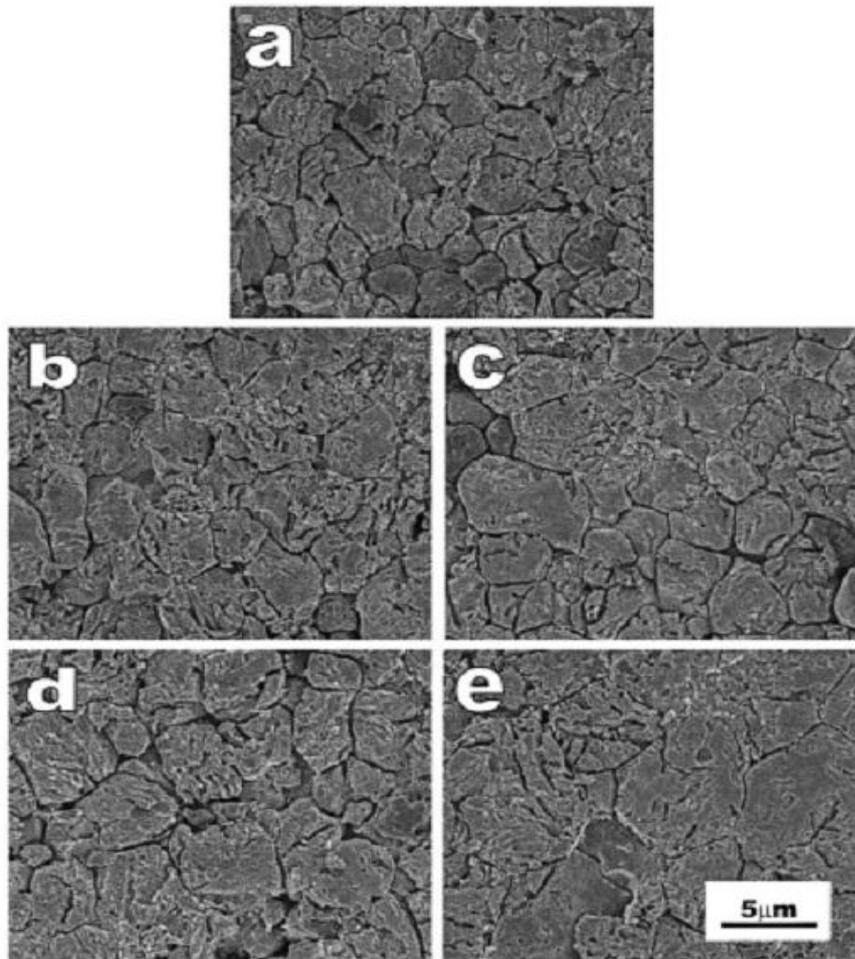


Figure I.15: Profils de MEB pour la céramique agglomérée de PZT à : 1000 °C, b:1050°C, c:1100 °C, d: 1150° C et e: 1200°C pendant 1heure de frittage ^[12].

I.6.3. Diagramme des phases de la solution solide PZT:

On peut considérer que la solution solide de **PZT** est un mélange binaire de **PbTiO₃** matériau ferroélectrique et **PbZrO₃** matériau non ferroélectrique. Le mélange de ces compositions miscibles en toutes proportions, forme une solution solide de **PZT**. La figure I.16 montre le diagramme binaire de phase du **PbTiO₃** et **PbZrO₃** proposé par **Jaffe** en fonction de pourcentage et de la température ^[6]. La maille pérovskite peut être varié suivant la température et le rapport **Zr/Ti**. Au-dessus de la température de **Curie**, c'est dans la phase cubique que le PZT cristallise quelque soit la composition, la ligne de température de Curie (**T_c**) représente la frontière entre la phase para-électrique cubique de groupe ponctuelle **m3m** et la phase ferroélectrique où le **PZT** possède un moment dipolaire permanent. Ces distorsions dans la

structure sont schématisées sur la **figure I.17**. Nous pouvons classer cette phase en fonction du taux de zirconium noté x dans la formule générale : $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$.

- ❖ Pour $x > 0.55$, nous sommes dans le domaine riche en zirconium et la phase de cristallisation présente une structure rhomboédrique de groupe ponctuel **R3m**.
- ❖ Pour $x < 0.45$, nous sommes dans le domaine riche en titane et cette fois la phase de cristallisation présente une structure quadratique de groupe ponctuel **P4mm**.
- ❖ Pour une valeur de x entre **0.45** et **0.55** nous avons un mélange des deux structures (quadratique / rhomboédrique) qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques, cette phase se nommée la frontière morphotropique de phase (**FMP**), dans cet intervalle les propriétés piézoélectriques du **PZT** sont les meilleures, et cette frontière dépend du procédé d'élaboration ^[5].

Dans la région où Zr/Ti est compris entre **100/0** et **94/6**; la solution solide adopte une symétrie orthorhombique, cette phase ne présente pas l'effet piézoélectrique.

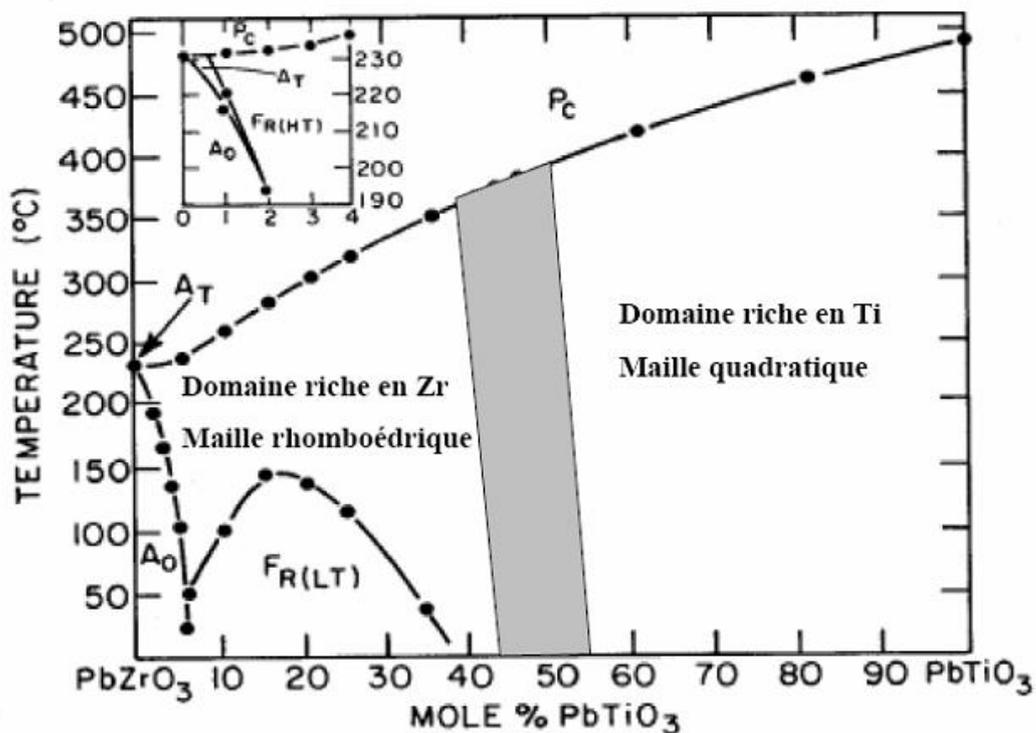


Figure I.16: Diagramme de phase du $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, la région grise est la phase morphotropique ^[5].

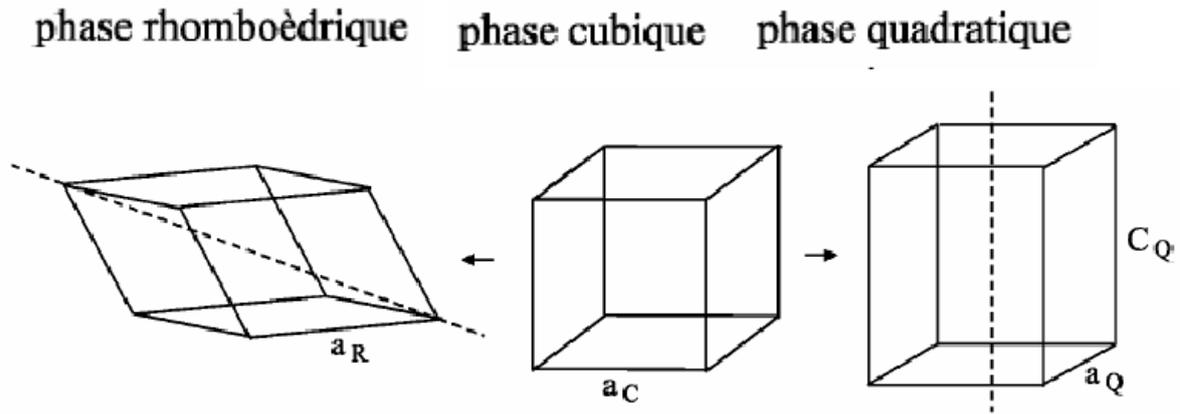


Figure I.17: Les déformations possibles de la structure PZT ^[5].

I.6.4. Les paramètres de la maille pérovskite de PZT :

A température ambiante la frontière morphotropique de phase (FMP) se situe au voisinage du rapport $Zr/Ti = 52/48$, la FMP correspond à un mélange bi-phasique quadratique/rhomboédrique pour des taux de zirconium compris entre 45 et 55 %, ce pourcentage dépend du procédé d'élaboration de céramique. La **figure I.18** montre que les paramètres de la maille change brutalement pour les compositions proches de la FMP ^[4].

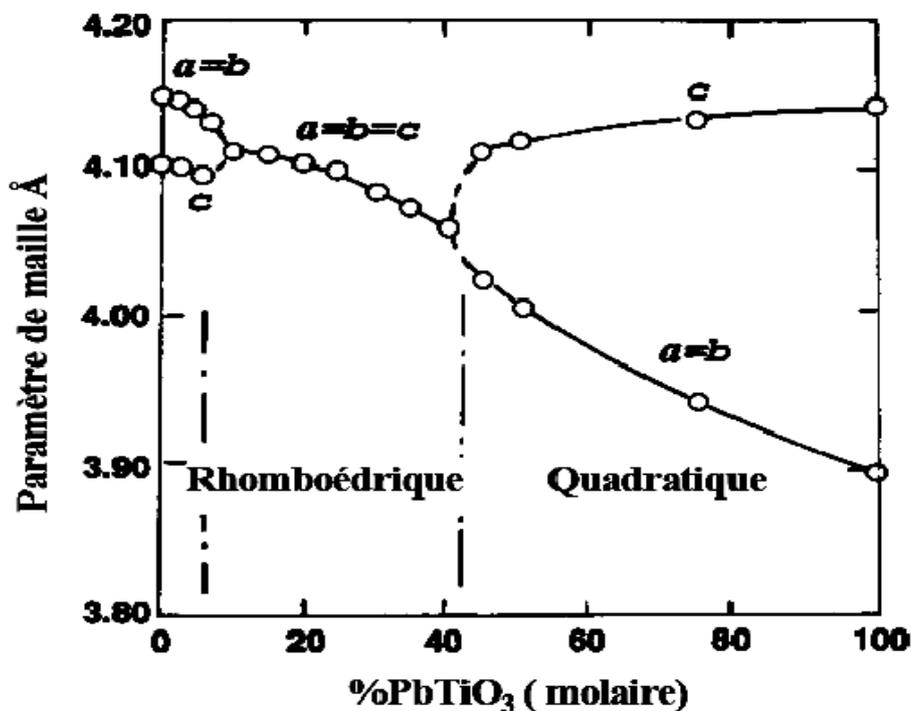


Figure I.18: Évolution des paramètres de la maille en fonction du rapport Zr/Ti ^[4].

Des études récentes (1999) ont été faites pour l'étude de la variation des paramètres en fonction de x dans la composition $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$. Soares [13] et son groupe ont étudiés la manière de variation des paramètres avec le taux de titane où ils ont préparés des échantillons de PZT de composition $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ avec ($x= 0.36$ à $x=0.57$) à une température de frittage $1250\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2h. La figure I.19 représente les paramètres de la maille tétragonale (quadratique) a_T et c_T , et le paramètre de la maille rhomboédrique a_R en fonction de concentration de Ti. Dans l'intervalle $0.451 < x > 0.488$ (dénote Δx), les deux phases sont présentes.

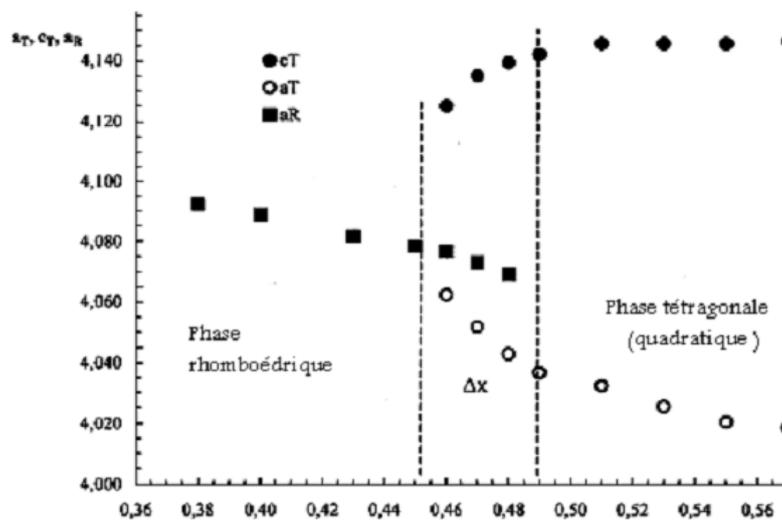


Figure I.19: Evolution des paramètres de maille des phases cristallines en fonction de la composition du PZT (a_T , c_T et a_R) [13].

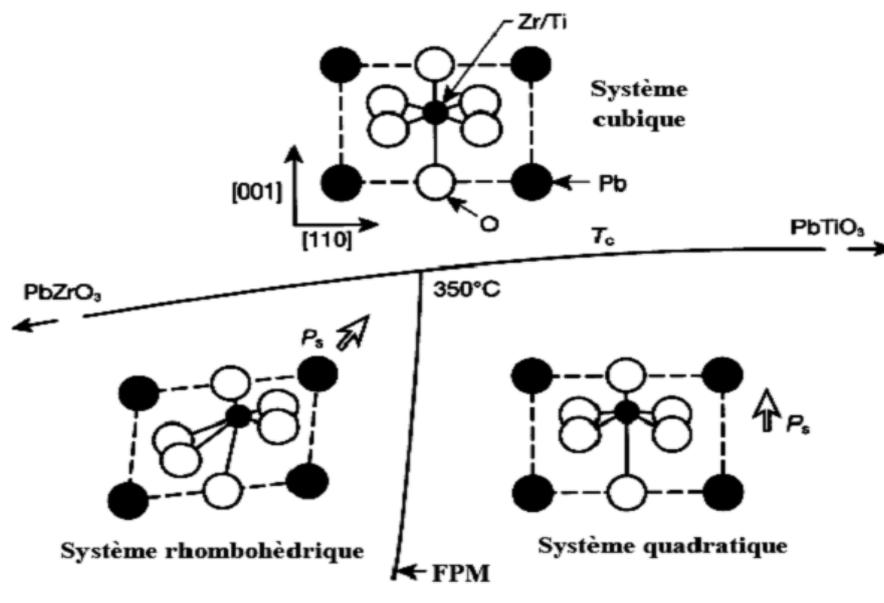


Figure I.20: Structure et direction de polarisation en fonction de la température [4].

I.6.5. Le cycle d'hystérésis de céramique massive de PZT:

Les mesures expérimentales pour étudier la variation de polarisation en fonction de champ électrique appliqué d'un échantillon de céramique massive **PZT** est représentée par une boucle d'hystérésis. Les valeurs de P_r , E_c et P_s varient suivants les conjonctures, les conditions de préparation des échantillons (les méthodes de préparation, les défauts qui sont créés par la méthode de préparation comme les pores, les impuretés), le pourcentage **Zr/Ti** et les conditions de polarisation (la température, la tension appliquée et la fréquence, etc...), **la figure I.21** montre un exemple d'une céramique massive de **PZT** pour différents pourcentages **Zr/Ti** ^[14].

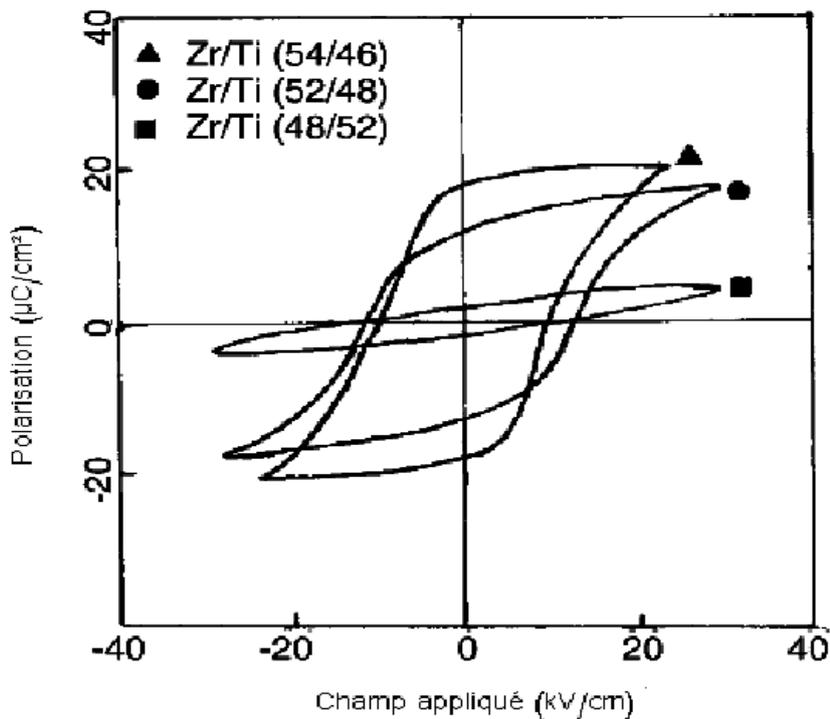


Figure I.21: Le cycle d'hystérésis de céramique massive **PZT** en fonction de rapport **Zr/Ti**

(à la température **25 °C** avec un champ de **35 kV/cm**) ^[14].

La **Figure I.21** montre que la polarisation rémanente augmente avec l'augmentation du pourcentage de **Zr** et le champ coercitif E_c diminue. Pour un pourcentage de **Zr/Ti** égale à **52/48** (la phase morphotropique), la polarisation rémanente atteint une valeur de **0.11 C/m²**, la polarisation de saturation égale à **0.17 C/m²** et le champ coercitif est **9kV/cm**.

Références bibliographiques

- [1]-**Abdelhedi Aydi**, *Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$ ($M = \text{Ba, Ca}$), thèse doctorat, université de Limoges-France, (2005).*
- [2]- **B. NOHEDA, D. E. COX, G. SHIRAN and al**, *appl. Phys. Lett*, vol.74, (1999), 2059-2061.
- [3]-**Frédéric Giraud**, *Modélisation causale et commande d'un actionneur piézo-électrique à onde progressive*, thèse doctorat, (2002).
- [4]- **Eric Boucher**, *Elaboration et caractérisation de céramique PZT BI-Substituée et Modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique. Thèse doctorat, université de Lyon (2002).*
- [5]-**Benoit Guifard**, *Elaboration et caractérisation de céramique ferroélectrique de type PZT Flouré*, Thèse doctorat, (1999).
- [6]-**R. Bounouia**, *thèse de magister, Université Mentouri, Constantine (2006).*
- [7]-**Gaël Sebald**, *Nouveaux monocristaux à fort conversion piézoélectrique, croissance modélisation et caractérisation*, Thèse doctorat, (2004).
- [8]-**William Summer Oates**, *Fracture of ferroelectric materials, Thesis presented to the academic faculty, Georgia institute of technology, (2004).*
- [9]-**Abed Imadjid Benayad**, *Matériaux, monocristallins à forte activité piézoélectrique, élaboration, caractérisation et application*, Thèse doctorat, (2005).
- [10]-**B. Matthias and A. Von Hippel**, *Domain structure and dielectric response of barium*, (2003).
- [11]- **K. M. RALLS, COURTNEY and J. WULFF**, *Introduction to materials science and engineering*, New York, (1976).
- [12]-**L.B. Kong and J. Ma**, *PZT ceramics formed directly from oxides via reactive sintering. Materials Letters 51, (2001), 95–100.*

[13]-**M.R. Soares, A.M.R. Senos and P.Q. Mantas**, *Phase coexistence region and dielectric properties of PZT ceramics, Journal of the European Ceramic Society, (1999), 321-334.*

[14]-**B. Sahoo, V. A. Jaleel and P.k. Panda**, *Development of PZT powders by wet chemical method and fabrication of multilayered stacks/actuators, Materials Science and Engineering B126, (2006), 80-85.*

CHAPITRE II

Les méthodes d'élaboration de PZT

II.1. INTRODUCTION:

Le terme céramique ne recouvre pas un type de composition chimique mais un matériau généralement poly-cristallin et très bien densifié obtenu suivant une méthode d'élaboration particulière, il est souvent synonyme dans le public d'objets usuels: carrelages, sanitaires, vaisselle etc..., dans le cas des céramiques techniques notamment pour l'électronique, il y a plusieurs méthodes pour l'élaboration de ces matériaux.

II.2. Elaboration des céramiques:

Dans ce chapitre on présente les différents procédés expérimentaux utilisés pour l'élaboration des céramiques piézoélectriques **PZT**.

Nombreuses étapes qui peuvent se regrouper en organigramme général de fabrication d'une telle céramique décrite dans la **figure II.1** ^[1].

L'élaboration de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes principales dans le procédé de fabrication des céramiques, en effet, les caractéristiques de la céramique dépendent d'une part de la pureté, de l'homogénéité et de la distribution granulométrique de la poudre et d'autre part de la température et du temps de frittage ^[1].

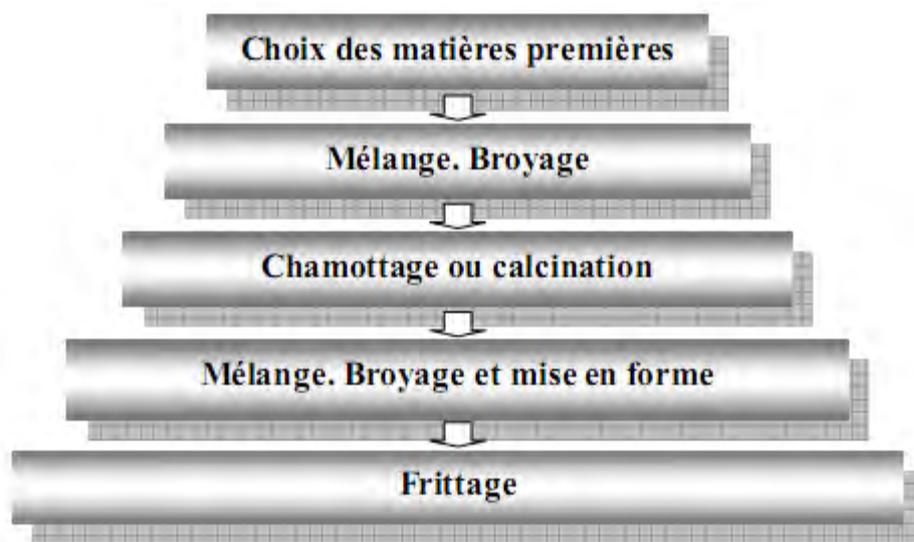


Figure II.1: Les différentes étapes pour la fabrication des céramiques PZT.

II.3. Les méthodes d'élaboration des poudres PZT:

La solution solide de zirconate titanate de plomb **Pb (Zr_x Ti_{1-x})** a été synthétisée pour la première fois en 1954 par **Jaffe**^[2]. La préparation de poudre c'est une étape importante pour la mise en œuvre d'une céramique massive. Il existe différentes techniques d'élaboration de poudre qui peut être séparées en deux catégories selon le mode de synthèse:

- 1 - Synthèse par voie liquide.
- 2 - Synthèse par voie solide.

II.3.A. La synthèse par voie liquide (chimique) :

La synthèse par voie liquide permet d'obtenir des poudres à répartition chimique homogène, il est défini par transformation d'une solution organométallique à un matériau solide. Les trois techniques principales de cette synthèse sont: le procédé de sol gel, le procédé de co-précipitation et la synthèse hydrothermale^[2].

a. Le procédé sol-gel:

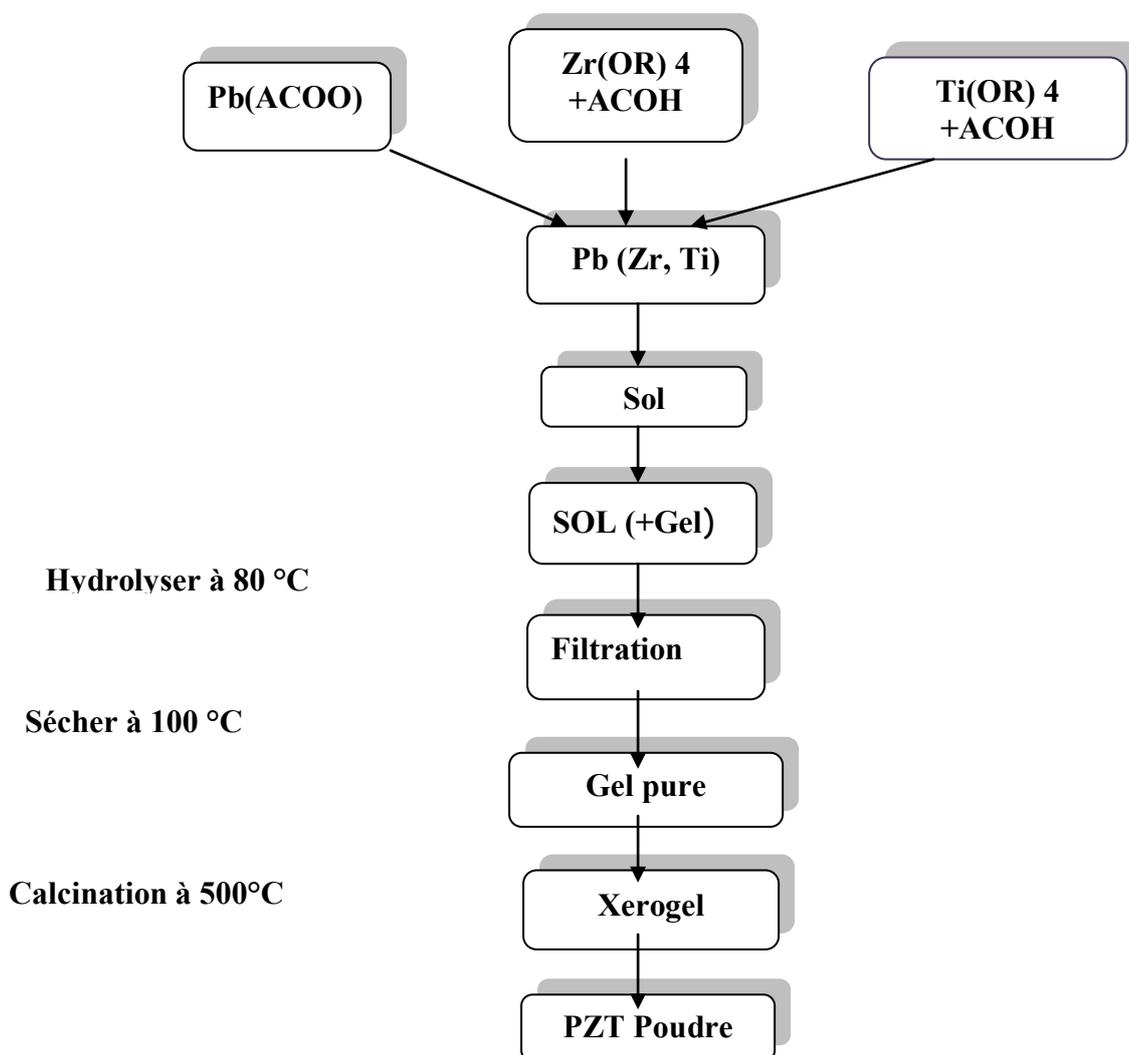
Le terme sol-gel est utilisé pour qualifier l'élaboration des matériaux à partir d'une solution organométallique, la solution de début ou sol évolue suivant divers mécanismes vers un gel qui lui-même, après le traitement thermique, il donne le matériau final. Cette méthode est utilisée pour élaborer plusieurs types des céramiques et plus utilisée ces dernières années pour élaborer des couches minces à base de **PZT**^[3].

❖ Les matières premières et leur préparation:

Les matières premières utilisés dans cette méthode sont généralement des alkoxydes organométalliques de formule général **M(OR)_n** où **M** est le métal et **R** le groupe alkyle. Pour le **PZT**, la solution est formée à partir d'alkoxydes contenant les éléments métalliques **Zr** et **Ti** et l'acétate de plomb. Généralement la plus part des chercheurs utilisent les matières premières suivantes: n-propoxide de zirconium **Zr(OC₃H₇)₄**, isopropoxide de titanum **Ti(OC₃H₇)₄** et l'acétate trihydrate de plomb (**Pb(CH₃COO)₂. 3H₂O**)^[3].

Cette technique de chimie douce ou synthèse à basse température, les réactions de polymérisation inorganique en phase liquide contribuent à la formation de deux états: le sol et le gel, le sol peut être défini comme une dispersion stable des matériaux organométalliques précédents dans un solvant à **80 °C**, où les solvants les plus utilisés pour la préparation de **PZT**

sont des alcools (méthanol, propanol) de formule chimique générale ACOH ou acide-acétique (ACOOH)^[4]. L'hydrolyse partielle de ce sol en ce milieu acide et après 12 heures d'agitation crée un solide semi-rigide qui peut être colloïdal ou sol centré appelé gel. Cette polymérisation évite tous les phénomènes de ségrégation (mélange homogène), le gel est ensuite filtré et séché à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour former le xérogel, puis calciné à température relativement basse de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant quelques minutes pour obtenir l'oxyde désiré, où la température de séchage et la température de calcination ont une influence sur la formation de structure pérovskite. **Brunckova** et son groupe ont établi un organigramme général qui résume la méthode de sol-gel pour élaborer le PZT^[5], il est illustré dans l'organigramme suivant:



Organigramme: Préparation de poudre PZT par la méthode de Sol-gel^[5].

❖ Les inconvénients et les avantages de procédé sol-gel:

Le procédé sol-gel conduit à synthétiser des poudres de qualité chimique très pure, de géométrie homogène et de température de calcination relativement basse, par cette méthode on peut obtenir des **PZT** sous forme des couches minces ^[6, 7].

Les inconvénients présentés par cette synthèse sont:

- Impureté organique résiduelle.
- Elle est très sensible à l'humidité et à la lumière ^[6].
- Elle prend beaucoup de temps ^[8].
- Ce procédé est coûteux.

b. La synthèse par co-précipitation :

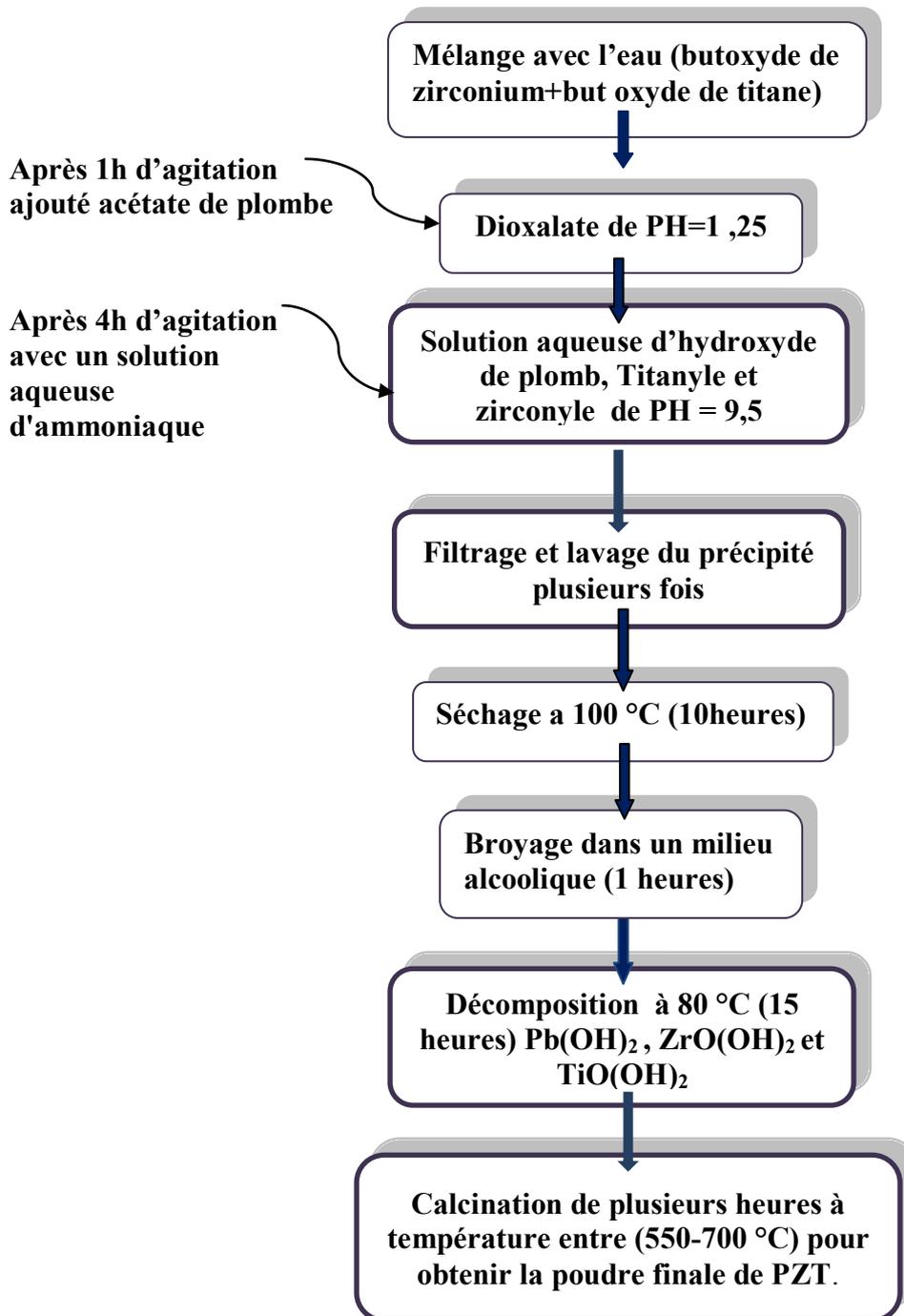
Ce procédé est une technique de synthèse par voie chimique la plus ancienne utilisée pour la préparation de la poudre de **PZT**, elle est consistée à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces, le précipité finale est un composé d'hydroxydes de formule général $MR(OH)_x$ ^[9].

❖ Les matières premières et leur préparation:

Pour la préparation de **PZT**, les matières premières utilisées pour obtenir les hydroxydes: **Pb(OH)₂**, **Zr(OH)₂** et **Ti(OH)₂** sont des butoxydes ou des chlorures. Dans la série des réactions de plusieurs agitations il faut contrôler la valeur de **pH** de la solution, **Eric Boucher** et **Benoit Guifard** sont préparés la poudre de **PZT** à partir des matières premières précédentes.

La préparation basée sur les étapes suivantes: les butoxydes de zirconium **Zr(OC₄H₉)** et butoxydes de titane **Ti(OC₄H₉)** sont mélangés avec l'eau, après agitation pendant 1 heure, une solution Plomb tétrahydraté ((**CH₃CO₂)₂Pb. 4H₂O**) est ajoutée qui réagit ensuite avec les oxalates de titane et les oxalates de Zirconium pour donner des dioxalates insolubles de formules chimiques **PbTiO(C₂O₄)²⁺ 4H₂O** et **PbZrO(C₂O₄)²⁺ 6H₂O**, la valeur de **pH** dans ce stade est environ **1.25**. Pour permettre la précipitation des espèces, une solution aqueuse d'ammoniaque est ajoutée au mélange, après 4 heures d'agitation le **pH** passe de **1,25** à **9,5** et on obtient un mélange d'hydroxydes de plomb, titanyle et zirconyle, la solution est filtrée, le précipité obtenu est lavé plusieurs fois par l'eau distillée pour éviter les ions d'ammonium **NH⁺₄**, en suite il est séché à **100 °C** dans un étuve pendant **10 heures** puis broyée dans l'alcool pendant 1 heure avant d'être décomposé à **80 °C** pendant **15 heures** et les composés obtenus sont : **Pb(OH)₂**, **ZrO(OH)₂** et **TiO(OH)₂**. Ces composés de l'hydroxyde calciné à des températures comprises

entre: **550-700 °C** pendant dix heures pour donner la poudre finale de **PZT** de structure pérovskite ^[10, 11]. Les étapes de cette méthode sont regroupées dans l'organigramme suivant :



Organigramme: Elaboration de poudre **PZT** par la méthode de-Co-précipitation.

❖ Les inconvénients et les avantages de la synthèse par co-précipitation:

La poudre préparée par la synthèse co-précipitation est de bonne qualité, elle a des particules très fines et la température de calcination très basse, mais cette méthode est plus coûteuse et la gamme de valeur du **pH** doit être extrêmement commandée afin de précipiter les constituants, il faut contrôler à chaque fois la valeur exacte de **pH** de la solution, en plus cette méthode est caractérisée par des réactions chimiques très compliquées ^[6, 9].

c. La synthèse hydrothermale:

❖ Les matières premières et leur préparation:

La méthode hydrothermale est utilisée depuis environ trente ans pour dépôt des matériaux divers. Les matières premières utilisées sont des oxydes, des alcoolates ou des hydroxydes, le principe de cette méthode est caractérisé par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse. Généralement, la Préparation de cette solution est basée sur le protocole suivant ^[12] :

1. mélange des précurseurs alcoolates de titane et de zirconium, puis hydrolysé.
2. addition d'une solution aqueuse de nitrate de plomb
3. ajustement de la basicité du milieu par ajout de **KOH**.
4. traitement hydrothermal : typiquement la réaction se produite par un chauffage de l'autoclave (qui contient le mélange) vers **350 °C** et la pression à l'intérieure augmente pour atteindre **15 MPa** ^[10].
5. filtration, lavage et séchage: après traitement de l'hydrothermale, la solution est filtrée puis lavée plusieurs fois par l'eau distillée ou l'acide acétique, puis séchée pour obtenir la poudre désirée.

❖ Les inconvénients et les avantages de la synthèse hydrothermale:

Cette méthode est plus utilisée pour le dépôt des matériaux ferroélectriques, elle fut développée en **1991** pour le dépôt de **PZT** sur titane. Elle présente quelques avantages : les matières premières utilisées relativement peu coûteuses, la poudre obtenue par cette méthode est très pure et elle permette à minimiser plusieurs étapes (la durée de synthèse par voie liquide) et la possibilité d'effectuer un dépôt sur un substrat non plan quel que soit sa géométrie ^[12].

Malheureusement dans cette méthode, certains précurseurs non solubles, ne peuvent pas être utilisés, ce qui limite le choix des compositions des poudres. De plus, le maintien de pression pour la réaction entre les précurseurs est difficile, c'est l'inconvénient majeur de ce procédé ^[14].

II.3.B. La synthèse par voie solide:

L'élaboration par voie solide est un procédé facile à mettre en œuvre et peu-couteux et le plus utilisé dans l'industrie, c'est la méthode la plus directe pour la préparation des solutions solides de **PZT**. Elles peuvent être présentées en deux méthodes:

- A. La voie solide par calcination.
- B. La voie solide par activation mécanique ou broyage sec (sans présence d'un liquide).

a. La voie solide par calcination :

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

a.1.Mélange et broyage :

Les matières premières sont des oxydes, des carbonates ou des titanates, mais en générale pour élaborer le **PZT**, les matières premières les plus utilisés sont des oxydes: **PbO**, **ZrO₂** et **TiO₂**. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée des grains de petite taille, le mélange et le broyage sont des étapes essentielles du cycle de fabrication, c'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs ^[1].

Les poudres (les oxydes) sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction. Le mélange des poudres s'effectue dans un milieu alcoolique (méthanol ou éthanol) dans un broyeur planétaire pendant plusieurs minutes **45 mn (Figure II.2)** et le mélange obtenue est séché dans une étuve à **80 °C** pendant plusieurs heures puis broyé dans un mortier d'agate ou céramique. La poudre est ensuite mise sous la forme d'une pastille de diamètre **13 mm** et d'épaisseur environ de **10 mm** à l'aide d'une pastilleuse et une presse. Cette pastille est alors déposée sur une plaque de platine dans une nacelle d'alumine et introduite dans un four électrique.



Figure II.2: broyeur planétaire et une presse.

a.2. Calcination ou chamotage:

Cette étape est un traitement thermique qui a pour but de transformer un mélange des poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis ^[1], alors pour ce but la calcination des poudres est réalisée de **850 °C** à **950 °C** pendant 2 heures, par des phénomènes de diffusion en phase solide, le mélange des poudres réagissent pour donner la structure pérovskite. Cette opération se fait dans un four programmable permettant d'ajuster les principaux paramètres de traitement: la vitesse de montée de la température (le pas), la durée du palier thermique et la rampe de refroidissement. Après la calcination le mélange est broyé dans un mortier d'agate ou céramique pour réduire la taille des agglomérats qui sont formés pendant la calcination ^[6].

Un certain nombre de problèmes liés à cette technique peuvent survenir, ils sont énumérés dans le **tableau II.1**.

Tableau II.1: Les problèmes causés par la calcination.

Problèmes possibles	Causes
Défauts d'homogénéité	Mélange mal préparé, particules de trop grande taille, mauvaise diffusion
Taille de grains trop élevée dans la chamotte	Apparition d'une phase liquide (température trop élevée), cristallisation des grains avec Grossissement
Nombreuses phases parasites (impuretés)	Défaut de précision des pesées, réaction incomplète (maintien en température trop bref ou température trop basse)
Mauvaise distribution des constituants	Mauvaise homogénéité du mélange, broyage inefficace
Impuretés extrinsèques	Pollution par le broyeur où la nacelle, four pollué par des oxydes volatils (Pb, Bi, Li) etc.) ou réaction avec l'humidité atmosphérique

a.3. Broyage de la chamotte:

Après le traitement thermique, le matériau alors appelé chamotte est broyé afin de réduire la taille des grains, d'homogénéiser la poudre et augmenter sa réactivité. La chamotte est d'abord pulvérisée à sec dans un mortier en agate (ou sa version automatisée avec une boule vibrante **Figure II.3**) puis broyée en milieu humide dans l'eau additionnée d'un peu de dispersant (citrate d'ammonium) stabilisant la suspension avec un broyeur planétaire: La chamotte est placée dans deux jarres contenant chacune 8 billes d'agate. Sous l'effet de la rotation des jarres, les billes sont mises en mouvement et broient la chamotte. La taille des particules diminue avec la durée de broyage pour atteindre une taille de l'ordre de $0.8 \mu\text{m}$ au bout d'une heure ^[1].



Figure II.3: Broyeur à boule vibrante

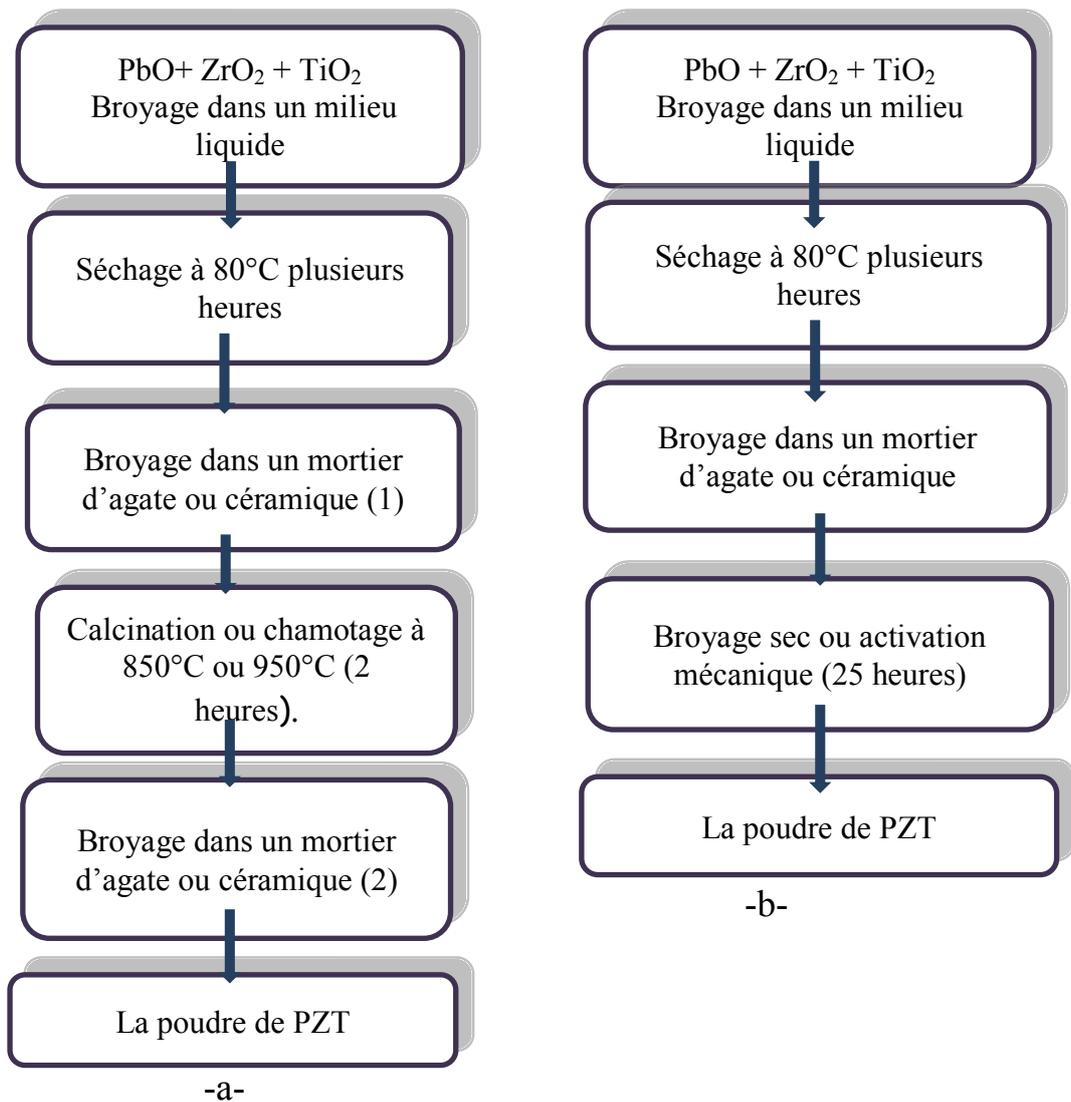
b. La voie solide par activation mécanique (broyage sec):

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

La technique d'activation mécanique ou broyage sec a été de grand succès pour la synthèse des poudres à base de plomb comme **PMN**, **PZN** et **PZT** : est une nouvelle technique qui est apparue récemment (depuis **1999**). Elle est formée de même étape que la synthèse par voie solide et utilise les mêmes matières premières, mais dans cette technique le mélange des poudres après séchage est soumis à un broyage sec de plusieurs heures (**> 25 heures**), dans un broyeur planétaire à des billes vibrantes, cette opération s'appelle activation mécanique d'après **Lee** ^[6] et **Kong** ^[7], ont montré que les deux avantages principaux de cette méthode sont: la première est la

transformation de mélange des poudres en matériau **PZT** de structure pérovskite que se fait directement sans passage par les phases intermédiaires : **PbTiO₃**, **PbZrO₃** et le deuxième avantage la réaction entre les oxydes est complète et la poudre obtenue à des particules très fine [6].

Les deux méthodes de la voie solide sont illustrées dans les deux organigrammes suivants:



Organigramme: Elaboration de **PZT** par voie solide: (a) par calcination et (b) par activation mécanique.

❖ Les inconvénients et les avantages de la voie solide:

La synthèse par voie solide est le procédé industriel le plus largement employé puisqu'il est très économique, plus directe et les moyens utilisés peu-couteux mais il présente quelques inconvénients ^[15]:

- La réaction est parfois incomplète et la poudre calcinée contient généralement des agglomérats.
- Le broyage sec de mélange peut engendrer des défauts de contamination.

II.4. Choix de la méthode:

Dans les paragraphes précédents nous avons présentés les différentes synthèses principales d'élaboration de la poudre de matériau **PZT**. La synthèse par voie solide avec calcination présente quelques inconvénients, dans ce travail on va utiliser cette méthode pour élaborer la poudre de **PZT**, parce que c'est une méthode directe, plus simple, les matières premières disponible au sein de notre laboratoire et les moyennes utilisés sont peu-couteux.

Il y a des études récentes montrée qu'il est possible de négliger l'étape de calcination dans l'élaboration de poudre de **PZT**, où il est possible de préparer des échantillons de **PZT** par le broyage dans un milieu liquide et après le séchage on passe directement à l'étape d'élaboration de **PZT** sous forme de céramique massive ^[16].

II.5. Elaboration de PZT sous forme de céramique massive:

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

1. La mise en forme
2. Le frittage

II.5.A. La mise en forme:

La poudre est comprimée dans une presse qui préfigurer la forme définitive de la pièce frittée, le produit issu de la compression est appelé (pièce à vert) ou (cru) la compression permet de mettre en contact les particules de poudre et d'augmenter les points de contact entre les grains sous l'action d'une pression, par glissement, écrasement des agglomérats et fragmentation des grains les plus dures, cette étape donne une tenue mécanique au produit avant frittage ^[2].

Pour réduire les frictions parois particules et pour faciliter le compactage, on utilise une solution aqueuse d'alcool polyvinylique (APV), appelée liant organique et ensuite on ajoute à la poudre 10% de masse (de la poudre) sont alors enrobés d'une fine couche plastique ce qui entraîne la formation d'agglomérats dits (mous) facilement déformables et qui peuvent glisser les uns sur les autres pendant le compactage^[11].

II.5.B. Le frittage:

a. 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^[2] il minimise l'énergie libre de surface d'un solide et fait intervenir plusieurs mécanismes de transfert de matière (figure II.4).

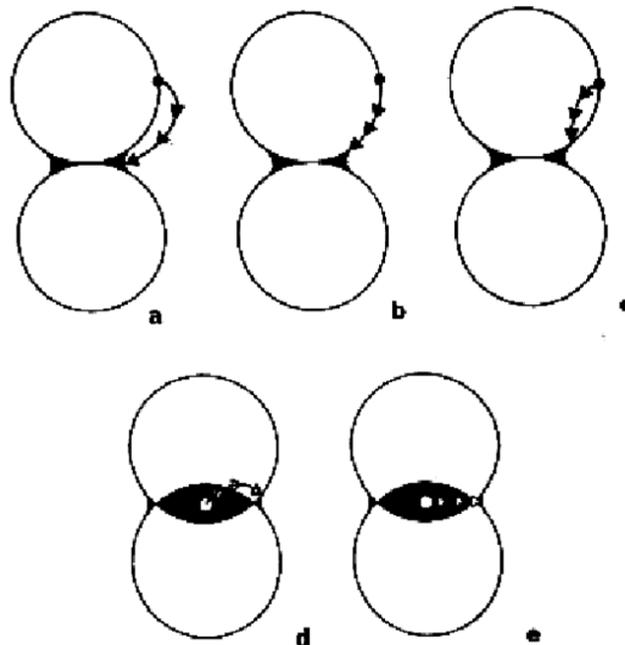


Figure II.4: Les mécanismes de transfert de matières^[5].

- a- Evaporation /condensation et dissolution /cristallisation
- b- Diffusion en surface
- c- Diffusion en volume à partir d'une surface convexe
- d- Diffusion en volume à partir du joint de grain
- e- Diffusion inter granulaire

Dans le frittage, on distingue trois étapes principales qui se produisent pendant la montée en température et le palier de frittage. A basse température, dans un premier temps il se produit un réarrangement des particules favorisées par des contraintes internes en présence d'une phase liquide qui se collent entre elles en développant des zones de raccordement, en suite il y a densification et élimination des porosités inter granulaires. En fin les grains grossissent et les porosités fermées sont progressivement éliminées. Dans les deux dernières phases du frittage, on constate une prédominance des phénomènes de diffusion en volume et au joint de grain ^[10].

b. 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 (PbZrO₃, PbTiO₃, PbO ou PZT) ^[6].

b.1. La température de frittage (cinétique et palier):

Le but principal dans ce travail est d'obtenir une céramique de **PZT** plus dense et approprié pour étudier les propriétés ferroélectriques et les propriétés piézoélectriques. Les études ont montré que il y a quelques facteurs qui déterminé la température convenable de frittage de **PZT**, telle que la méthode d'élaboration de poudre et les dopants utilisés.

❖ **Lee** et son groupe ont fritté les échantillons de **PZT** à **1150 °C** pendant **1h** avec une vitesse **5 °C /min** où la poudre de ces échantillons en **PZT** est préparé par voie solide.

❖ **Lee** et son groupe ^[6] ont fritté les échantillons de **PZT** à **1150 °C** pendant **1h** avec une vitesse **5°C /min** où la poudre de ces échantillons est préparé par la voie solide de broyage sec, la densité relative a atteint **96.8 %** pour la poudre qui est soumise à un broyage pendant **25h** mais la densité de poudre qui est broyée pendant **10h** a atteint **95.0 %** et la poudre qui n'a pas broyée et frittée à la température **1250 °C**, sa densité a atteint **79 %** .

❖ **Kong** ^[14] a démontré que c' est possible de préparer le **PZT** de structure pérovskite directement par l'étape de frittage sans passer par l'étape de calcination ou l'étape de broyage sec, le broyage des oxydes **PbO**, **TiO₂** et **ZrO₂** dans un milieu liquide pendant 4 heures et

après la mise en forme, il a fritté les pastilles à des températures différentes: **1050 °C**, **1100 °C**, **1150 °C** et **1200 °C** pendant **2h** et il a étudié le développement des structures microscopiques et la taille des grains avec l'augmentation de la température. L'échantillon qui est fritté à **1050 °C** sa densité est de **96 %** avec une taille de grain est **3.5 µm**, à **1100 °C** la densité augmente à **98 %** avec une taille de grain **4.6 µm**, à **1100 °C** jusqu'à **1150 °C** la densité reste constante mais la taille de grain augmente **5.1** à **5.9 µm**, après **1200 °C** la densité décroît à cause de l'évaporation de **PbO** à haute température et les échantillons qui sont fritté à **1100 °C** présentent des meilleurs résultats pour quelques mesures diélectriques par exemple $\epsilon_r = 1157$ à **1kHz**, polarisation rémanent **Pr = 27.3 µC/cm²** et **Ec = 21kV/cm**.

Nous signalons que la température de frittage qu'on va prendre on considération dans ce travail est **1100 °C** pendant **2h** pour avoir des échantillons de haute densité.

b.2. 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 ^[17], 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, il y a plusieurs solutions soit pendant le frittage ou au le début de préparation.

a- Le frittage doit être effectué sous atmosphère relativement riche en **PbO**, l'atmosphère de **PbO** dans l'enceinte de frittage est établie en introduisant une poudre d'oxyde mixte (**PbZrO₃**, **PbTiO₃**, **PbO** ou **PZT**), la poudre la plus utilisé est **PbZrO₃** car l'activité de **PbO** est plus grande que celle de **PbTiO₃** et du **PZT**. Les échantillons à fritter et la poudre de **PbZrO₃** sont placés dans un creuset en alumine fermé par un couvercle scellé, la poudre de **PbZrO₃** est placée en sandwich dans le creuset qui contient la poudre de **MgO** qui entourent l'échantillon. La **figure II.5** donne le dispositif de frittage constitué d'un creuset d'alumine étanché permettant le maintien d'une atmosphère riche en **PbO**. On isole la poudre de **PbZrO₃** pour éviter la diffusion des ions titane du **PZT** vers **PbZrO₃**. Ce dispositif est utilisé en particulier pour les températures de frittage supérieures à **1200 °C** ^[11].

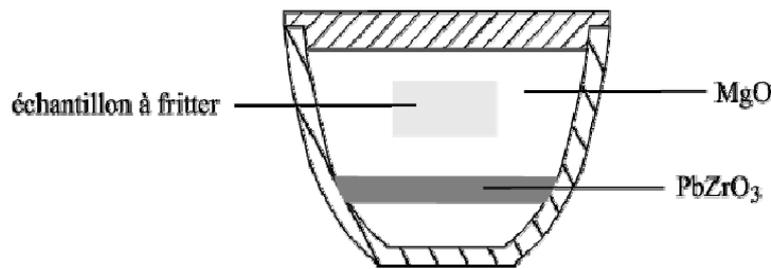


Figure II.5: Dispositif de frittage ^[11].

b- Pour compenser la quantité perdue de **PbO** pendant le frittage, on ajoute une quantité de cet élément au début de préparation de la poudre. Plusieurs recherches ont été effectuées pour déterminer la quantité qu'il faut ajouter, puisque il est difficile de déterminer la quantité exacte de volatilisation de **PbO**, mais la plupart des chercheurs dans ce domaine et pour un frittage réalisé à **1100 °C** ils ajoutent **10 %** de **PbO**. D'après **Ajai** et **Garg**, la déviation de **PbO** soit perte ou gain est déterminé par la quantité stœchiométrique dénoté par y , si on considère que la formule finale de **PZT** après le frittage est **Pb_{Y+1}(Zr_X Ti_{X-1})O_{3+Y}**, y est donné par la relation suivante ^[17] :

$$y \times 100 = \frac{(W\%PbO_{ajouté} - \Delta m)}{M_{PbO}} \times M_{PZT}$$

Où : Δm est la variation de la masse de l'échantillon après le Frittage.

M_{PbO} est la masse molaire de **PbO** et le M_{PZT} la masse molaire de **PZT**.

Dans ce travail nous étudierons l'influence de la quantité **PbO** ajoutée et l'influence de la valeur de la force de pression dans l'opération de mise en forme sur la formation de structure pérovskite (le pourcentage des phases rhomboédrique et quadratique), sur les propriétés ferroélectriques (le cycle d'hystérésis) et sur le coefficient piézoélectrique d_{33} .

II.6.Densité – Porosité:

Plusieurs paramètres permettent de caractériser la porosité:

1).Type: on distingue la porosité ouverte et fermée. Dans le premier cas, les pores communiquent avec l'extérieur du matériau, ils peuvent être théoriquement remplis avec un fluide. Dans le second cas, les pores sont isolés du milieu extérieur.

2).Taille des pores: importantes pour les propriétés finales, mais aussi lors du frittage (difficulté à éliminer de très petits pores).

3).Forme des pores: les pores ouverts sont généralement fins et allongés, de forme irrégulière. Les pores fermés sont plutôt sphériques.

4).La distribution de la porosité: lors de la réalisation des couches de céramiques, la porosité n'est pas toujours homogène sur l'épaisseur de la couche.

Quelques exemples présentés à la **Figure II.6** illustrent différentes formes des pores dans Al_2O_3 : plats (1-4), allongés (4 et 7), de forme plus complexe ^[1] (**Figure II.6.a**). Lorsqu'on augmente la porosité, on obtient une mousse solide, (**Figure II.6.b**), qui peut être utilisée pour la filtration.

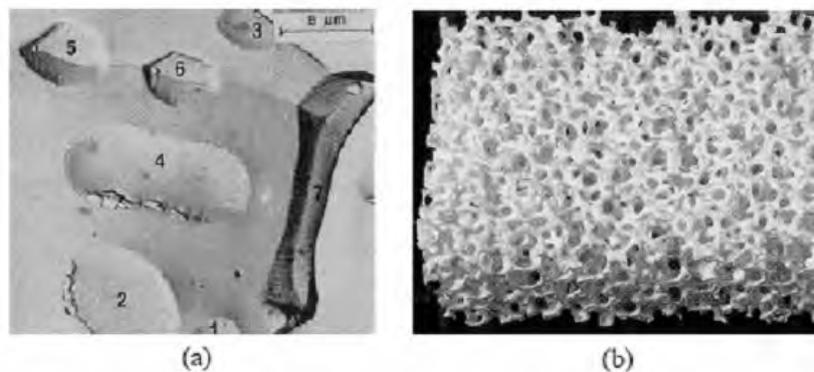


Figure II.6 : Illustration de (a) différentes formes de pores, (b) mousse céramique à très grande porosité.

Les principaux paramètres de frittages sont les mêmes que ceux du chamottage. Dans notre cas, la densité apparente des disques céramiques a été déterminée de manière très simple en pesant les disques et en divisant leur masse par le volume obtenu par mesure au pied à coulisse $d_o = m/v$. La densité théorique du matériau peut être obtenue, s'il est monophasé, à partir des résultats de la diffraction des rayons **X** fournissant les paramètres de maille, donc le volume théorique de celle-ci $d_x = MZ/ N.V_m$ ou **M** est la masse du motif élémentaire, **Z** le nombre de

motifs par maille, N le nombre d'Avogadro et V_m le volume de la maille. La compacité ou densité relative est égale au rapport de la densité apparente observée sur la densité théorique :

$C = \rho/\rho_0$ cette valeur doit être supérieure à **0.9** pour une céramique de bonne qualité, la porosité est égale à la différence $(1 - C)$.

II.7. Les réactifs :

II.7.A. Les produits de départs :

1. Oxyde de plomb:

Le **monoxyde de plomb** de formule **PbO** est une poudre cristalline jaune obtenue par chauffage du plomb en présence d'air. Sa forme naturelle est la litharge (nom courant qu'il porte dans l'industrie).



Figure II .7: la poudre de monoxyde de plomb PbO.

a. Propriétés chimiques et physiques ^[18-20]:

Formule brute:	PbO
<u>Moment dipolaire:</u>	$4,64 \pm 0,50$ D
<u>Masse molaire:</u>	$223,2 \pm 0,1$ g·mol ⁻¹
<u>T° fusion:</u>	888 °C
<u>T° ébullition:</u>	1 470 °C
<u>Solubilité dans l'eau:</u>	nulle
<u>Masse volumique:</u>	$9,5$ g·cm ⁻³
<u>Point d'éclair:</u>	>106,85 °C

b. Utilisation :

Ce composé de plomb est utilisé dans la fabrication des plaques d'anode des accumulateurs électriques au plomb, au même titre que le minium constitue la plaque de cathode.

Cet oxyde est également utilisé dans la fabrication du verre au plomb, pour la dessiccation dans les huiles, les vernis et dans la production d'insecticides.

2. Oxyde de Zirconium(Zircon) ZrO2 :

Un dur poudre blanche amorphe, ZrO_2 , dérivé du zirconium et se trouve aussi naturellement, utilisé principalement dans les pigments, les réfractaires et les céramiques et comme un abrasif. Produit par des procédés thermiques.

Différentes puretés entre : $ZrO_2 = 98$ et $99,8\%$. De couleur blanc et aussi noire /gris.

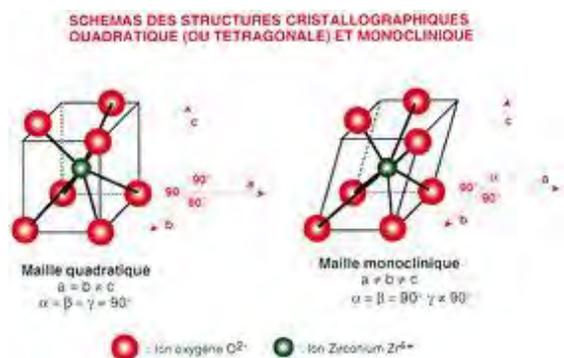
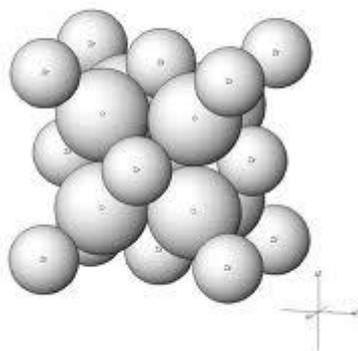


Figure II .8: la structure d'Oxyde de Zirconium ZrO_2 .

a. Propriétés chimiques et physiques :

- La formule brute: ZrO_2
- La masse molaire: $123,22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- T° fusion: $2700 \text{ }^\circ\text{C}$
- Point d'ébullition : $5500 \text{ }^\circ\text{C}$
- La densité: $5,7 \text{ g}/\text{cm}^3$

b. Cristallographiques:

Structure tétragonale^[21]

c. Utilisation :

- Les pièces d'usure, l'extension du fil et de tuyaux, de guidage, soupapes, portant des matériaux, le moteur et composants de la machine, les médias d'usines, réfractaires, pigments céramiques. piles à combustible, et des condensateurs, des lasers
- de moulage par injection de céramique

3. Oxyde de titane (TiO_2):

L'oxyde de titane est un semi-conducteur qui existe sous différentes formes cristallographiques; le rutile, l'anatase, la brookite ainsi qu'un grand nombre de phases pouvant être obtenues sous hautes pressions (**Figure II.9**)^[22].

❖ TiO₂ Anatase:

L'anatase à une structure tétragonale (**Figure II.9.a**) allongée, avec des octaèdres d'oxygène, les distances **Ti-O** (1.917 \AA de moyenne) sont sensiblement égales à la distance correspondante à la même liaison dans le rutile.

❖ Rutile:

Le rutile à un réseau tétragonal (**Figure II.9.b**) (dont les nœuds sont occupés par des octaèdres d'oxygène entourant les cations Ti^{4+}). La distance interatomique moyenne correspondante à la liaison **Ti-O** dans le rutile est de 1.95 \AA , celles correspondante aux liaisons **Ti-Ti** (paramètres **a** et **c**) sont de 2.96 \AA et 3.57 \AA respectivement.

❖ Brookite:

La brookite est orthorhombique (**Figure II.9.c**) avec une structure plus complexe, bien que les **Ti-O** soient similaires à celles correspondante autres structures.

II.7.B. Les produits de dopage :

1. L'oxyde de lanthane La_2O_3 [24] :

L'oxyde de lanthane La_2O_3 , fourni par Aldrich (pur à 99,9%, -325 mesh) est présenté comme étant très sensible à l'eau et au dioxyde de carbone. Sa masse molaire est de 325,82 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sa densité est de 6,51. La surface spécifique, déterminée par la méthode BET, est de 1,741 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Une analyse par granulométrie laser donne un diamètre moyen de 1,52 μm .

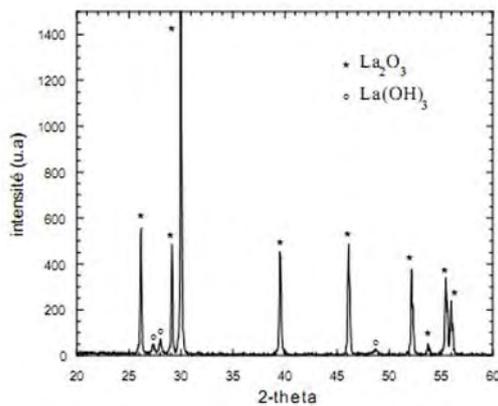


Figure II.10: Diagramme de diffraction du rayon X de lanthane.

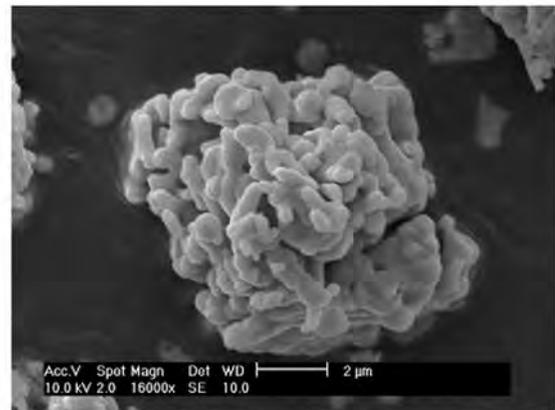


Figure I.11 : Micrographie MEB de la poudre d'oxyde de lanthane.

Le diffractogramme de la poudre présenté sur (la figure II.10) révèle la présence très majoritaire de l'oxyde La_2O_3 , ainsi que quelques traces de l'hydroxyde $\text{La}(\text{OH})_3$. Une observation par microscopie électronique à balayage confirme la taille des grains mesurée par granulométrie laser (figure II.11). L'hydratation des grains d'oxyde de lanthane semble avoir mené à la formation de petits agglomérats.

Une analyse thermogravimétrique couplée à une analyse thermique différentielle a été réalisée à 1500 °C avec une vitesse de montée en température de 10 °C/min (figure I.12). Trois pertes de masses successives sont observées, associées à trois pics endothermiques. Plusieurs auteurs expliquent ces pertes de masse de la même manière [TZV99a] [TZV99b] [BER83]. La poudre d'oxyde lanthane, très sensible à l'humidité et au dioxyde de carbone de l'air serait en fait un mélange d'oxyde La_2O_3 , de l'hydroxyde $\text{La}(\text{OH})_3$ et de l'hydroxy carbonate hydraté $\text{La}_2(\text{OH})_4\text{CO}_3, n\text{H}_2\text{O}$ amorphe (donc indétectable par diffraction des rayons X).

La décomposition des deux dernières phases au cours de la montée en température peut expliquer les trois pertes de masse observées.

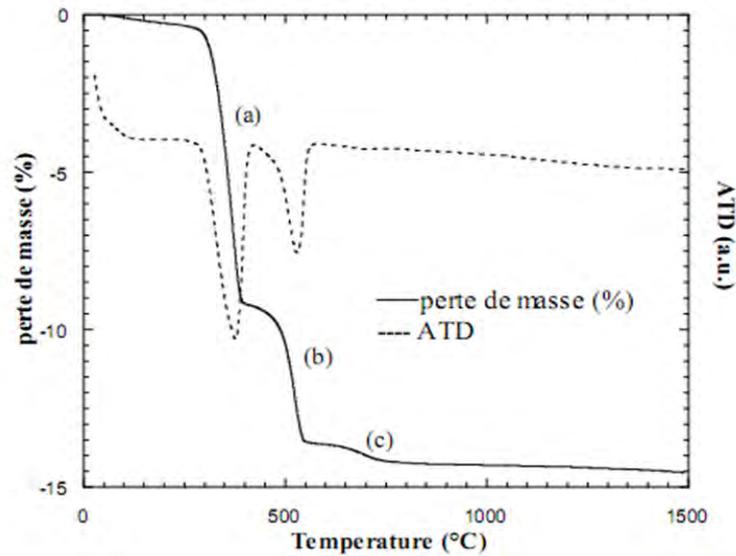
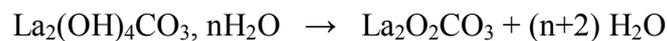
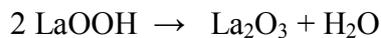


Figure II.12 : ATG/ATD de la poudre d'oxyde de lanthane.

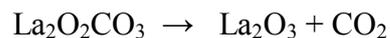
La première étape (a) correspond à deux réactions simultanées: perte d'une molécule d'eau par $\text{La}(\text{OH})_3$, ainsi que déshydratation de l'hydroxy carbonate selon:



La deuxième perte de masse (b) est associée au départ d'une deuxième molécule d'eau de LaOOH selon :



Enfin, la dernière étape (c) serait due à un départ de CO_2 de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ selon :



Les températures de chacune de ces réactions sont relativement variables selon les auteurs. Celles déterminées à **284 °C** pour la première perte de masse, **417 °C** pour la deuxième et **604 °C** pour la dernière, sont légèrement inférieures à celles citées dans la littérature.

2. Carbonate de calcium (CaCO_3):

La poudre de calcite fournie par Aldrich (pureté **99,95 %** ; densité **2,93** ; masse molaire **100,09 g.mol⁻¹**). Le CaCO_3 anhydride pur se trouve à l'état naturel sous trois formes cristallines;

la calcite, l'aragonite et la vaterite. La calcite de structure rhomboédrique (**Figure II.13**) est Thermodynamiquement la forme la plus stable à la température ambiante et sous pression normale, suivie de l'aragonite et puis de la vaterite qui est la phase la plus instable. La masse molaire du carbonate de calcium est égale à **100,088 (g/mole)**, sa densité théorique est égale à **2.71 g/cm³**.

La calcite rentre dans plusieurs applications industrielles comme son utilisation en peintures et en colorants. Elle est également utilisée comme matériau de renforcement dans la fabrication des rubans en caoutchouc, dans les matériaux d'abrasion, ou encore comme matériel de couverture dans certains articles. La calcite est utilisée, par ailleurs, dans la purification des eaux acides ou à faible pH. Elle rentre également, comme composant naturel, dans divers systèmes biologiques.

La calcite est un isolant à bon prix revient, la largeur de sa bande d'énergie interdite« the gape » varie typiquement entre **6.0 ± 0.35 eV** ^[25].

La calcite à également des propriétés diélectriques importantes qui l'ont destiné à certaines applications dans les radars fixés au sol. Par ailleurs, les poudres de calcite (en raison de leur constant diélectrique relativement élevée) ont été exploitées expérimentalement avec d'autres poudres diélectriques (**Al₂O₃** et **TiO₂**) pour la fabrication d'appareils générateurs d'impulsions ^[8].

En raison de ses bonnes propriétés en tant que matériau isolant, la calcite est intensivement utilisée comme matériau de remplissage sous forme de microparticules (en même temps que le SiO₂ et la dolomite) dans les matériaux de charge à base de résine époxyde utilisés dans les transformateurs de moyenne tension (20 kV).

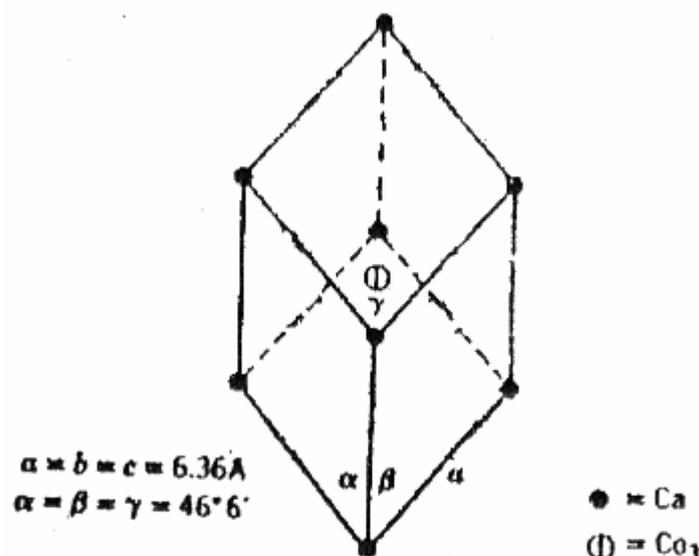


Figure II.13: Structure cristalline de la calcite.

❖ selon la réaction :



Cette réaction se produit entre **600** et **800 °C**. La perte de masse observée (**44,6 %**) attribuée au départ du dioxyde de carbone correspond à la perte de masse théorique (**44 %**).

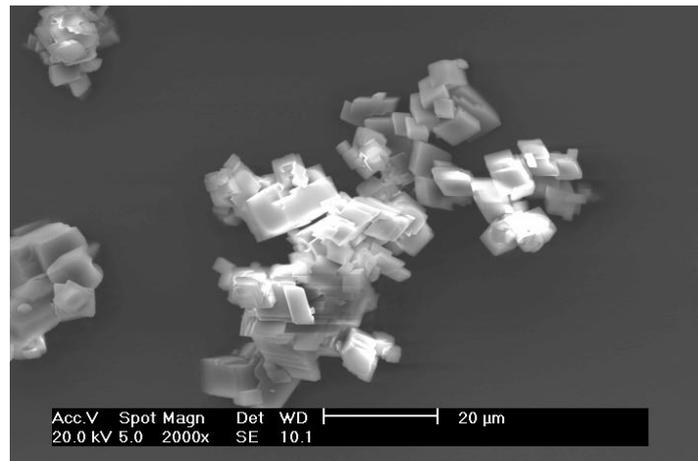


Figure II.14: Micrographie MEB de la poudre de carbonate de calcium.

Une observation par microscopie électronique à balayage de la poudre de carbonate de calcium (**figure II.14**) montre une morphologie constituée de petits "cubes" agglomérés. Il s'agit en fait de rhomboédres de quelques microns, témoignant de la structure cristalline rhomboédrique du matériau. Les agglomérats ont des dimensions très variables. Les plus gros peuvent atteindre des tailles de l'ordre de 50 µm ^[24].

3. Trioxyde de di-antimoine (Sb₂O₃):

Le trioxyde de di-antimoine (**Sb₂O₃**) se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanche, peu soluble dans l'eau. C'est le produit de la réaction entre le trichlorure d'antimoine et l'eau et il se forme également lors de la fonte de minerais contenant de l'antimoine ^[26], il se retrouve en faible quantité dans l'écorce terrestre. Le trioxyde de di-antimoine est également appelé « trioxyde de di-antimoine » ou « oxyde d'antimoine » et dans l'industrie, on parle de « blanc d'antimoine » ^[22].



Figure II.15: La poudre d'antimoine Sb₂O₃.

a. Principales utilisations:

- Le trioxyde de di-antimoine est employé comme synergiste pour d'autres ignifugeants (comme ceux qui contiennent du chlorure ou du bromure) et permet ainsi d'en diminuer la quantité ^[28]. Il sert également d'ignifugeant pour les textiles, les matières plastiques, le caoutchouc et la peinture ^[26].
- Le trioxyde de di-antimoine est le principal catalyseur utilisé dans la production des bouteilles en plastique (notamment celles en poly téréphtalate d'éthylène) ou PET et en fibres de polyester) ^[28].
- Le trioxyde de di-antimoine est produit par combustion et/ou oxydation de l'antimoine métal, il est important de préciser ici l'usage que l'on fait de ce métal et les secteurs dans lesquels il est utilisé. L'antimoine est allié au plomb pour accroître sa résistance et sa dureté et utilisé dans la fabrication des batteries d'accumulateurs au plomb, des brasures, de tôles, de tuyaux métalliques, des roulements, des produits moulés et de l'étain.
- L'antimoine utilisé de grande pureté dans l'industrie des semi-conducteurs ^[23].

b. les caractérisations de Sb₂O₃ [27]:**❖ Propriétés physiques et chimiques:**

<u>Densité:</u>	5,2 g/cm ³
<u>T° fusion:</u>	656 °C
<u>T° ébullition:</u>	1425 °C
<u>Solubilité dans l'eau:</u>	1,21 mg/100 ml (0 °C) 1.80 mg/100 mL (20 °C) 8.20 mg/100 mL (100 °C)
<u>La formule brute:</u>	Sb₂O₃
<u>Masse molaire:</u>	291,52 g/mol

❖ Propriétés structurales:**Structure cristalline :**

Cubic (α) < 570 °C

Orthorhombique (β) > 570 °C

Références bibliographiques

- [1]-**Abdelhedi Aydi**, *Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$ ($M = \text{Ba, Ca}$), thèse doctorat, université de Limoges-France (2005).*
- [2]-**B.Jaffe**, *Piezoelectric Ceramics, Academic press, London, P317, (1971).*
- [3]-**Thomas Schneider**, *Élaboration, étude et analyse par spectroscopie m-lines de guide d'onde composites multicouches, Thèse doctorat (2006).*
- [4]-**R. Caruso, O. Sanctis, A. Frattini, C. Steren and R. Gil**, *Synthesis of precursors for chemical solution deposition of PZT thin films Surface and Coatings Technology 122, (1999), 44–50.*
- [5]-**H. Brunckova, L. Medvecký, J. Briancin and K. Saksl**, *Influence of hydrolysis conditions of the acetate sol-gel process on the stoichiometry of PZT powders. Ceramics international 30, (2004), 453–460.*
- [6]-**Lee, J. m. Xue, D. m. Wan and J. Wang**, *Effect of mechanical activation on the sintering and dielectric properties of oxide derived PZT. Published by Elsevier Science Ltd, Vol. 47, No. 9, (1999), 2633- 2639.*
- [7]-**L.B. Kong and J. Ma**, *PZT ceramics formed directly from oxides via reactive sintering, Materials Letters 51, (2001), 95–100*
- [8]-**L. Cristiano, A. Guaranya, B. Araujo, Paulo R.J. Silvab and Henrique Saitovitch**, *Hyperfine interaction measurements on ceramics: PZT revisited, Science Direct Physica ,(2006).*
- [9]-**Gang Xu, Wenjian Weng, Jianxi Yao, Piyi Du and Gaorong Han**, *Low temperature synthesis of lead zirconate titanate powder by hydroxide co-precipitation. Microelectronic Engineering 66, (2003), 568–573.*
- [10]-**Eric Boucher**, *Elaboration et caractérisation de céramique PZT bi-substituée et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique, Thèse doctorat, université de Lyon (2002).*
- [11]-**Benoit Guifard**, *Elaboration et caractérisation de céramique ferroélectrique de type PZT Flour, Thèse doctorat, (1999).*
- [12]-**Fasquelle Didier, Carru Jean-Claude, Euphrasle Sébastien, Pernod Philippe and Davierr Mlinaud Sylvie**, *Caractérisations physico-chimiques et électriques de films ferroélectriques synthétisés par voie hydrothermale.*
- [13]-**P. A. COX**, *the electronic structure and chemistry of solids, Oxford University Press, (1987), 185 .*

- [14]-L. B. Kong a, J. Maa, W. Zhub and O. K. Tanb, *Reaction Sintering Of Partially Reacted System For PZT Ceramic Via a High-Energie Ball Milling* .*Scripta mater*, 44, (2001), 345-350.
- [15]-Z.J. Xu, R.Q. Chu, , G.R. Lia, Xin Shaob and Q.R. Yina, *Preparation of PZT powders and ceramics via a hybrid method of sol–gel and ultrasonic atomization*. *Materials Science and Engineering*, (2004), 113-118.
- [16]-Jinrong Cheng, Liang He, Liguan Che and Zhongyan Meng, *Lead zirconate titanate thin films prepared on metal substrates by the Sol-Gel method*, *Science direct* (2006).
- [17]-Ajai Garg and D.C. Agrawal, *Effect of net PbO content on mechanical and electromechanical properties of lead zirconate titanate ceramics*. *Materials Science and Engineering*, B56, (1999), 46–50.
- [18]-D.R. Lide, *Handbook of chemistry and physics*, CRC, 89^e éd., (2008), 9-50, (ISBN 142006679X et 978-1420066791).
- [19]-Churong Li, Meidong Liu and Yike Zeng Danian Yu, *Preparation and proprieties of yttrium modified lead zirconate titanate ferroelectric thin films*, *Sensors and Actuators A58*, (1997),245-247.
- [20]-OXYDE DE PLOMB (II) [archive], *fiche de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques* [archive], consultée le 9 mai 2009.
- [21]-Bodie E. Douglas and Shih-Ming Ho, *Structure and Chemistry of Crystalline Solids*, Pittsburgh, PA, USA, Springer Science + Business Media, Inc., (2006), 346.
- [22]-R. B. HESLOP and K. JONES, *Inorganic chemistry Amsterdam-Oxford-New York*, (1976).
- [23]-S. KALPAKJIAN and S. R. SCHMID, *Manufacturing processes for engineering materials fourth edition*, (2003).
- [24]-A. Seal, R. Mazumder, A. Sen and H.S. Maiti, *Fast firing of lead zirconate titanate ceramics at low temperature*, *Materials Chemistry and Physics*, 97, (2006), 14–18.
- [25]-Pierre-Jean Panteix, *Synthèse et caractérisation de conducteurs ioniques a structure apatitique*, *these doctorat*, (2005).
- [26]-J. M. HAUSSONNE, *Technique de l'ingénieur*, E1820-2 (1996).
- [27]-Egon Wiberg and Arnold Frederick Holleman, *Inorganic Chemistry*, Elsevier (2001), ISBN_0123526515.
- [28]-J. M. HAUSSONNE, *Céramique pour l'électroniques et l'électrotechniques*, presses polytechniques et Universitaires Romandes, (2002).

III.1. Préparation et Caractérisation:

III.1.A. Choix des matériaux:

Les Oxydes de base sont des poudres commerciales, dont les puretés données par les fournisseurs sont rassemblées dans le tableau III.1:

Tableau III.1: Nature et pureté des produits utilisés dans nos synthèses.

Les matières Premières	La masse molaire	Pureté %	Fournisseur
PbO	223,190	99,9	Merck: Suprapur
ZrO ₂	123,220	99,6	Merck : Suprapur
TiO ₂	79,900	99,6	Merck : Suprapur
CaCO ₃	100,080	99,6	FLUKA
La ₂ O ₃	325,820	99,8	Aldrich
Sb ₂ O ₃	291,500	99,6	Rhone Poulenc

III.1.B. Procédé d'élaboration:

Une série d'échantillons (**Tableau.III.2**) à été préparée, afin d'étudier la frontière morphotropique de phase (**FMP**).

La solution solide : **Pb_{1-x} La_z Ca_x [(Zr_Y Ti_{1-Y})_{0,75} (Sb)_{0,25}] O₃** notée : **PZT-LCS**, avec **x** varie de **0 à 5 %** mole, **y = 0,5** et **Z = 0,025**.

On obtient les solutions solides suivantes:

- 1) **Pb_{0,975} La_{0,025} Ca₀ [(Zr_{0,5} Ti_{0,5})_{0,75} (Sb)_{0,25}] O₃**
- 2) **Pb_{0,965} La_{0,025} Ca_{0,01} [(Zr_{0,5} Ti_{0,5})_{0,75} (Sb)_{0,25}] O₃**
- 3) **Pb_{0,955} La_{0,025} Ca_{0,02} [(Zr_{0,5} Ti_{0,5})_{0,75} (Sb)_{0,25}] O₃**
- 4) **Pb_{0,945} La_{0,025} Ca_{0,03} [(Zr_{0,5} Ti_{0,5})_{0,75} (Sb)_{0,25}] O₃**
- 5) **Pb_{0,935} La_{0,025} Ca_{0,04} [(Zr_{0,5} Ti_{0,5})_{0,75} (Sb)_{0,25}] O₃**
- 6) **Pb_{0,925} La_{0,025} Ca_{0,05} [(Zr_{0,5} Ti_{0,5})_{0,75} (Sb)_{0,25}] O₃**

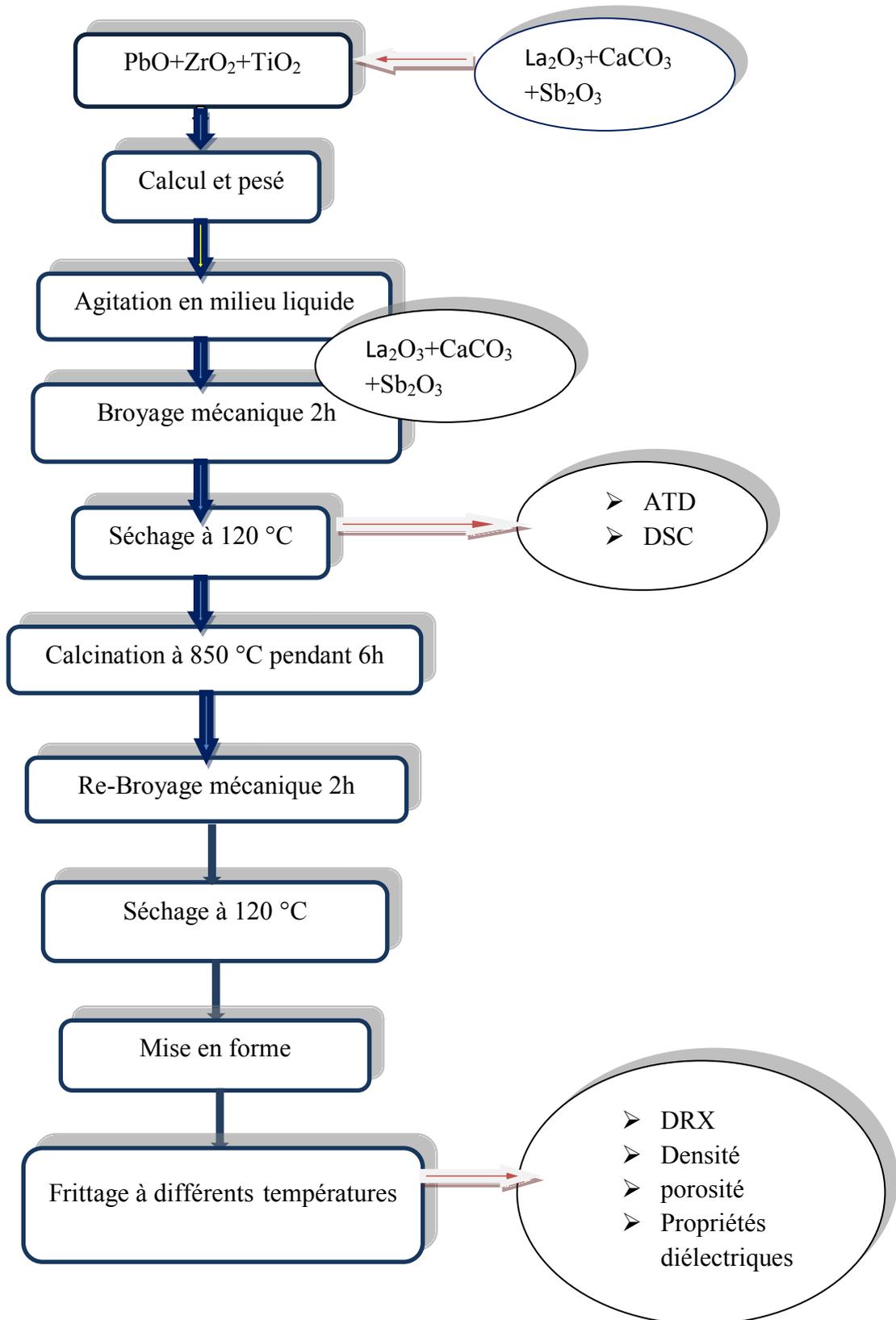
Les échantillons de 16 g sont préparés à partir du mélange des oxydes de départ selon la stœchiométrie des compositions:

Tableau III.2: Série d'échantillons préparés pour la synthèse.

Les oxydes	Echant N°= 1	Echant N°= 2	Echant N°= 3	Echant N°= 4	Echant N°= 5	Echant N°= 6
PbO	9,821 g	9,758 g	9,876 g	9,808 g	9,725 g	9,655 g
ZrO₂	2,131 g	2,138 g	2,140 g	2,144 g	2,151 g	2,158 g
TiO₂ Anatase	1,382 g	1,386 g	1,392 g	1,395 g	1,400 g	1,405 g
La₂O₃	0,220 g	0,221 g	0,226 g	0,227 g	0,227 g	0,228 g
CaCO₃	0 g	0,0454 g	0,093 g	0,139 g	0,186 g	0,234 g
Sb₂O₃	2,212 g	2,221 g	2,271 g	2,277 g	2,262	2,292 g

La préparation de ces échantillons a été effectuée en plusieurs étapes qui sont schématisées Sur la **figure III.1**.

Nous avons choisi la méthode d'élaboration par voie solide « dite méthode classique » qui consiste à faire réagir les poudres d'oxydes de départ entre elles ^[1]. Le procédé d'élaboration des céramiques se résume en 5 étapes capitales : Mélange, Calcination, Broyage, Mise en forme et le Frittage.

**Figure III.1:** Procédure d'élaboration.

- **Broyage:**

Le mélange est broyé avec une quantité d'eau bi-distillée dans un broyeur à billes d'alumine pendant **2 heures**. Séché dans une étuve à **120 °C** pendant **2 heures** et suivi par une calcination préliminaire à **850 °C** pendant **6 heures**. Ensuite, le mélange est rebroyé dans un broyeur à des petits billes d'alumines pendant **2 heures**, afin d'obtenir une poudre homogène et fine de dimensions de **1 µm**.

- **Mise en forme:**

Le mélange est mis sous forme des pastilles (**2000 kg /cm²**), de diamètre **12 mm** et d'épaisseur de **0,8 à 1,2 mm**.

- **Frittage:**

La solution retenue consiste à fritter le **PZT-PLC Sb** à des températures comprises entre **1050 °C** et **1180 °C** sous atmosphère de **PbO** ^[2].

III.1.C. Appareillage utilisé:

1. Balance électronique :

C'est une balance électronique **KERN** d'une précision de **10⁻⁴ g** et d'une portée maximale de **200 g**.

2. Broyeur:

Le broyage des poudres est fait dans un broyeur à billes (billes d'alumine de différente taille) qui se présente sous forme d'un cylindre horizontale dont l'axe de rotation est mené par un moteur électrique de vitesse réglable. Au cours du broyage les poudres sont introduites à l'intérieur de cylindre dans des petits flacons hermétiques en présence de l'eau et des billes en alumine.

- Puis sécher dans une étuve à une température de **120 °C** pendant plusieurs heures (**2 heures**).
- Après cela, une dizaine d'échantillons est préparée sous forme des pastilles (**1000 Kg/cm²**) à l'air libre.

3. Presse:

Le compactage des poudres a été effectué à l'aide d'une presse mécanique hydrostatique (**Figure III.2**) dans une matrice cylindrique de diamètre $\Phi=13$ mm. La pression maximale de l'appareil vaut **25 tonnes**.



Figure III.2: La presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles.

4. Four:

Nous avons utilisé :

- Un four du type *KANTHALAPM*, également programmable et peut atteindre **1400 °C**, il a été utilisé pour la calcination, le frittage et les attaques thermiques. Le refroidissement des matériaux obtenus se fait lentement.

III.1.D. Techniques de caractérisations:

a. Technique de caractérisations thermiques:

a. 1. Analyse thermique différentielle (ATD):

Nous avons utilisé un analyseur thermique du type *SETARAM 92* piloté par un microordinateur. Il est équipé d'un four doté d'un dispositif régulateur constitué de deux thermocouples montés en différentiel, l'un pour mesurer la différence de température correspondant, respectivement, à l'échantillon au témoin et l'autre pour mesurer la température du four. Ces analyses ont été effectuées en collaboration avec le laboratoire de céramique, département de physique, à l'université de Constantine.

a.2. Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC):

C'est une méthode d'analyse thermique qui est **DSC** (Differential scanning calibration). En effet c'est une thermo balance couplée à un système électronique très sophistiqué qui peut mesurer avec pluges de chaleur de faible quantité ou enregistrer les faibles réactions thermiques.

b. Techniques de caractérisation microstructurale:

b.1 Masse volumique (Densité):

La densité relative D ou compacité, définie par le rapport de la densité expérimentale (ρ_{exp}) sur la densité théorique ($\rho_{\text{thé}} = 8 \text{ g/cm}^3$), donne les premières informations sur l'état de densification du matériau après le traitement thermique. Plus on élimine la porosité, plus la densité relative est élevée (matériau dense).

Avec:
$$D = \rho_{\text{exp}} / \rho_{\text{thé}}$$

ρ_{exp} : Masse volumique expérimentale ; $\rho_{\text{thé}}$: Masse volumique théorique.

L'appareillage utilisé est un **ACCUPYC 1330 (MICROMERITICS)** à déplacement d'hélium (**He**). L'échantillon pesé (**masse $\geq 1 \text{ g}$**) est introduit dans la chambre hermétique ou cellule de mesure, accompagnée d'une bille dont le volume est initialement connu.

L'appareil permet de mesurer le volume de l'ensemble et de déduire donc le volume de l'échantillon. L'erreur de mesure a été évaluée par l'erreur maximale de reproductibilité qui peut intervenir sur un même échantillon elle est de $\pm 0.001 \text{ g/cm}^3$.

$$\rho_a = m / V$$

Avec :

m : masse de l'échantillon.

V : volume de l'échantillon.

b.2. Porosité:

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 céramique encore moins poreux, parce que

leurs propriétés diélectriques et mécaniques dépendent de leur porosité. Ce point constitue en effet, un paramètre critique dans la technologie des céramiques de type **PZT**.

La porosité est exprimée par la relation :

$$p = 1 - \rho / \rho_{\text{thé}}$$

Où:

ρ : Densité calculée (g/cm^3).

$\rho_{\text{thé}}$: Densité théorique (g/cm^3).

c. Techniques de caractérisations structurales:

c.1. Diffraction des rayons X (DRX):

La découverte des rayons X a été faite par **W. C. RONTGEN** en **1895**. Ce moyen de caractérisation est souvent utilisé afin de connaître le degré de cristallinité d'un matériau et pouvoir montrer une orientation préférentielle des grains constituant la matière ^[3].

Les analyses de la diffraction des rayons X ont été effectuées dans un diffractomètre **BRUKER-SIEMENS (figure III.2)** au département de physique, monté en géométrie à haute résolution. L'intervalle angulaire 2θ qu'il permet de mesurer étendu de **10 à 120°**. Le balayage de cet intervalle est d'un pas de **0.02°**.

L'anticathode utilisée est en cuivre, le filtre est une pastille en nickel (Ni) permettant de filtrer le doublet **K α 1, K α 2** caractérisé par une longueur d'onde moyenne $\lambda_{K\alpha} = 1.542 \text{ \AA}$. La tension d'accélération en continue utilisée est égale à **40 kV**, le courant de chauffage est de **30 mA**.

L'appareil est piloté par un ordinateur qui donne accès à toutes ces fonctions. Le logiciel de pilotage permet également de faire toutes les analyses sur les diagrammes enregistrés. Pour identifier les phases formées aux termes des différents traitements thermiques, nous avons comparé les spectres **DRX** enregistrés avec ceux répertoriés dans un **CD PCPDFWIN 92**.



Figure III.3: Le diffractomètre utilisé de type Siemens D8.

III.2. Étude du mécanisme réactionnel de la solution solide:

III.2.A. Introduction :

La détermination de ce mécanisme est l'intérêt de plusieurs groupes de recherches ^[4], les céramiques de ce type ont été isolées et sont regroupées au **tableau III.3**.

Des travaux antérieurs ont montré que la solution solide **PZT** ne se forme pas en une seule étape. La première réaction qui se produit est la formation de **PbTiO₃** et celle de **PbZrO₃** (en présence de **ZrO₂** synthétisé), par contre en utilisant **ZrO₂** commercial et parfois des impuretés telles que **SiO₂** ^[5] et **PbZrO₃** ^[4].

Certains auteurs signalent la présence de **PbO** en solution solide comme étape intermédiaire de **PZT**.

Tableau III.3: Mode de préparation des solutions solides PZT.

	Mode de préparation	Température	Réf
PZT	$P + T \longrightarrow PT$ $PT + PZ \longrightarrow PT + PZ_xT_{1-x}O_3$ $PT + PZ_xT_{1-x}O_3 \longrightarrow PZT$	540 °C 650 °C 710-1200 °C	(4)
	$P + T \longrightarrow PT$ $PT + Z \longrightarrow PZT$ $PT + Z + T \longrightarrow PZT$	450-600 °C 700 °C 700-800 °C	(6)
	$P + T \longrightarrow PT$ $P + PT + Z \longrightarrow P_{SS}$ $PT + P_{SS} + Z \longrightarrow PZT$	_____	(5)
	$P + T \longrightarrow PT$ $P \text{ ou } P_{SS} + Z \longrightarrow PZ$ $PT + Z + P \longrightarrow PZT$	_____	(8)
	$P + T \longrightarrow PT$ $P + Z \longrightarrow PZ$ $PT + P + Z \longrightarrow PZT$	500 °C	(1)
	$P + T \longrightarrow PT$ $P + PT + P_{SS} \longrightarrow P_{SS}$ $P_{SS} + PT + Z \longrightarrow PZT_{(Z)}$ $P_{SS} + PT + Z \longrightarrow PZT_{(T)}$	500 °C 600 °C 700-750 °C	(7)
	$P + T \longrightarrow PT$ $P + PT + Z \longrightarrow PT_{SS}$ $PT_{SS} + P + Z \longrightarrow PZT_{SS}$	500 °C 600-650 °C 650 °C	(10)
	$P + T \longrightarrow PT$ $P + Z \longrightarrow PZ$ $PT + PZ \longrightarrow PZT_{SS}$	450 °C 600-650 °C 650-850 °C	(10)
	$P + T + Z \longrightarrow PT + Z$ $ \longrightarrow PT+PZ$ $ \longrightarrow PZT_{SS}$	600 °C 700 °C 725 °C	(11)
	$P + T + Z \longrightarrow PT + PZ$ $ \longrightarrow PZT$	700 °C	

III.2.B. Partie expérimentale:

Une série d'échantillons qui à été préparée rassemblés dans le **tableau III.2**, on à choisi l'échantillon **n°= 1 (X= 0 %)** pour les analyses thermiques: **Pb_{0,975} La_{0,025} Ca₀ [(Zr_{0,5}, Ti_{0,5})_{0,75} (Sb)_{0,25}]₃O₃**.

III.2.C. Résultats et Discussion:

a. Analyse thermique différentielle (ATD):

Nous avons suivie la formation de la **PZT**, ainsi que les réactions intermédiaires (décomposition, oxydation, ...etc.) par l'analyse thermique différentielle **ATD** à une vitesse de **5 °C/min** jusqu'à **1100 °C** (**figure III.4**).

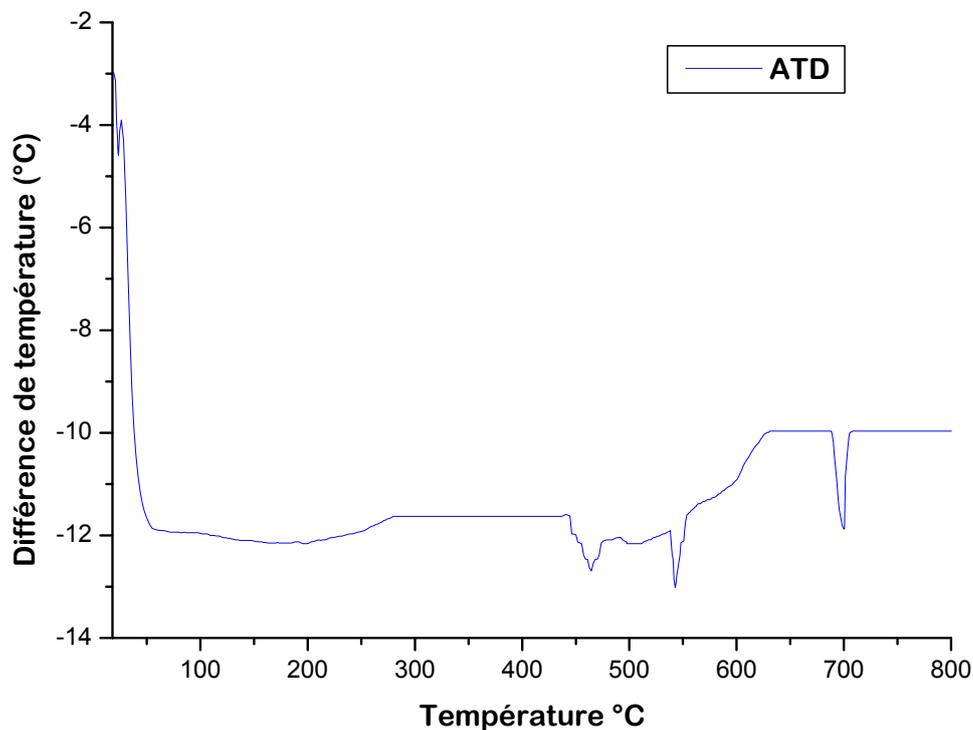


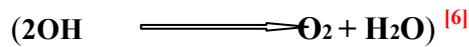
Figure III.4 : Courbe de l'ATD de la poudre de la solution solide **n°= 1**, avec une vitesse de chauffage de **5 °C/min**.

Trois étapes sont détectables:

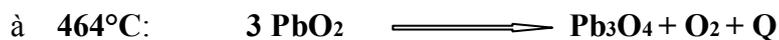
- Un pic exothermique vers **464 °C**.

- Un pic exothermique vers **542 °C**.
- Un pic exothermique vers **700 °C**.

En remarque entre **50°C** et **300°C** un pic exothermique large associer une faible perte de masse correspond d'une part à une réaction de déportation.



- La première étape présentée par l'ATD montre un effet très important exothermique à **464 °C**, qui peut être attribué à la première décomposition de **PbO₂** en **Pb₃O₄** avec un dégagement de chaleur selon la réaction suivant



- ✚ La deuxième étape, correspond à la décomposition de **Pb₃O₄** en **PbO**, présentée par un pic exothermique à **542 °C** [7].



- ✚ La troisième étape, confirme à **700 °C** une réaction de formation de la solution solide de zirconate-titanate de plomb, **PZT** [8].

b. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) :

L'analyse par **DSC** (Differential Scanning Calibration), nous confirme le début d'une réaction exothermique à **450 °C** (figure III.5).

Cette réaction ne peut être que celle de la formation du titanate de plomb selon [9].



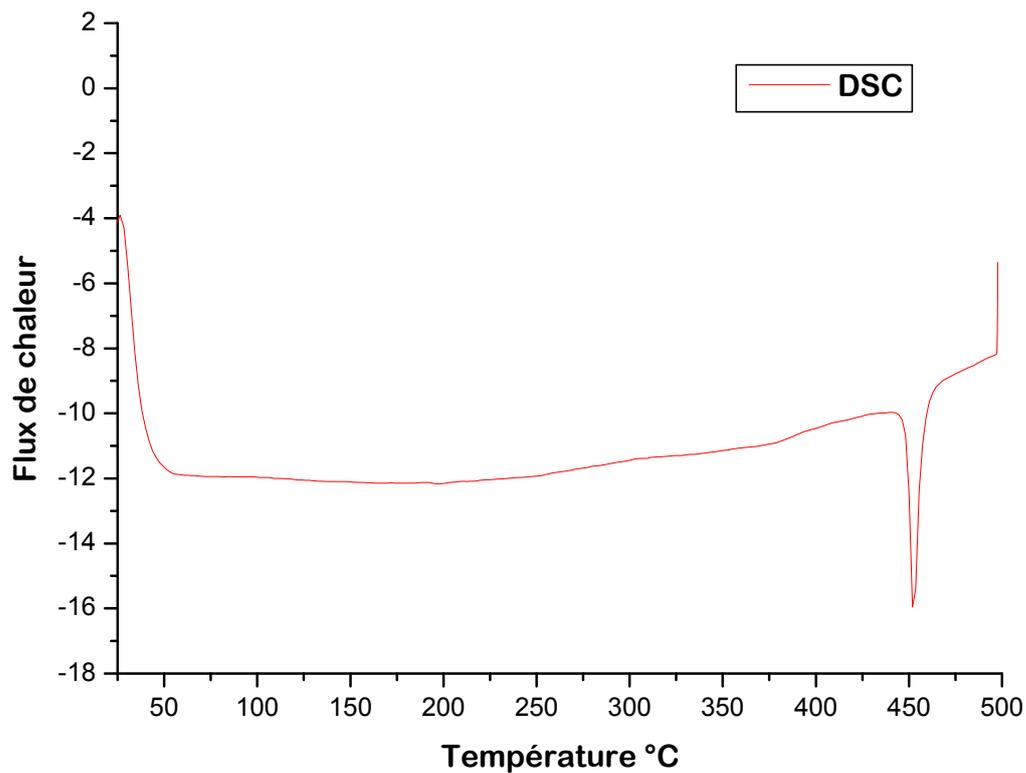
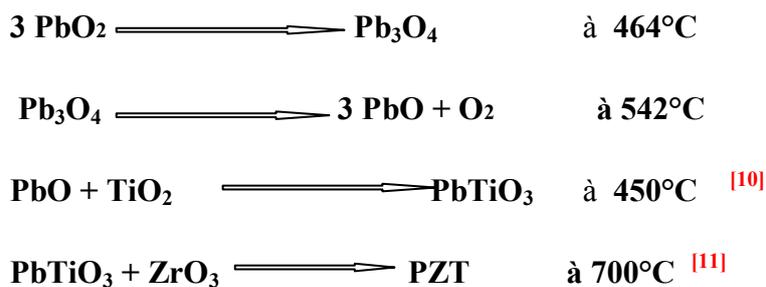


Figure III.5: Courbe d'analyse calorimétrique différentielle (DSC).

III.2.D. Conclusion:

A l'aide des différentes méthodes de caractérisation thermique (ATD, DSC) nous avons déterminé les séquences où le mécanisme réactionnel et la température de formation de la solution solide (PZT). Le mécanisme est le suivant :



La température de formation de zirconate-titanate de plomb (PZT), est d'environ **650-800°C**, ceci est associé à la diffusion de Zr^{+4} et Pb^{+2} dans la structure pérovskite de

titanate de plomb (PbTiO_3) jusqu'à saturation. La formation de la solution solide **PZT** à $700\text{ }^\circ\text{C}$ ^[8] est aussi expliquée par la présence des dopants qui déforment la structure pérovskite ou la réaction se produit facilement de la formation de la solution solide zirconate-titanate de plomb notée **PZT**.

III.3. Étude partielle de la ligne de transition de phase dans le système ternaire (frontière morpho-tropique de phase FMP):

III.3.A. Introduction :

Aujourd'hui dans la technologie de préparation des céramiques, la tendance d'étude consiste à synthétiser des céramiques **PZT** près de la frontière morpho-tropique de phase (**FMP**). Cette frontière, peut se déplacer dans la céramique **PZT** en présence des dopants ^[7].

De nombreux auteurs ont étudié la ligne de transition de phase des systèmes binaire et ternaire ^[9] basant sur l'analyse par diffraction des **RX**.

III.3.B. Partie expérimentale:

Une série d'échantillons a été préparée selon le mode opératoire précédent (**Tableau III.2**). Les températures de frittage choisies pour notre étude sont respectivement $1050\text{ }^\circ\text{C}$, $1180\text{ }^\circ\text{C}$.

III.3.C. Résultats et Discussion:

a. Densité et Porosité :

Les mesures de densité sont effectuées sur des échantillons de la solution solide et dopés avec six taux de CaCO_3 ($X = 0\%, 1\%, 2\%, 3\%, 4\%, 5\%$), frittés à des températures $1050\text{ }^\circ\text{C}$ et $1180\text{ }^\circ\text{C}$. Nous avons rectifié nos poudres en pastilles de diamètre $\Phi = 12,6\text{ mm}$ et d'épaisseur $e = 1,09\text{ mm}$.

Le **tableau III.4** montre l'évolution de la densité, la porosité et la densité relative des différentes solutions dopées et frittées à des températures $1050\text{ }^\circ\text{C}$ et $1180\text{ }^\circ\text{C}$.

Tableau III.4: densité de différentes poudres.

Température (°C)	X%	Densité (g/cm ³)	Porosité	Densité relative (%)
850 °C	0%	6,5	0,187	81,25
	1%	6,64	0,17	83
	2%	6,87	0,141	85,87
	3%	6,91	0,136	86,37
	4%	6,92	0,135	86,5
	5%	6,95	0,131	86,87
1050 °C	0%	7,21	0,098	90,12
	1%	7,35	0,081	91,85
	2%	7,36	0,08	92
	3%	7,5	0,0625	93,75
	4%	7,6	0,05	95
	5%	7,65	0,044	95,62
1180 °C	0%	7,7	0,0375	96,25
	1%	7,81	0,0237	97,62
	2%	7,83	0,0212	97,87
	3%	7,88	0,015	98,5
	4%	7,92	0,01	99
	5%	7,97	0,00375	99,62

La figure III.6 représente l'évolution de la densité des différents échantillons de PZT-LCS calcinés à 850 °C et frittés à 1050 et 1180 °C en fonction du taux des dopants.

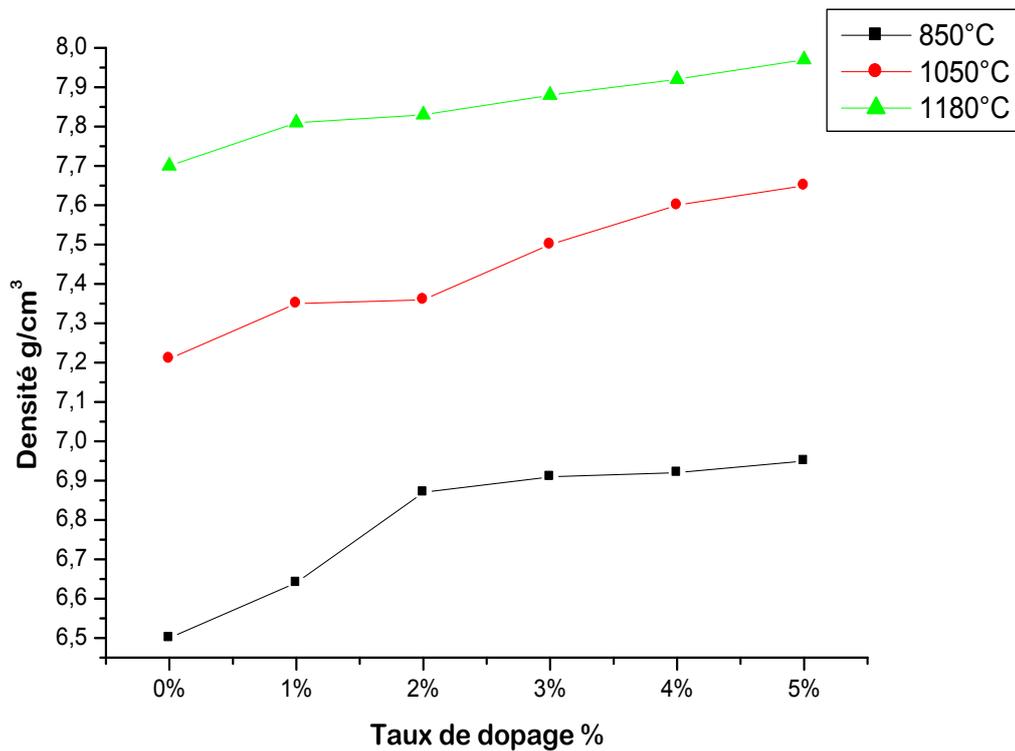


Figure III.6: Densité en fonction du taux de dopage.

La figure III.6 montre que la densité augmente pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes températures de frittage avec l'augmentation du taux des dopants, et prend des valeurs maximales à 1180 °C d'une densité proche de la densité théorique.

Le suivi de la variation de la porosité en fonction du taux de dopage à différentes températures de frittage pour tous les échantillons est rapporté sur les courbes de La figure III.7.

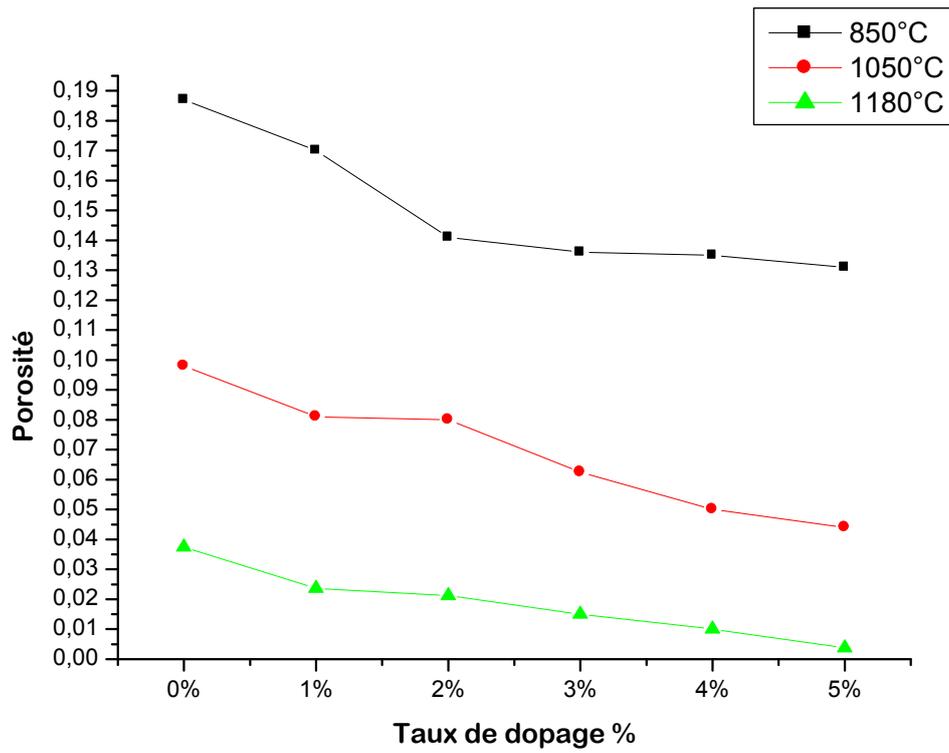


Figure III.7: La Porosité en fonction du taux de dopage.

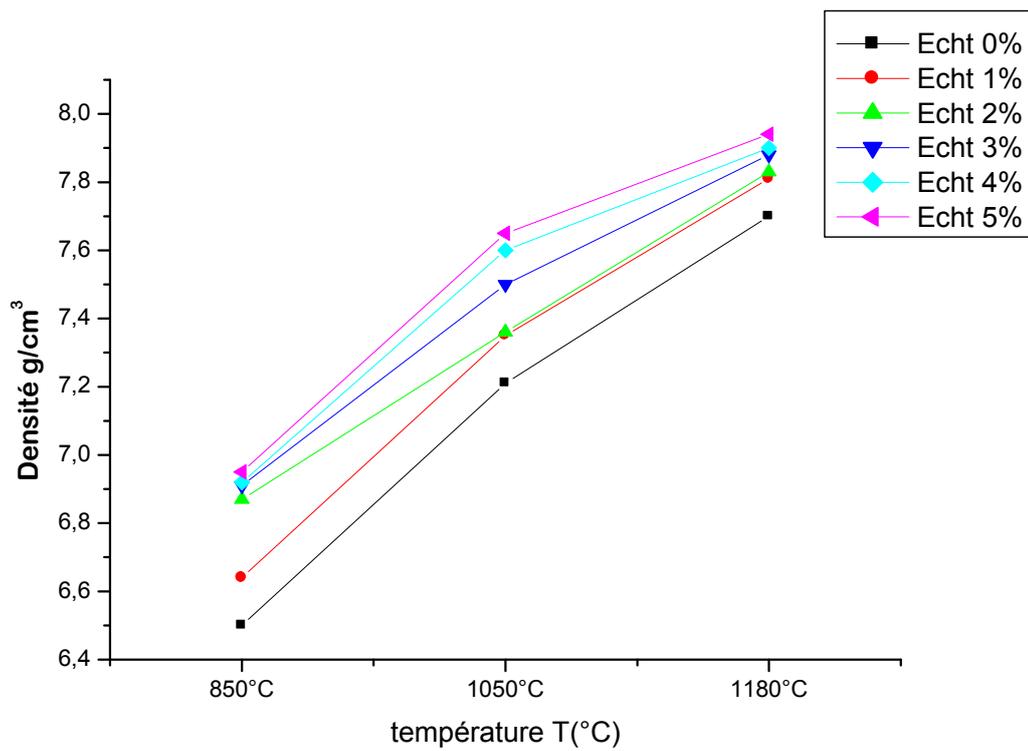


Figure III.8: Evolution de la densité en fonction de la température de frittage.

On observe l'augmentation de la densité de chaque échantillon dopé en fonction de l'augmentation de la température de frittage, comme en remarque une diminution de la porosité de chaque échantillon dopé en fonction de l'augmentation de la température de frittage, ce qui signifie que le volume de la maille diminue, c'est-à-dire, la structure devient compacte.

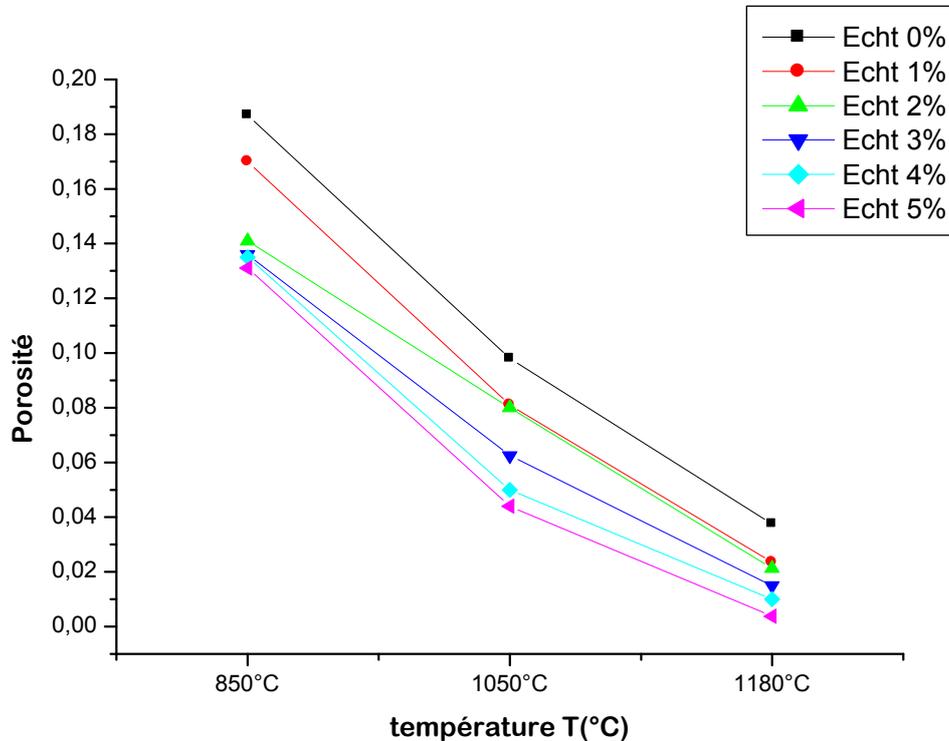


Figure III.9 : Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage.

b. Analyse de diffraction RX:

Une série d'échantillons a été préparée précédemment dans le **tableau III.2** pour l'analyse de **DRX**.

Pour la première analyse on a choisi les échantillons **n° = 2, 3 et 4** frittées à la température **T= 1050 °C**, donc les solutions solides sont respectivement:



Comme on a choisi pour la deuxième analyse les échantillons n°= 2, 4 et 5 frittés à la température $T= 1180\text{ }^{\circ}\text{C}$:



Au-dessous de la température de curie, la structure de la céramique **PZT** présente sous forme de deux phases, l'une tétragonale (**T**) correspondant à la composition riche en titane et l'autre rhomboédrique (**R**) correspondant à la composition riche en zirconium ^[9]. Dans la structure tétragonale, le raie (**200**) se dédouble en deux raies (**200**) et (**002**) et l'autre structure rhomboédrique (**R**), la raie (**200**) reste inchangée ^[8].

La frontière morpho-tropique de phase (**T+R**) est déterminée par 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**) représentée par trois types ^[12] :

- Allure qui présente trois maximums (**figure III.10.a**).
- Allure qui présente deux maximums (**figure III.10.a**).
- Allure présentant un maximum accompagné d'un point d'inflexion (**figure III.10.c**).

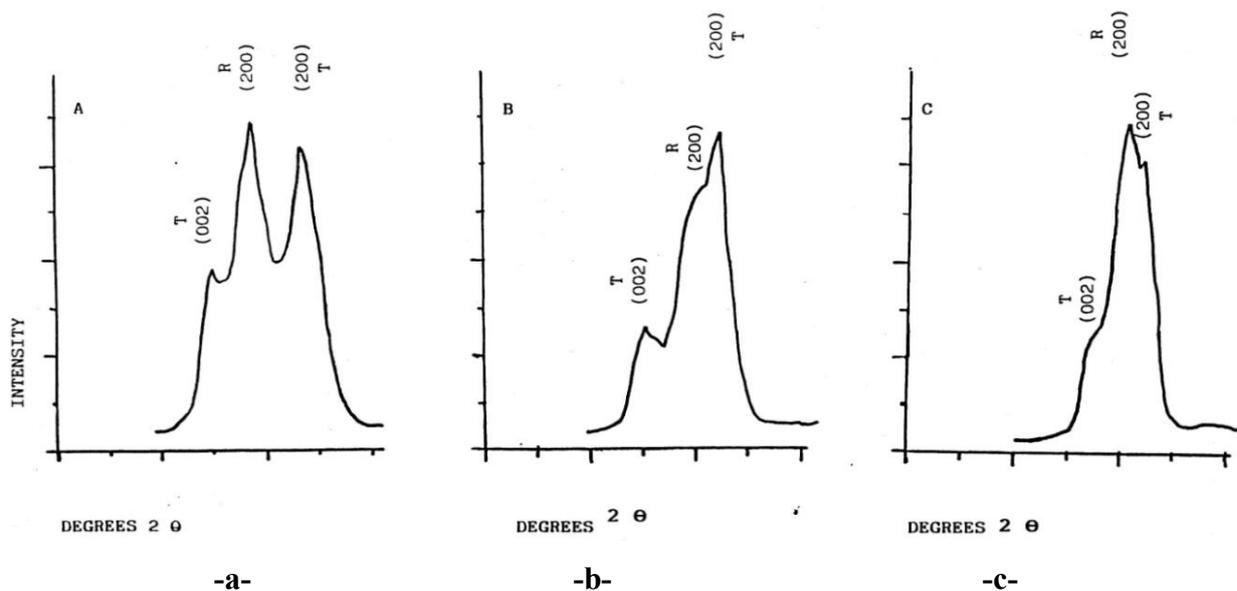


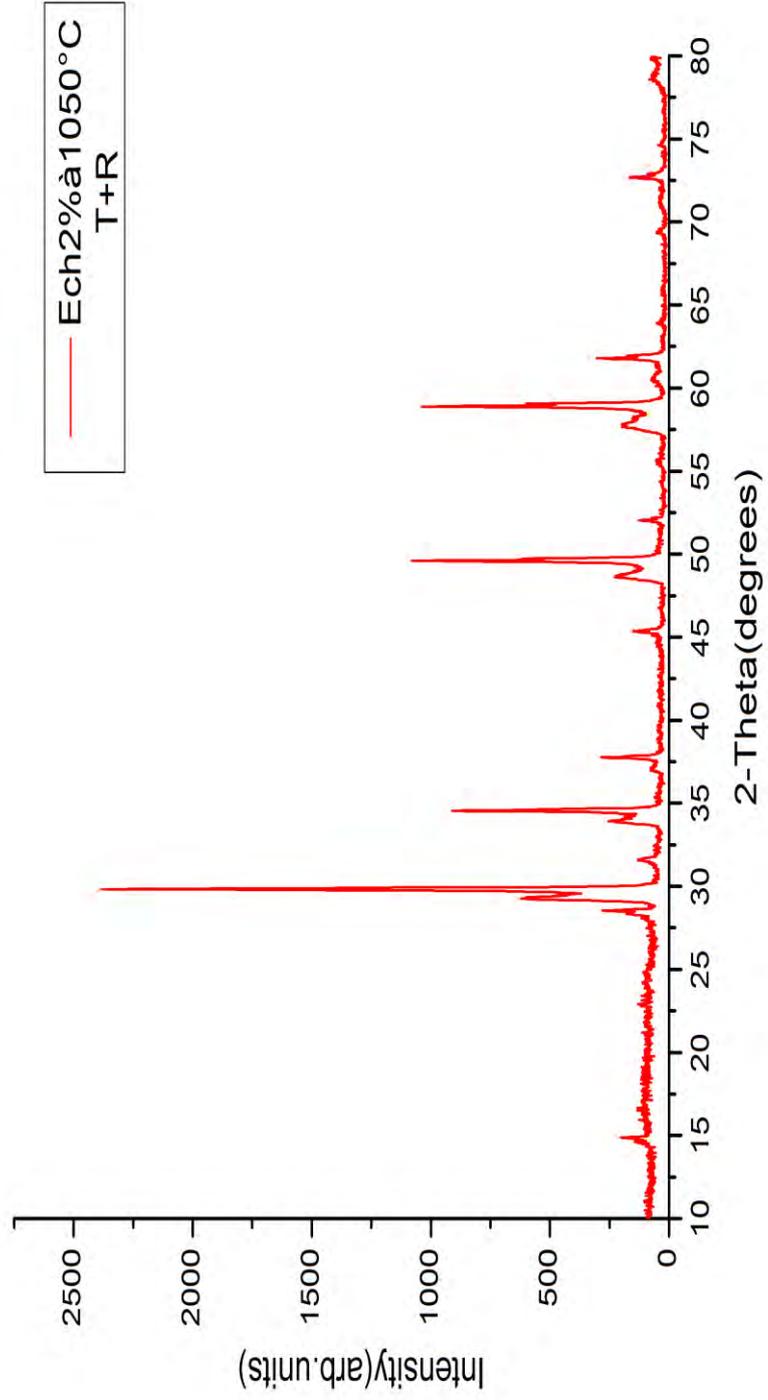
Figure III.10 : Les différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (**T+R**).

Pour le système binaire de la solution solide **PZT**, la frontière morpho-tropique de phase n'est pas une droite ^[13] mais en réalité c'est une surface, où coexiste les deux phases : la phase tétragonale (**T**) et la phase rhomboédrique (**R**) ^[9].

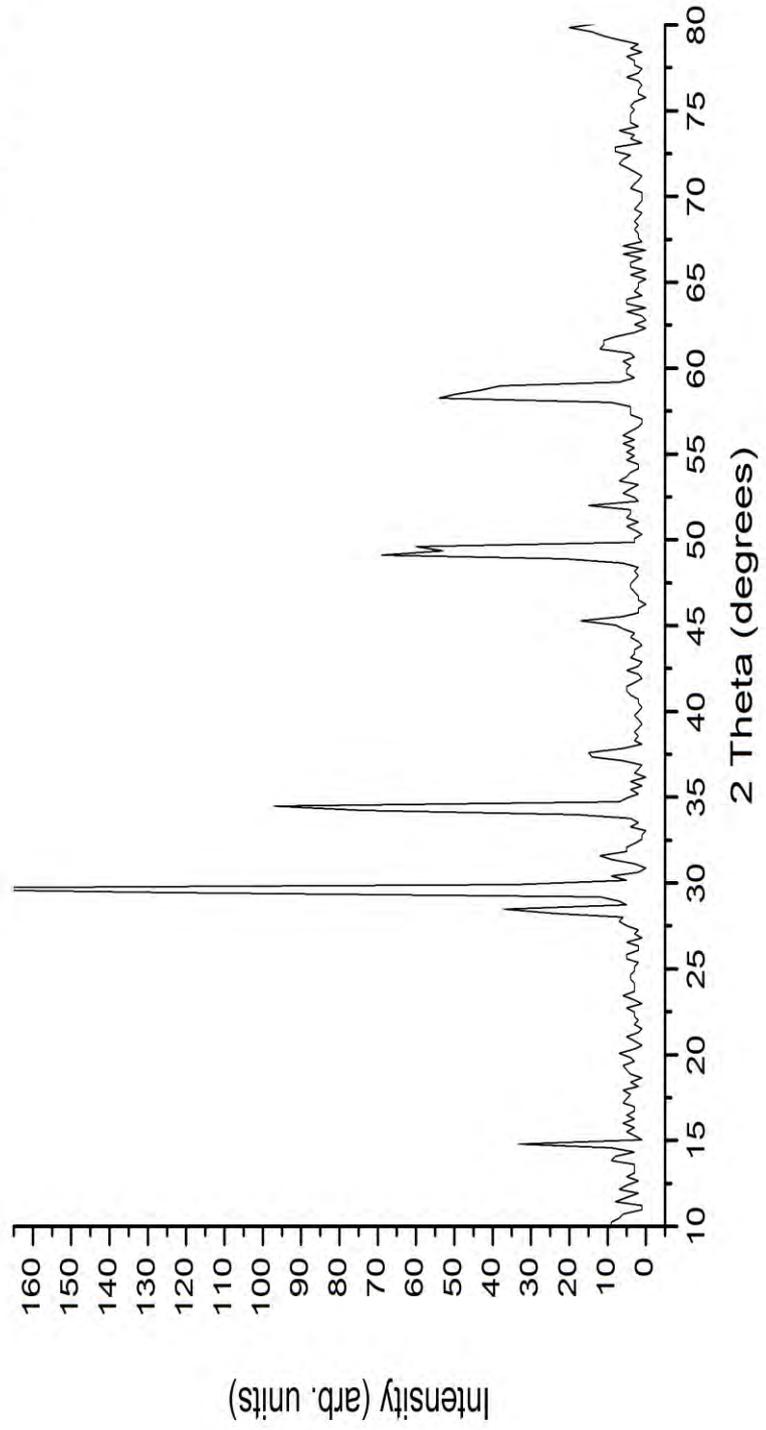
Les résultats des rayons X concernant les deux sections de notre composition qui à été frittée à 1050 °C et à 1180 °C, sont illustrés sur les deux **figures (III.11, III.12)** et par **le tableau III.5**.

❖ **Section (1): 1050 °C**

Présente les trois diagrammes de l'analyse de diffraction RX.



ech N°3 à 1050°C



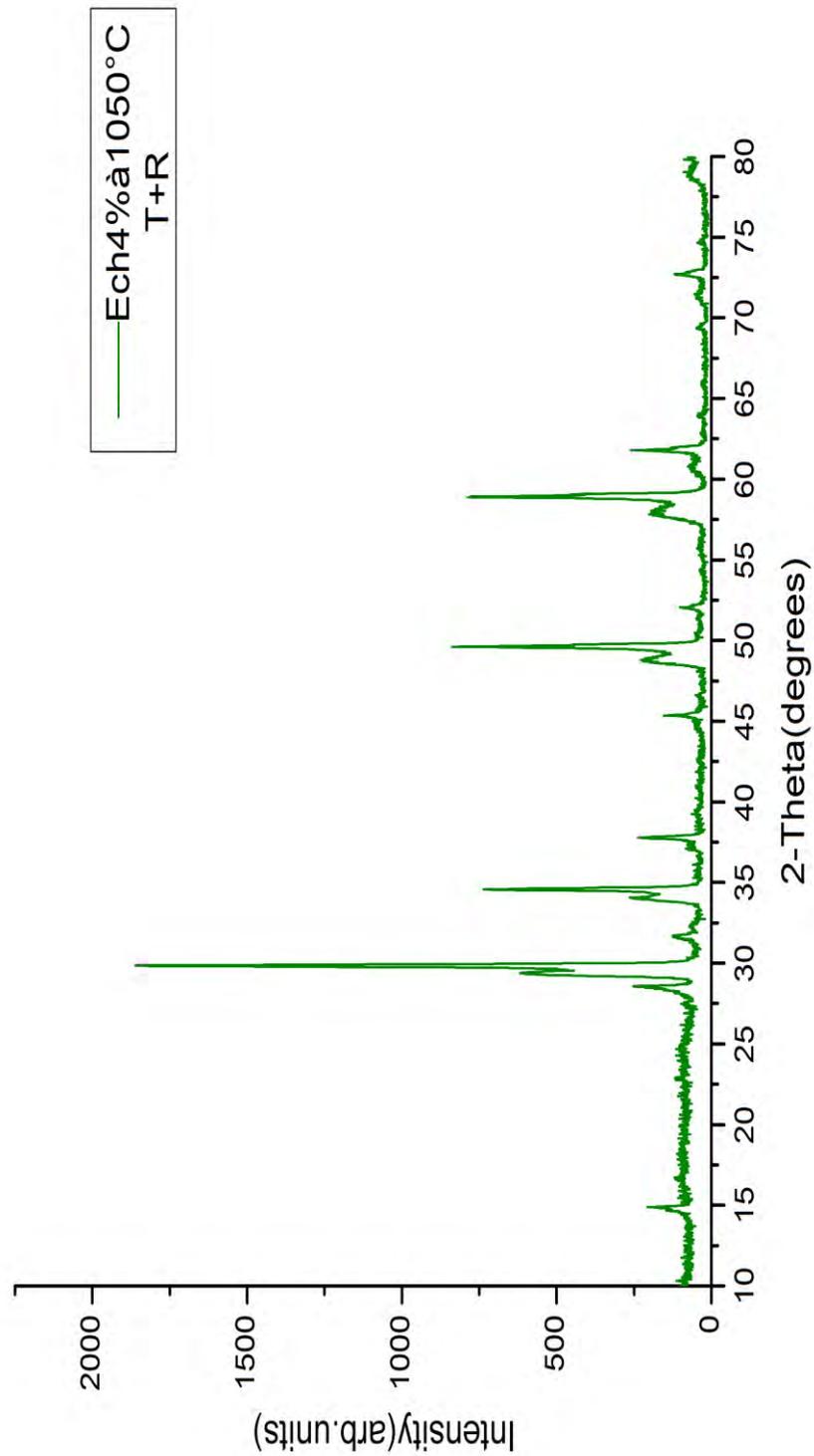
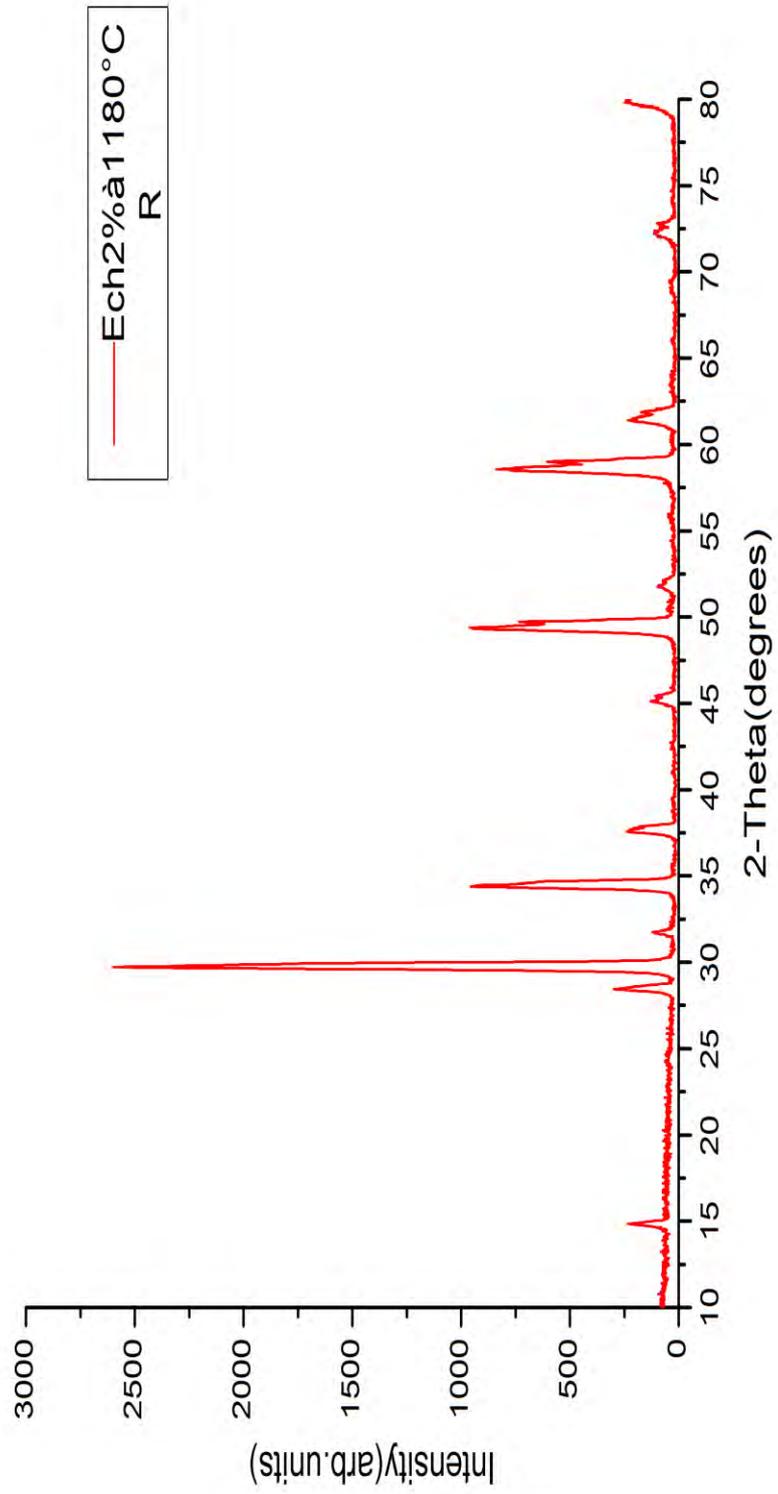


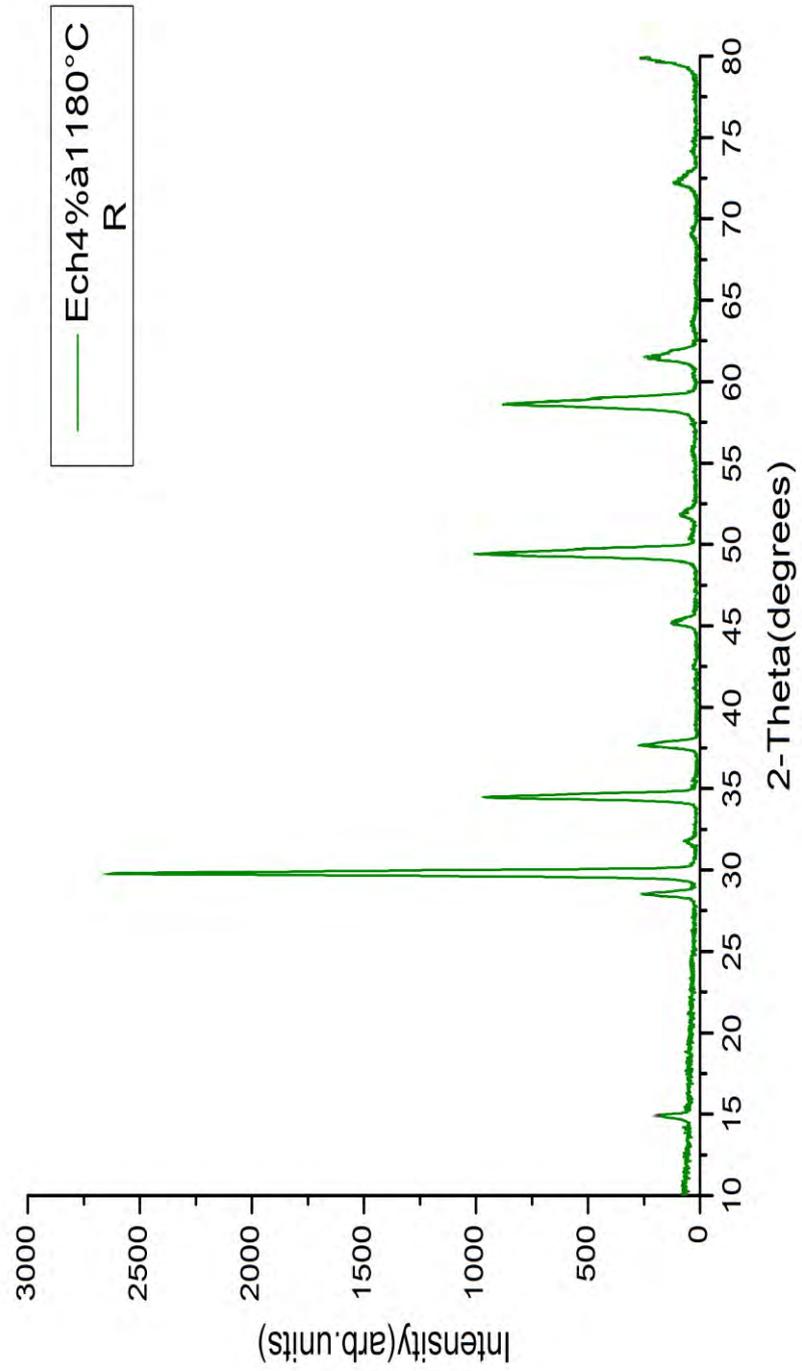
Figure III.11: Les diagrammes de rayons X des échantillons

2, 3 et 4 frittée à 1050 °C.

Section (2) : 1180°C

Présente les trois diagrammes de diffraction de **RX** de l'échantillon n°= 2,4 et 5





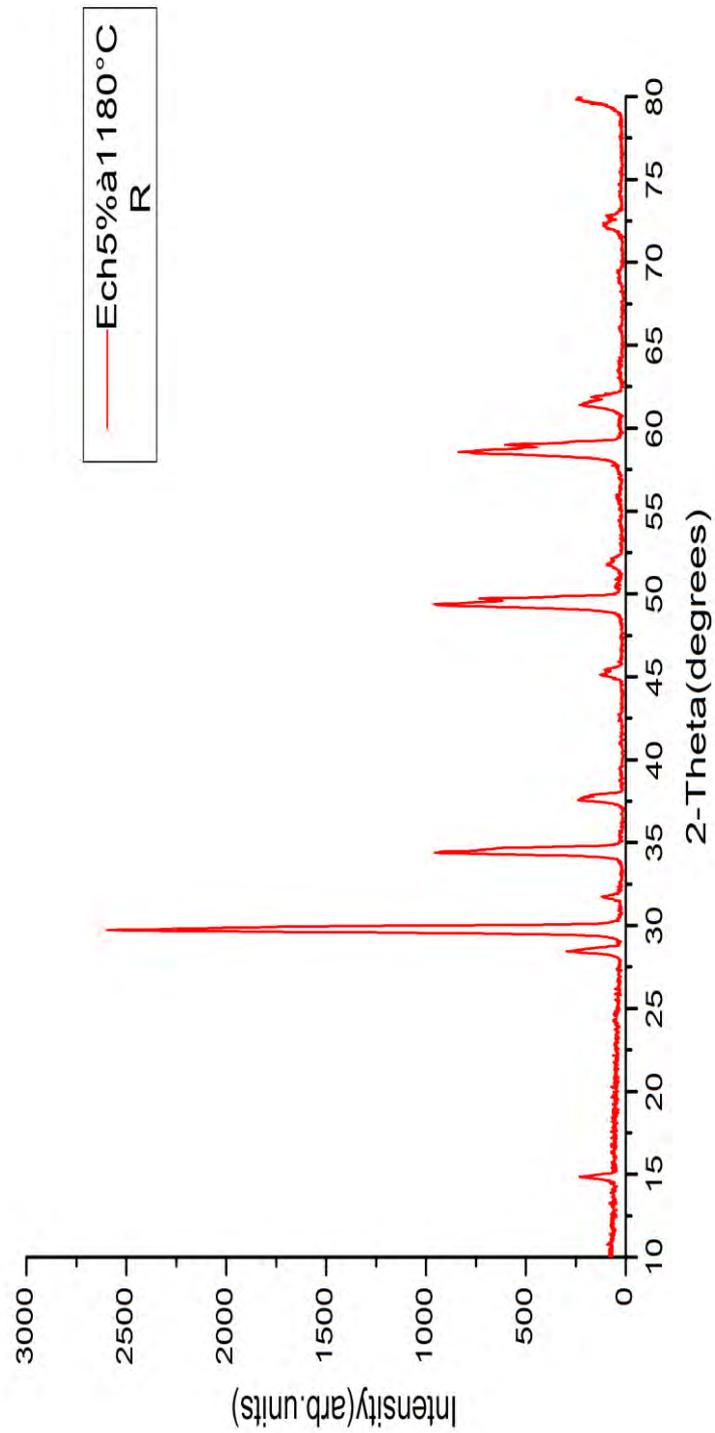


Figure III.12 : Les diagrammes de rayons X des échantillons

2, 3 et 4 frittée à 1180 °C.

Tableau III.5: Nature des phases cristallographiques à 1180 °C.

N° échant	1050°C	1180°C
N°= 2	T+R	R
N°= 3	T+R	–
N°= 4	T+R	R
N°= 5	–	R

A partir de ces résultats, on constate qu'il y a une région où les deux phases T et R coexistent. Cette région est détectée pour les compositions: N°= 2, N°= 3 et N°= 4 qui a été frittée à 1050 °C. Par contre les compositions frittées à 1180 °C correspondent à N°= 2, N°= 4 et N°= 5, montrent sans ambiguïté que le matériau obtenu est de structure rhomboédrique.

III.3.D. Conclusion :

Les échantillons frittés à la température de **1180°C** présente une densité proche de densité théorique.

Pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes températures de frittage la densité augmente avec l'augmentation du taux des dopants, et prend des valeurs maximales à **1180°C**, tandis que la porosité diminue à la même température de frittage.

Nous avons montré à partir des diagrammes **DRX** la coexistence des deux phases (**T+R**) pour l'ensemble des échantillons frittés à **1050 °C**.

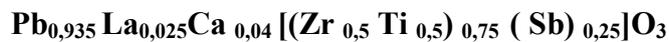
Références bibliographiques

- [1]-S.VENKATARAMANI and J. BIGGERS, *Céram. Bulletin*, Vol. 59, n ° 4, (1980), 462.
- [2]-T. Takechi, A. Tabuchi, K. Ado K. Honjo, O. Nakamura and H. Kageyama, *Grain size dependence of dielectric properties of ultrafine BaTiO₃ prepared by a sol-crystal method* «*Journal of materials science* 32, (1997), 4053- 4060.
- [3]-A. P. SINGH and al, *Journal of materials Science* 28, (1993), 5050-5055.
- [4]-Y. Matsuo and H. Sasaki, *J. Amer. Ceram. Soc.* 48, (1965), 289.
- [5]-T. Yamaguchi, H. Sho, M. Makamori and H. Kuno, *Ceramurgia Intn*, 2, (1976), 76.
- [6]-P. PIALY, thèse de doctorat, université de Limoges, (2009), 147.
- [7]-B. Jaffe. R.S. Roth, S. Marzullo and J. Res, *Nat. Pu. Std.*55, (1955), 239.
- [8]-A. I. Kingon, P. J. Terblanché and J. B. Clark, *ceramics Intn*, 8, (1982), 108.
- [9]-P. Air-Gur and L.Benguigui, *Solid State Commun*, 15, (1974), 1077.
- [10]-E. Jaren and P. Duran , *J. Phys*, 47, (1986), 537.
- [11]-D. L. Hankey and J.V. Biggers, *J. Amer. Ceram. Soc.* 64, (1981), 172.
- [12]-C. Benhamideche, A. Boutarfaia and S.E. Bouaoud, *Sil. Ind. Vol.*70, n°=9-10, (2005), 83.
- [13]-V. A.Isupov, *Sov. Phys. Solid State.*18, (1976), 529.

IV.1. Introduction:

L'addition d'impureté sous forme d'oxyde ou de composés à structure pérovskite au système $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ influe sur certains paramètres piézoélectriques tels que la constante diélectrique, l'angle de perte et la résistivité qui caractérisent chaque espèce de matériaux ^[1,2].

Ce chapitre est relatif à l'étude de la technologie de fabrication des céramiques piézoélectriques **PZT** et à la détermination de la constante diélectrique et la température de curie de la solution solide $\text{N}^\circ = 4$, $\text{N}^\circ = 3$ et $\text{N}^\circ = 5$



Notée : **PZT-LCS**.

IV.2.Partie Expérimentale:

Pour faire les mesures diélectriques, les pastilles sont métallisées à l'aide d'une couche mince de la patte d'argent sur les deux faces. Les échantillons $\text{N}^\circ = 3$ et $\text{N}^\circ = 4$ ont subi un frittage à **1050 °C** et **1180 °C** pendant **six heures** avec un pas de vitesse de la température **5 °C/mn**.

Après séchage, les pastilles métallisées vont subir une calcination à **500 °C** pendant trente minutes pour la fusion et l'accrochage de la pâte. Le contrôle de vitesse est nécessaire afin d'éviter le bullage, la carbonisation des composants organiques de la pâte d'argent et avoir des pastilles non poreuses.

IV.3.Résultats et discussion:

a. Mesure de la constante diélectrique:

L'appareillage utilisé pour mesurer la constante diélectrique a été mis au point au laboratoire de chimie appliquée dirigée par le professeur Ahmed Boutarfaia de l'université Biskra.

L'étude des composés ferroélectriques à forte constante diélectrique nécessite généralement l'utilisation :

- D'un pont de mesure de capacité du diélectrique, nous avons employé un générateur **Radio GR 716**, du type **Schering**, équipé d'un détecteur de zéro et travaillant dans la gamme de fréquence **0,1 kHz à 100 kHz**. Cet appareil permet d'atteindre la constante diélectrique ϵ' et l'angle de perte $\text{tg}\delta$ du matériau moyennant quelques corrections classiques (déduction de capacité et du câble de la cellule, etc...). Ce pont est couramment utilisé pour les mesures diélectriques en fonction de la température et de la fréquence. La capacité de l'échantillon étant connue près de **0,1 pF**.
- D'une cellule porte échantillon pouvant être employé dans une gamme de température assez large. Des modèles sont commercialisés, mais l'adaptation à chaque problème particulier est en général difficile.

La permittivité relative a été calculée par la formule suivante ^[3] :

Où :

$$\epsilon' = \frac{C_{\text{écht}} - C_{\text{cell}}}{C_{\text{vid}}}$$

$C_{\text{écht}}$: capacité de l'échantillon considéré.

C_{cell} : capacité de la cellule égale à **179 pF**.

$C_{\text{vid}} = (1 / 4 \pi \epsilon_0) \cdot (S/e) = 0,694 \cdot [D^2 (\text{cm}^2) / e (\text{mm})]$.

L'échantillon considéré est de diamètre (**D = 1,26 cm**) et d'épaisseur (**e = 1,09 mm**)

Donc la capacité vide est $C_{\text{vid}} = 1,01$.

b. Mesure de la perte diélectrique (tgδ):

Les valeurs de la perte diélectrique sont données par cette équation :

$\text{tg}\delta = R_S C_P \omega$ et $\omega = 2\pi f$ (f : Fréquence de mesure kHz)

Donc : $\text{tg}\delta = R_S C_P \cdot 2\pi f$

La variation de permittivité relative et l'angle de perte $\text{tg } \delta$ en fonction de la température, mesuré à **10 kHz**, sont représentés respectivement sur les **figures (IV.2, IV.3, IV.4 et IV.5)**.

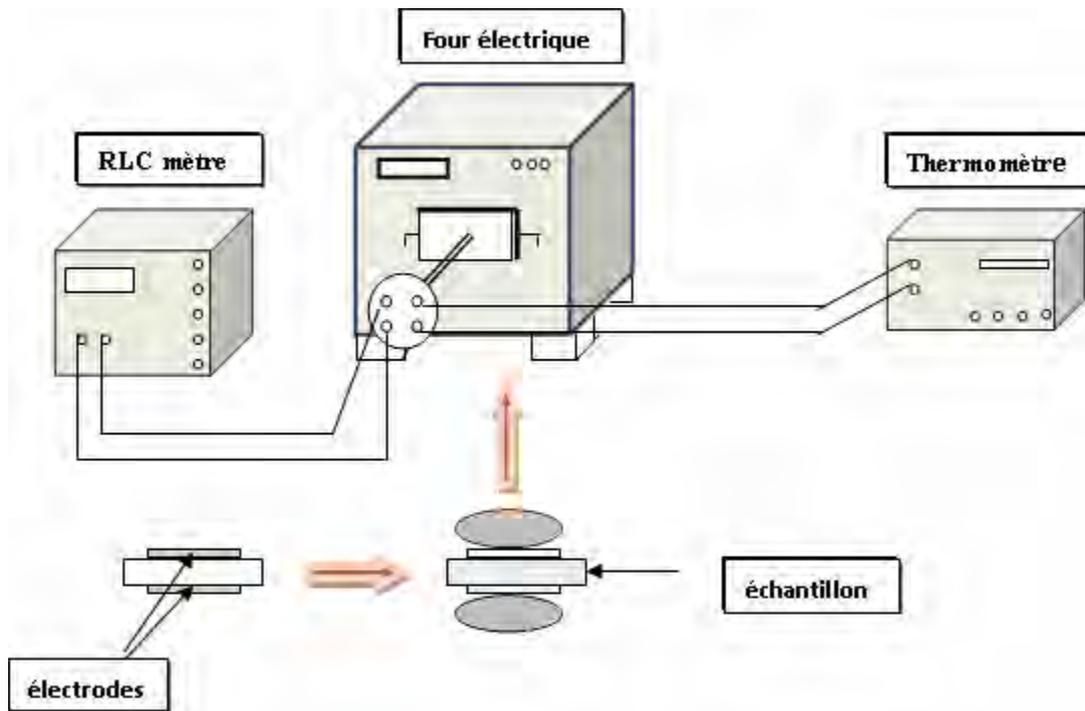


Figure IV. 1: Schéma des mesures de la permittivité relative et de l'angle de perte.

- L'allure de l'échantillon N° = 3 et N° = 4 frittées à la température $T = 1050^\circ\text{C}$, présentent un pic important à 350°C , cette température est la température de curie.
- La constante diélectrique de l'échantillon N°= 3 correspondante à cette température est de l'ordre de $\epsilon_{r1} = 11900$. A la température ambiante 25°C , ϵ_{r1} est de 255.
- Le constant diélectrique de l'échantillon N°= 4 correspondant à la même température de curie est de l'ordre $\epsilon_{r2} = 10988,5$. A la température ambiante 25°C , ϵ_{r2} est de 244,82.

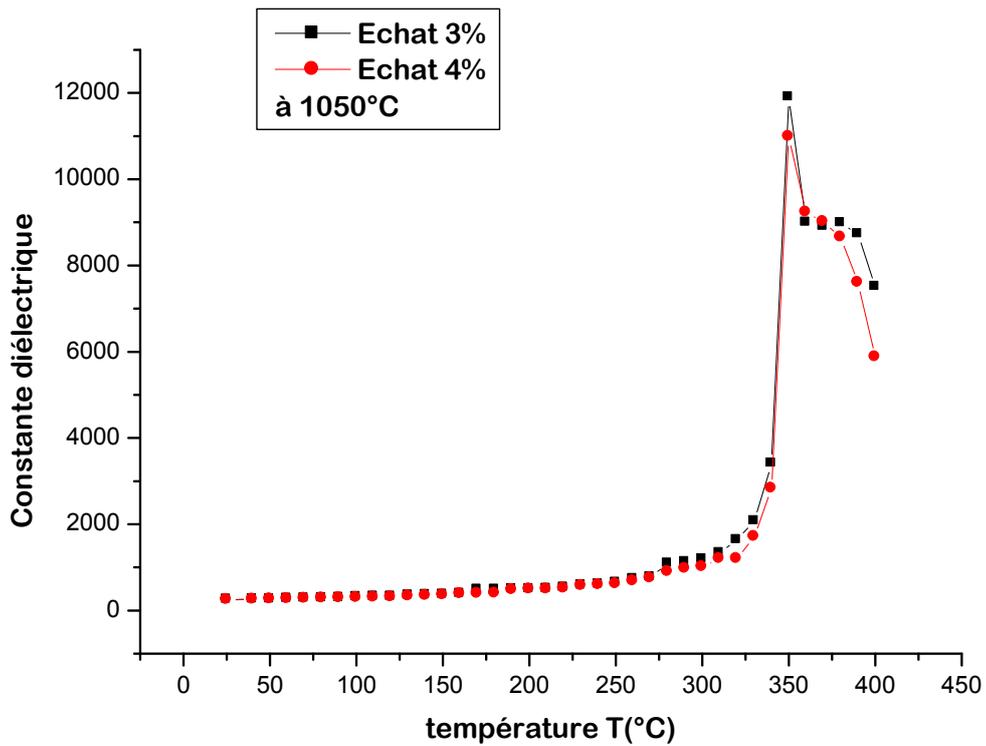


Figure IV. 2: Variation de la constante diélectrique en fonction de la température.

La courbe de variation de la constante diélectrique en fonction de la température ne montre aucune anomalie de la constante diélectrique entre **20 -350 °C**. La permittivité ϵ' croît avec l'augmentation de la température et par la suite une forte permittivité, elle pourrait d'ailleurs résulter d'un léger écart à la stœchiométrie lors de la préparation des échantillons ^[4].

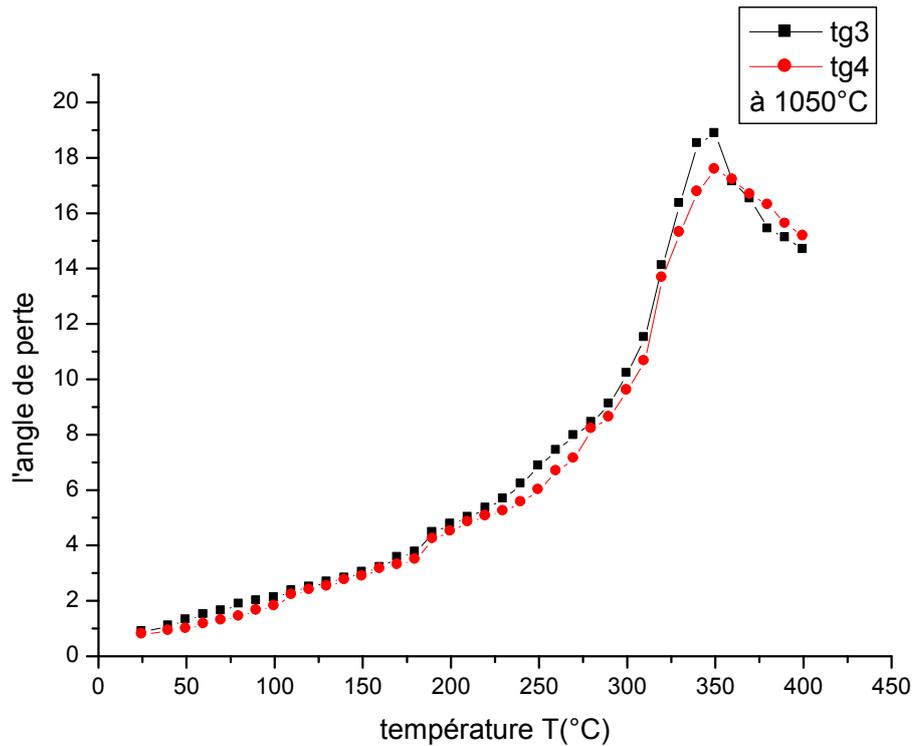


Figure IV.3 : Variation de l'angle de perte en fonction de la température pour les deux échantillons 3 et 4 frittés à 1050 °C.

La variation de l'angle de perte $\text{tg}\delta$ en fonction de la température, confirme l'allure de la constante diélectrique.

- L'allure de l'échantillon N° = 3 et N° = 4 fritté à la température $T = 1180$ °C, présente un pic important à 350 °C, cette température est la température de curie.
- La constante diélectrique de l'échantillon N° = 3 correspondante à cette température est de l'ordre de 13570. A la température ambiante est de l'ordre de 379.
- La constante diélectrique de l'échantillon N°= 4 correspondante une même température de curie est de l'ordre 13562,8. A la température ambiante 25°C est de l'ordre de 375,52.

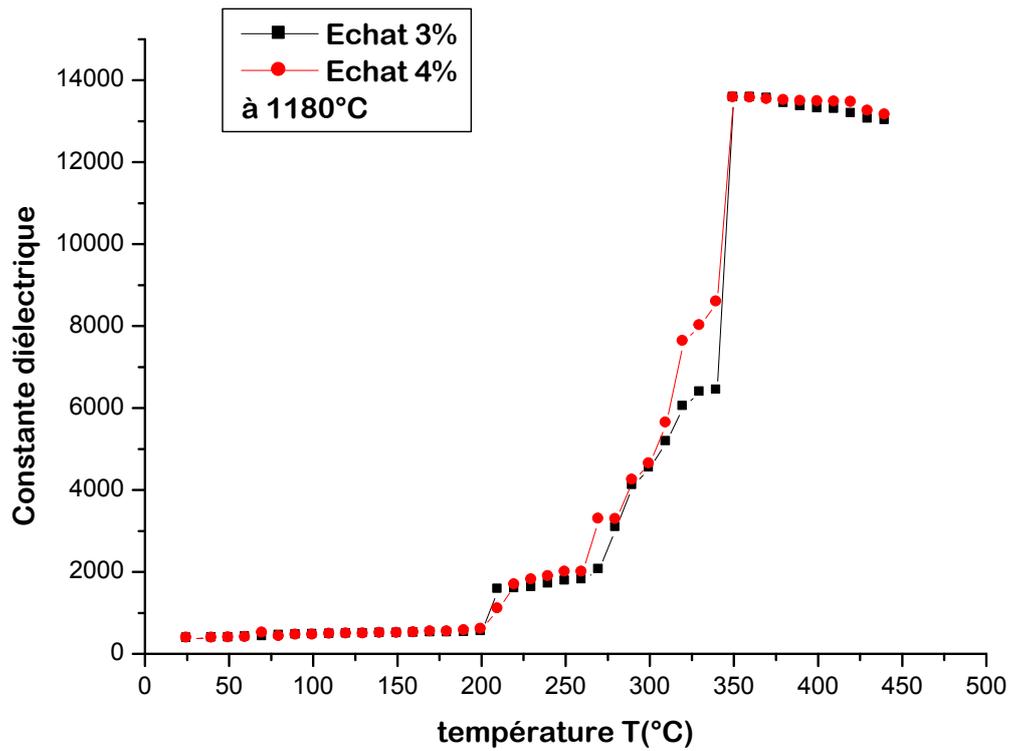


Figure IV. 4: Variation du constant diélectrique des échantillons 3 et 4 frittées à T= 1180 °C

Même observation que la précédente, La permittivité ϵ' croit avec l'augmentation de la température et par la suite une forte permittivité.

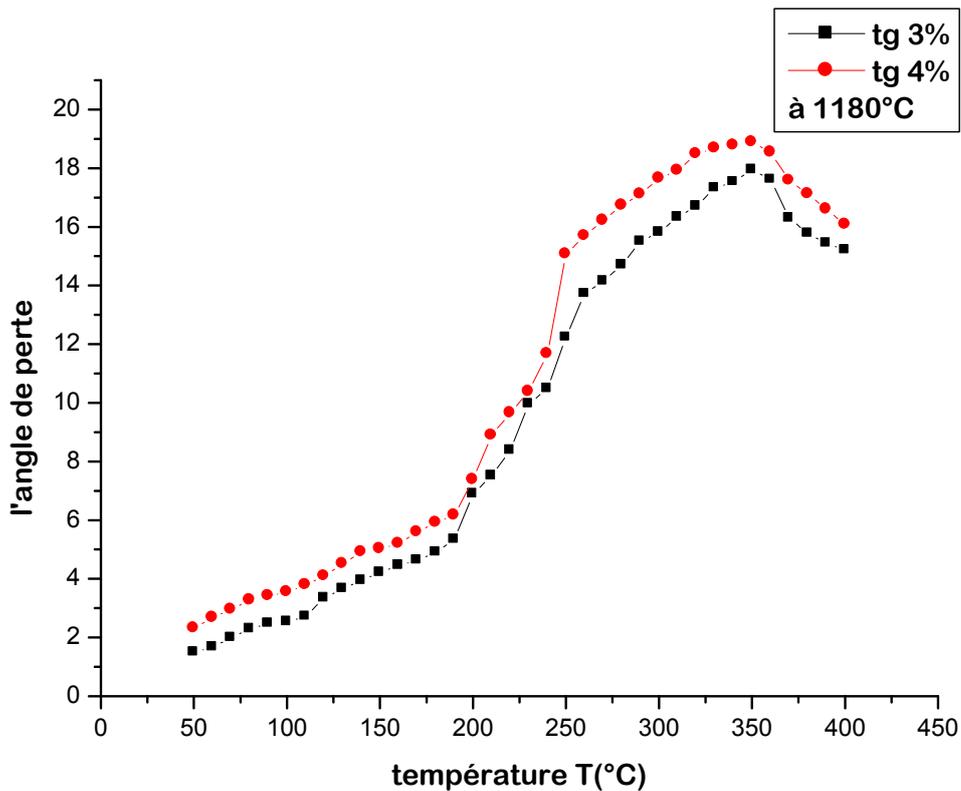


Figure IV.5: Variation de l'angle de perte en fonction de la température des deux échantillons 3 et 4 frittés à $T=1180\text{ °C}$.

La variation de l'angle de perte $\text{tg}\delta$ en fonction de la température, confirme l'allure de la constante diélectrique.

On résume nos résultats de la constante diélectrique à différentes température de frittage pour les deux échantillons 3 et 4 dans le **tableau IV.1** suivant :

Tableau IV.1: Valeurs du constant diélectrique des deux échantillons 3 et 4 frittés à différentes température de frittage.

Echant	Echant 3% (1050 °C)	Echant 4% (1050 °C)	Echant 3% (1180 °C)	Echant 4% (1180 °C)
ϵ_r a T ambiante	255	244,82	379	375,52
ϵ_r a T de curie	11900	10988,5	13570	13562,8

C. La Résistivité:

Les valeurs de la résistivité sont données par cette équation :

$$\rho = R_s \cdot S/\Phi \quad \text{et} \quad S = \pi (R/2)^2$$

Donc : $\rho = R_s \cdot \pi (R/2)^2 / \Phi$

Φ : diamètre

La variation de la résistivité des échantillons **3% et 4%**, frittées à des températures **1050 °C et 1180 °C**, sont représentés respectivement sur les **figures (IV.6 et IV.7)**.

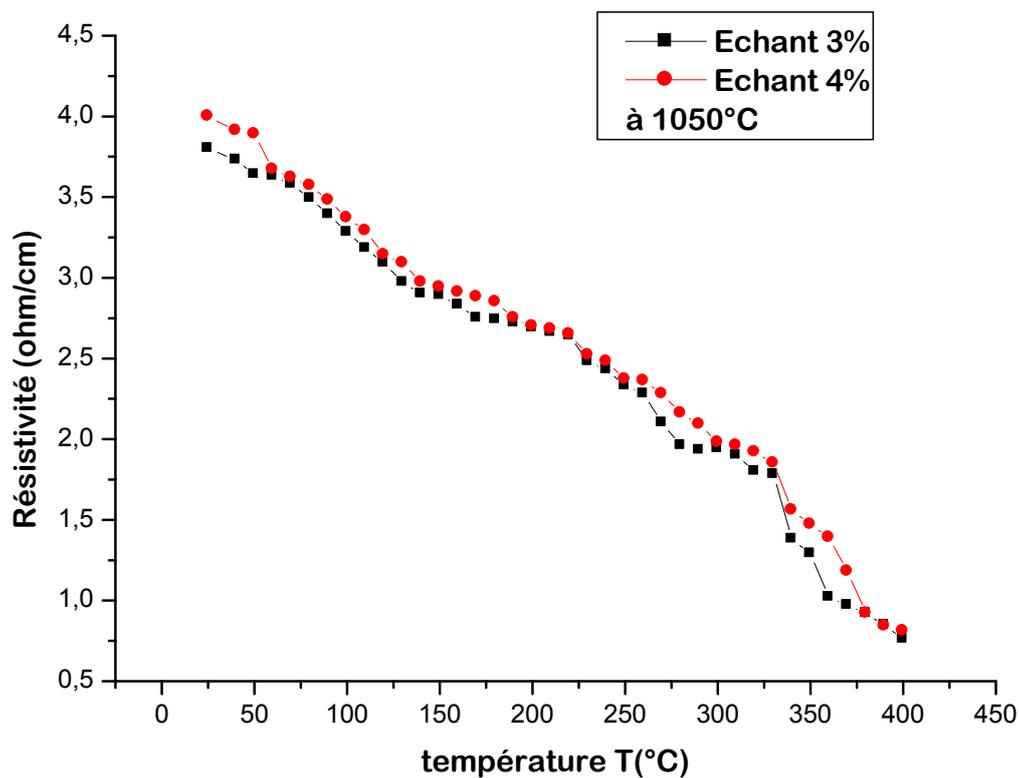


Figure IV. 6: Variation de la résistivité en fonction de la température de l'échantillon N° = 3 et N° = 4 à T = 1050°C.

Sur les courbes de la résistivité en fonction de la température, on constate que la résistivité des matériaux de type PZT diminue avec l'augmentation de la température, car à haute température l'énergie thermique peut être suffisante pour rompre quelques liaisons ioniques ou covalentes et entraîne une certaine mobilité des ions.

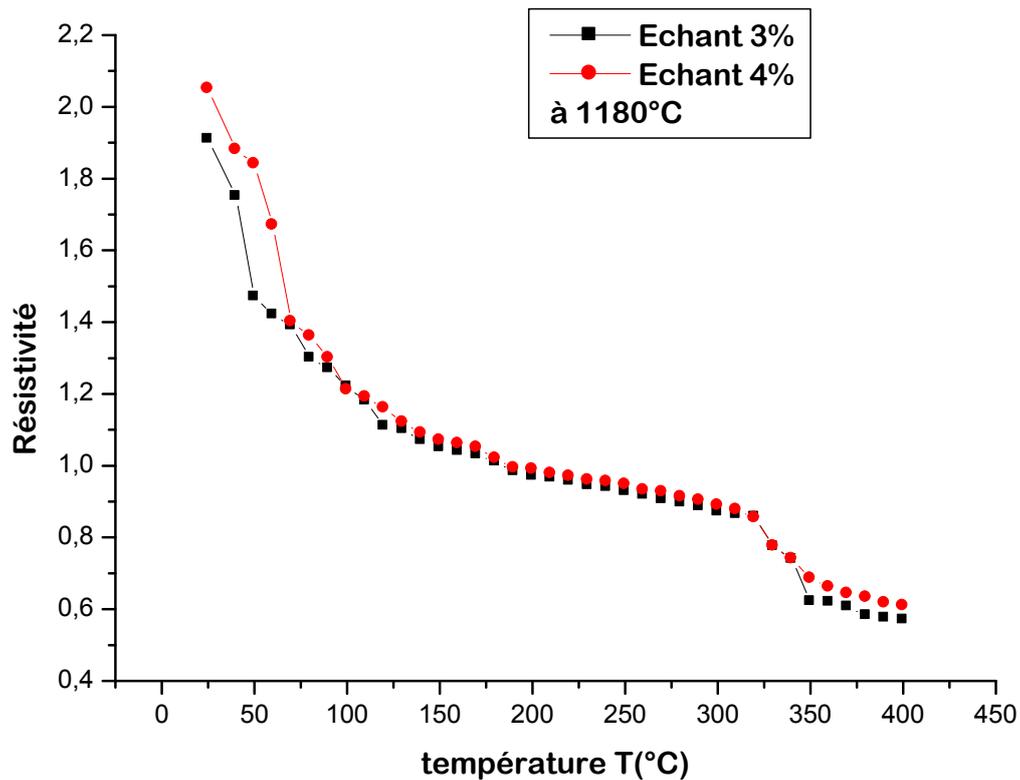


Figure IV.7: Variation de la résistivité en fonction de la température de l'échantillon N°= 3 et N°= 4 à T = 1180 °C.

Même observation que les allures précédente, mais on remarque que la résistivité de des deux échantillons 3 et 4 frittés à deux température de frittage 1050 °C et 1180 °C diminué avec l'augmentation de la température.

IV.4.Conclusion:

- ❖ Les conditions techniques de la synthèse des deux céramiques PZT dopé de l'échantillon N° =3 et N° =4:



Sont:

- Température de calcination préliminaire : **850 °C** pendant 6 heures.
- Température de frittage : **1050 °C** et **1180 °C**.
- ❖ Les propriétés physiques de ses solutions solides:
 - Constante diélectrique : **X= 0,02** à **1050 °C** est $\epsilon_r = 11900$
à **1180 °C** est $\epsilon_r = 13570$
X= 0,03 à **1050 °C** est $\epsilon_r = 10988,5$
à **1180 °C** est $\epsilon_r = 13562,8$
- Quand on augmente le taux de dopant, la permittivité diminue peu à peu.
- Quand on augmente la température de frittage la permittivité augmente.

- La température de curie à **1050 °C** est $T_{C1} = 350 °C$
Et à **1180 °C** est $T_{C2} = 340 °C$

Références bibliographiques

[1]-**B. Jaffe.R.S. Roth and S. Marzullo**, *J. Res. Nat. Pu. Std.* 25, (1954), 809.

[2]-**V.A. Isupov**, *Sov. Phys- Solid State Commun*10, (1968), 989.

[3]-**B.Dominique**, *Thèse de doctorat, université de Rennes I*, (1978).

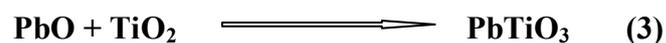
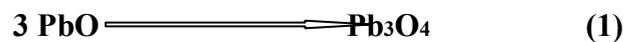
[4]-**E. Sawaguuchi**, *J. Phys, Soc, Japan* 8, (1953), 615.

Conclusion Générale

Au stade actuel de notre étude sur le système ternaire: $\text{Pb}_{1-x} \text{La}_z \text{Ca}_x[(\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y})_{0,75} (\text{Sb})_{0,25}]\text{O}_3$.

Il semble nécessaire de tirer quelques conclusions et confirmer certaines hypothèses que nous avons avancées. L'intérêt présenté par les céramiques piézoélectriques de type **PZT** nous a amené à synthétiser de nouveaux matériaux.

En premier lieu, nous avons étudié la morphologie de céramique **PZT** de la solution solide zirconate-titanate de plomb, à l'aide de l'analyse calorimétrique différentielle (**DSC**) et l'analyse thermique différentielle (**ATD**), nous avons déterminé le mécanisme réactionnel de la formation de la solution solide **PZT** en présence des oxydes de base **PbO**, **ZrO₂**, **TiO₂** et les oxydes dopants **La₂O₃**, **CaCO₃** et **Sb₂O₃**. Le mécanisme est le suivant :



La température de formation de zirconate-titanate de plomb (**PZT**) est environ **700 °C**. Cela est associé à la diffusion de **Zr⁺⁴** et **Pb⁺²** dans la structure pérovskite de titanate de plomb jusqu'à saturation.

Par la suite, les échantillons frittés à la température **1180 °C** présentent une densité proche de la densité théorique.

Nous constatent aussi, que l'ajout des dopants augmente la densité pour l'ensemble des échantillons dopés de **1%** jusqu'à **5%**, cette densification est caractérisée par une diminution de la porosité. Ce qui signifie que le volume de la maille diminue, c'est-à-dire, la structure devient compacte.

Par la méthode d'analyse de diffraction de RX, nous avons déterminé la frontière morpho-tropique de phase (Tétraгонаle + Rhomboédrale) dans les céramiques piézoélectriques de type **PZT** en présence des oxydes **La₂O₃**, **CaCO₃** et **Sb₂O₃**. L'effet des dopants sur la densité et la porosité de la solution solide **PZT-LCS** a été étudié. On a constaté que l'allure de la courbe de la porosité est l'inverse de celle de la densité, l'augmentation de la densité implique une diminution du nombre et de dimensions des pores, donc le volume de la maille diminue et par conséquent la structure devient plus compacte.

En dernier lieu, nous avons caractérisé ces nouveaux matériaux piézoélectriques par leurs propriétés physiques telles que la température de curie, constante diélectrique, l'angle de perte et la résistivité en fonctions des différentes températures de frittage et de fréquences. .

- ❖ Les conditions techniques de la synthèse de la solution solide **PZT** dopé:
 - Température de calcination préliminaire : **850 °C** pendant 6 heures.
 - Température de frittage: **1050 °C** et **1180 °C**.
- ❖ Les propriétés physiques de ses solutions solides :
 - Constante diélectrique : **X= 0,02** à **1050 °C** est $\epsilon_r = 11900$
à **1180 °C** est $\epsilon_r = 13570$.
X= 0,03 à **1050 °C** est $\epsilon_r = 10988,5$
à **1180 °C** est $\epsilon_r = 13562,8$.
- Quand on augmente la valeur de dopant, la permittivité diminue peu à peu.
- Quand on augmente la température de frittage la permittivité augmente.
 - La température de curie à **1050 °C** est $T_{C1} = 350 °C$
et à **1180 °C** est $T_{C2} = 340 °C$

Mots Clés: PZT/ Structure pérovskite/ ATD/ DSC/ RX/ densité/ Porosité/ Propriétés diélectriques.

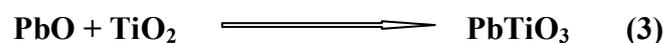
Abstract:

At this stage of our study on the ternary system: $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_z\text{Ca}_x[(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{0.75}(\text{Sb})_{0.25}]\text{O}_3$.

It seems necessary to draw some conclusions and confirm certain assumptions we have made progress. Interest presented by the piezoelectric ceramic **PZT** type led us to synthesize new materials.

First, we studied the morphology of **PZT** ceramics of the solid solution of lead zirconate titanate, using a differential scanning calorimetry (**DSC**) and differential thermal analysis (**DTA**). We determined the mechanism forming reaction of the solid solution in the presence of **PZT** base oxides **PbO**, **ZrO₂**, **TiO₂** and doping oxides **La₂O₃**, **CaCO₃** and **Sb₂O₃**.

The mechanism is following:



The temperature of formation of lead zirconate titanate (**PZT**) is about **700 °C**. This is associated with the diffusion of **Zr⁺⁴** and **Pb⁺²** in the structure of perovskite lead titanate up to saturation.

Subsequently, the sample sintered at a temperature of **1180 °C** has a density close to theoretical density.

We as note, as the addition of the doping agents increases the density for the unit of the doped samples of **1%** up to **5%**, this thickening is characterized by a reduction in porosity. What means that the volume of the mesh decreases, the structure becomes compact.

By the method of analysis of diffraction of X-ray, we determined the border morphotropic of phase (Tétragonal + Rhomboédral) in piezoelectric ceramics of type **PZT** in the presence of the oxides **La₂O₃**, **CaCO₃** and **Sb₂O₃**. The effect of the doping agents on the density and the porosity of solid solution **PZT-LCS** were studied. It was noted that the shape of the curve of porosity is the reverse of that of the density, the packing implies a reduction in the number and dimensions of the pores, therefore the volume of the mesh decreases and consequently the structure becomes more compact.

Lastly, we characterized these new piezoelectric materials by their physical properties such as the temperature of Curie, permittivity, the loss angle and the resistivity according to the various temperatures of sintering and frequencies.

Technical conditions for the synthesis of **PZT** solid solution:

Preliminary calcinations temperature: **850 ° C**, for **6 hours**.

Sintering temperature: **1050 °C** and **1180 °C**.

The physical properties of solid solutions:

Dielectric constant: **X = 0.02** at **1050 °C** is $\epsilon_r = 11900$

at **1180 °C** is $\epsilon_r = 13,570$.

X = 0.03 at **1050 °C** is $\epsilon_r = 10988.5$

at **1180 °C** is $\epsilon_r = 13562.8$.

When we increase the value of doping, the permittivity decreases gradually.

And when increasing the sintering temperature increases the permittivity.

The Curie temperature to **1050 °C** is $T_{CT1} = 350 °C$ and **1180 °C** is $T_{C2} = 340 °C$

Mots Clés: PZT/ Structure perovskite/ DTA/ DSC/ X-ray/ density/ Porosité/ Proprieties dielectric.

لخاتمة

ف زلش حخي داسر بكمي ل طول الك :



بدوي ل كروس ياسر ال صرث كغ الاسو بچ دورك كك غ الاقش اكب د أب أشرب قني. ولصذح لار قنيب ع PZT ناسر بي كك ش كغ طخ قهب زج غل ادا ل ج ذح. أولا ق ببت ناسر عيس فن ج ناسر بي ك PZT ي ح ميدي رنيب صرس كيب دلش طاص، ورنك بسر خذو ل كيب نسي ل س ح رنيب ك (DSC) ولزح م رنيب ك (ل خر ل ي) DTA. ح ي ظ ل خ شرك مني فك م قني ل ل ح في و ج دكس ذ PZT ي غ ل ش ح ق كذح، ZrO_2 ر (2) و بكس ذ La_2O_3 ل س طبد، ل ش شيب د ل كس و CaCO_3 و ل خ $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Le}$ كمي ل ح لني :



س ج خ شيل شرك م رنيب صرس كيب دلش طاص (PZT) حل 777 س ج ي ئة. و شرج زاي غ شش طرس ق و +4، 2+ ل ش بطص ف ك م رنيب دلش طاص pérovskite م ظم لى ل ش ج غ.

في وق ذ لاحق، وك خ كرس ك ذ س ج خ شيل ح 8887 س ج ي ئة ذب ل نغ و ش ج ي ل ل نغ ل ط ش. س ج ذ ج ذ ا كيب ا ك ب فخي dopants ل نغ س ص ث ح 1% ح ي ل ك خ ي ذ ن ش ج 5%، اوس برك. قذ لاحظ ذ كفن ك م ب ح ف ل نغ فخي ق م ز ل خ ط ح. ل ل نغ ف ز س ر خ ف غ ط ب ي ل س ي خ. طر ه ف ك م ك خ ي خ ن م ع و ط خ ي س ج ل ش رة، و ا ق ب ع ل س ي خ ي ك م ك خ ي خ ن م ع و ط خ ي س ج ل ش رة. س ج ل ش رة ح.

ز ا ب ا ا ق ب ع ح ي ل خ ه، و هو ا ب ي، و ه ك م و س داد ط ع ا.

ف ز ب داسر خ ك خ ي ا ق ب ض ي ي ل طول الك PZT ثن ق س خ م ع ح د و ي ش ح (morphotropic FMP). ي خ ال ل اس ه ط ر ح م ح د الا ك ب ناسر خ ك ق ب ل نغ و كمي الح د و ي ش ح morphotropic ي ش ح ش ب ك ل ز و ل ب + Rhomboédrale ف ناسر بي كك ش كغ طخ PZT ي ع ا ك س ذ ف ح كس La_2O_3 ، ل ش شيب د ل كس و CaCO_3 ، Sb_2O_3 رنيش ي dopants ذك ب ل نغ فخي، ل س ي خ و ح ميدي ن و فن س ذ PZT-LCS. ج ذ ا شرك م ل ح ي ل س ي خ ك ك س ر ن ك ب فخي. طر ه ف ن ت ا ك ب فخي ا ق ب ب ك ف ك د و ح ي ل س م، و ثن ي ن ف ا ح ي ل خ ه، و ثن ي ن ق ه م ك م ر ط ح ل ش ا ب ي.

أخيراً، أحرزنا نتائجاً مثيرة للاهتمام في دراسة تأثير درجة الحرارة على الخصائص الكهروضوئية لمركب PZT في ظل ظروف مختلفة. أظهرت النتائج أن الخصائص الكهروضوئية لمركب PZT تتغير بشكل ملحوظ مع تغير درجة الحرارة، حيث لوحظت زيادة في التيار الكهروضوئي مع ارتفاع درجة الحرارة. هذه النتائج لها أهمية كبيرة في تصميم الأجهزة الكهروضوئية التي تعمل في بيئات مختلفة.

نشرنا هذه النتائج في مجلة PZT في العدد 10 لسنة 2023.

مركب PZT له خصائص كهروضوئية جيدة، خاصة في درجات الحرارة المنخفضة، حيث تكون الكفاءة عالية.

مركب PZT له خصائص كهروضوئية جيدة، خاصة في درجات الحرارة المنخفضة، حيث تكون الكفاءة عالية.

مركب PZT له خصائص كهروضوئية جيدة، خاصة في درجات الحرارة المنخفضة، حيث تكون الكفاءة عالية.

مركب PZT له خصائص كهروضوئية جيدة، خاصة في درجات الحرارة المنخفضة، حيث تكون الكفاءة عالية.

مركب PZT له خصائص كهروضوئية جيدة، خاصة في درجات الحرارة المنخفضة، حيث تكون الكفاءة عالية.

مركب PZT له خصائص كهروضوئية جيدة، خاصة في درجات الحرارة المنخفضة، حيث تكون الكفاءة عالية.

مركب PZT له خصائص كهروضوئية جيدة، خاصة في درجات الحرارة المنخفضة، حيث تكون الكفاءة عالية.

مركب PZT له خصائص كهروضوئية جيدة، خاصة في درجات الحرارة المنخفضة، حيث تكون الكفاءة عالية.

مركب PZT له خصائص كهروضوئية جيدة، خاصة في درجات الحرارة المنخفضة، حيث تكون الكفاءة عالية.

مركب PZT له خصائص كهروضوئية جيدة، خاصة في درجات الحرارة المنخفضة، حيث تكون الكفاءة عالية.

مركب PZT له خصائص كهروضوئية جيدة، خاصة في درجات الحرارة المنخفضة، حيث تكون الكفاءة عالية.

مركب PZT له خصائص كهروضوئية جيدة، خاصة في درجات الحرارة المنخفضة، حيث تكون الكفاءة عالية.

مركب PZT له خصائص كهروضوئية جيدة، خاصة في درجات الحرارة المنخفضة، حيث تكون الكفاءة عالية.