



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

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : chimie des matériaux

Présenté et soutenu par :

Yahiaoui Salima

Le : Mercredi 26 Juin 2019

Synthèse et étude chimique comparative entre deux types des solutions

Solides « PZT » et « BZT»

Jury :

Mme. Abdessalam Noura	MCA	Université de Biskra	Président
Mme. Kribaa Oum Kelthoum	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Mme. Chadli Ilhem	MCB	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire:2018-2019

Remerciements

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

*Ce travail a été réalisé au sein des laboratoires de chimie de département des sciences de la matière de l'université de Biskra, par Mm nos vifs remerciements les plus sincères à mon encadreur Mme. **Kribaa Oum keltoum**, maitre de conférences à l'Université de Biskra, Ce qui elle m'encouragee depuis long temps à réaliser ce travail , qui nous a aidé à poursuivre cette étude jusqu'à la dernière minute. Je la remercie pour sa disponibilité, son indulgence, ses encouragement et pour tous ses qualités humaines.*

Nous tenons à adresser nos vifs remerciements Mme. Abdessalam Noura , maitre de conférences à l'Université de Biskra, pour accepté de présider le jury de ce travail.

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Mme. **Chadli Ilhem** , maitre de conférences à l'Université de Biskra, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*On souhaite remercier Mme. **Hayet Benmachiche**, ingénieur et responsable des laboratoires de chimie à l'Université Mohamed Khider pour les analyses de spectrométrie infrarouge.*

*Merci à Mme **.Hanane T** et Mr. **Brahim G**, ingénieur à l'Université Mohamed Khider pour les analyses des diffractogrammes des rayons X et les photos de MEB.*

Un grand merci à l'ensemble des membres des laboratoires de chimie de l'Universités Mohamed Khider pour leur aide et disponibilité.

Enfin, merci à nos Enseignants de chimie de départent SM, de nous avoir fait découvrir le monde de la science et de la recherche.

A tous pour tous merci.

Dédicace

Je dédie ce travail :

Au dieu

*A mes chers parent, pour encouragé à chaque
étape de ma vie pour atteindre ce niveau.*

A mes chers frères et sœurs .

A tous mes amis.

Introduction Générale	1
Références bibliographiques..	3

Chapitre I : Généralités Et Notions Fondamentales

I.1. Introduction.....	4
I.2. Propriétés Générale des céramiques.....	4
a. La microstructure	4
b. Liaison chimique	4
I.3. Propriétés électriques des matériaux céramiques	5
I.3.1 Classification des matériaux diélectriques	5
I.4. Les matériaux PZT	6
I.4.1. Description de la structure pérovskite.....	7
I. 4.2. Conditions de stabilité structurale de la pérovskite	7
I.4.3. La solution solide de type PZT.....	8
I.4.4. Le diagramme de phase de l'oxyde ternaire Pb (Zr _x Ti _{1-x}) O ₃	9
I.5. La solution solide de type BZT	11
I.6. Application des céramiques piézoélectriques	12
Références bibliographiques.....	13

Chapitre II : Techniques Expérimentales De Synthèse Et De Caractérisation

II.1. Introduction.....	15
II.2. Méthode de synthèse	15
II.2.1. Synthèse par voie liquide	15
II.2.2. Synthèse Par Voie Solide	15
II.2.3. Choix de la méthode	16
II.2.4. Préparation des échantillons	16
II.2.4.1. Produits de départ (Matières premières)	16
II.2.4.2. Elaboration (Préparation de la céramique)	17
II.3. Techniques expérimentales	22
II.3.1 .Technique de Diffraction des rayons X	22
II.3.2. Spectroscopie Infrarouge (IRTF).....	24
II.3.3. microscopie électronique à balayage (MEB)	25
Références bibliographiques	27

Chapitre III : Etude Comparative entre les deux types des solutions

Solides : PZT et BZT.

III.1. Introduction.....	29
III.2. Synthèse.....	29
III.3. Résultats et discussion.....	32
III.3.1.Etude structurale des céramiques.....	32
III 3.1.1 Analyses par diffraction des rayons X.	32
III 3.1. 2. Analyse par spectrométrie infrarouge (IR)	39
III 3.2.Etude morphologique des céramiques	41
III 3.2.1.Microstructure.....	41
III.3.2.1.1.La microscopie électronique à balayage (MEB).....	41
Références bibliographique.....	43
Conclusion Générale	44

Liste des figures

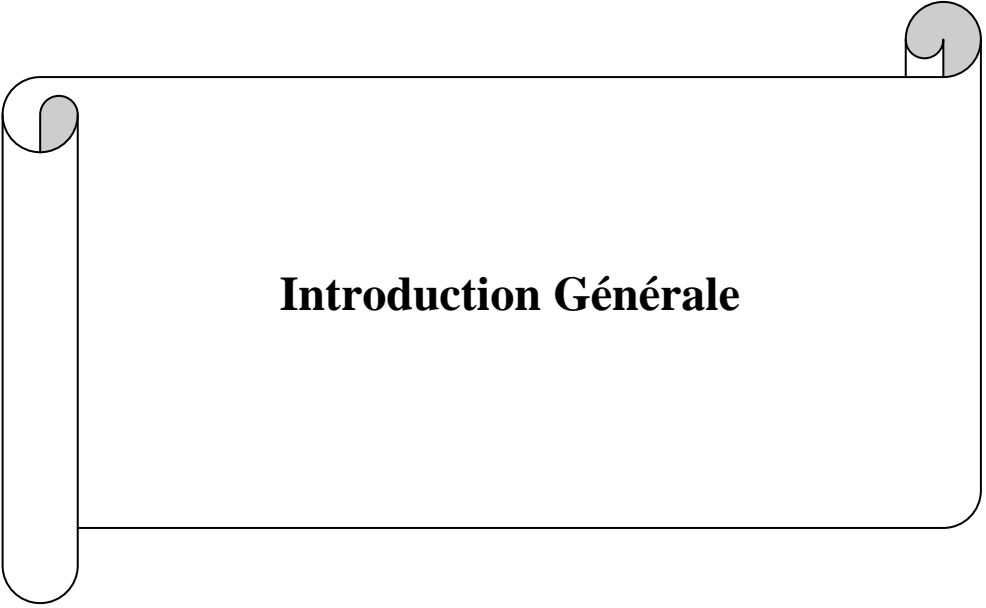
Figure	page
Figure I.1 : Une microstructure typique d'une surface céramique.....	4
Figure I.2 : Organigramme des classes cristallines.....	6
Figure I.3 : Maille cubique de Pérovskite idéale	7
Figure I.4 .Représentations du réseau Tridimensionnel d'octaédriques.....	7
Figure I.5 : Diagramme de phase du Pb (Zr _x Ti _{1-x})O ₃ , la région grise est la phase morphotropique	10
Figure I.6 : Les déformations possibles de la structure PZT.....	11
Figure II.1 : Organigramme de Cycle de préparation des échantillons céramiques (PZT et BZT) par la voie solide.....	18
Figure II.2 : Mortier et pilon de broyage du composition 1 (PZT) et composition 2 (BZT).....	19
Figure II.3 : Schéma des cycles de calcination.....	20
Figure II.4 : compositions 1 et 2 avant calcination dans un four.....	20
Figure II.5 : compositions 1 et 2 après calcination dans un four.....	20
Figure II.6 : La presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles.....	21
Figure II.7 : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl), θ angle de Bragg.....	23
Figure II.8 : Schéma de DRX	23
Figure II.9 : L'appareille de Diffraction des rayons X " MiniFlex600 RigaKu".....	24
Figure II.10 FTIR-8400s.....	25
Figure II.11 : Le schéma d'un microscope électronique à balayage et de type JEOL.....	26
Figure III.1 : Monoxyde de plomb.....	30
Figure III.2 : Dioxyde de Titane	31
Figure III.3 : Dioxyde de Zirconium.....	31
Figure III.4 : Carbonate de baryum.....	32
Figure III.5 : Diffractogramme de la composition BZT calcinée à 900 °C.....	33
Figure III.6 : Diffractogramme de la composition BZT fritté à 1100 °C.....	33
Figure III.7 : Diffractogramme de la composition BZT fritté à 1150 °C.....	34
Figure III.8 : Diffractogramme de la composition BZT fritté à 1180 °C.....	34
Figure III.9 : Diffractogramme de la composition PZT calcinée à 900 °C.....	35
Figure III.10 : Diffractogramme de la composition PZT frittée à 1100 °C.....	36

Liste des figures

Figure III.11 : Diffractogramme de la composition PZT frittée à 1150 °C.....	36
Figure III.12 : Diffractogramme de la composition PZT frittée à 1180 °C.....	37
Figure III.13 : Spectres de diffraction typiques des phases: (a : phase T, b : phase R et c : phase T+R).....	38
Figure III.14 : la zone de diffractogramme qui détermine la phase cristalline pour la composition PZT.....	39
Figure III.15 : Les spectres d'infrarouges des deux compositions PZT et BZT calcinée à 900 °C	40
Figure III.16 : Les spectres d'infrarouges des deux compositions PZT et BZT fritté à 1100°C.....	40
Figure III.17 : Les spectres d'infrarouges des deux compositions PZT et BZT fritté à 1150 °C... ..	40
Figure III.18 : Les spectres d'infrarouges des deux compositions PZT et BZT fritté à 1180°C.....	40
Figure III.19 : Photo du MEB pour la composition BZT fritté à 1180 °C.....	41
Figure III.20 : Photo du MEB pour la composition PZT frittée à 1180 °C.....	42

Liste des Tableaux

Tableau	pages
Tableau II.1 : Caractéristiques des précurseurs de synthèse.....	17
Tableau III.1 : les produits départs et les quantités nécessaires pour la synthèse... ..	30
Tableau III.2 : Différentes compositions préparées pour notre étude.....	32



Introduction Générale

Introduction Générale

Dans la seconde partie du XX^{ème} siècle, une activité de recherche importante a été orientée vers les céramiques titanates de baryum (BaTiO_3) présentant soit des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, en vue d'applications dans les dispositifs électromécaniques ou ultrasonores, puis, un peu plus tard, la majorité des travaux concerne des pérovskites à base de plomb les titanate-zirconates de plomb $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT). En effet, leurs propriétés sont globalement bien meilleures que celles des cristaux naturels parce qu'ils présentent des coefficients piézoélectriques environ 100 fois supérieurs [1].

Quelques années plus tard (1950-1960), que de nouvelles céramiques donnent un deuxième souffle à la piézoélectricité. Les solutions solides de Zircono-Titanate de Plomb (PZT) de formule de base $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ permettent de réaliser un saut important dans le monde de la technologie des céramiques.

Aujourd'hui, les céramiques de type PZT sont utilisées dans nombreuses applications telles que les générateurs d'impulsions, les capteurs et les actionneurs [2]. 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: Zircoate-Titanate de Plomb (PZT) qui ont présentées des propriétés électriques et électromécaniques très intéressantes, du fait de leur nature diélectriques et piézoélectriques (ferroélectriques, pyroélectricités).

La substitution progressive de Ti^{+4} par Zr^{+4} dans le réseau tétragonale du titanate de plomb PbTiO_3 - ($c_T/a_T > 1$) 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 l'apparition d'autre structure de symétrie rhomboédrique.

Cette frontière sépare les deux phases ferroélectriques, l'une tétragonale et l'autre rhomboédrique. Les fluctuations de la composition de la frontière morphotropique de phase (FMP) peuvent résulter de la température de frittage [3] et du temps de maintien de frittage.

Dans ce mémoire, l'accent sera suite dans le cadre de la synthèse par voie solide d'un matériau céramique des formules générales : $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,55}\text{Ti}_{0,45})\text{O}_3$ abrégée dans suite PZT et un autre $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,55}\text{Ti}_{0,45})\text{O}_3$ abrégée dans suite BZT.

Le but de ce travail sera de déterminer le comportement morphologique et structurale de chaque type de matériau céramique et de faire une comparaison entre ces deux types des matériaux réalisés.

Les techniques d'analyse utilisées pour l'investigation sont :

- L'analyse par diffraction des rayons X (DRX).

Introduction générale

- L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF).
- L'analyse par microscope électrique à balayage (MEB)

Ce mémoire se compose de trois chapitres:

- **Le chapitre I :** est consacré sur les définitions et les notions fondamentales sur les matériaux céramiques et sur les solutions solides PZT et BZT en particulier.
- **Le chapitre II :** présentera le procédé de synthèses des poudres, ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation de ces poudres.
- **Le chapitre III :** concernera l'étude structurale et morphologique du système PZT et BZT réalisé. Ce chapitre présent les principaux résultats obtenus avec l'interprétation.
- Enfin une conclusion générale de ce travail qui rassemble l'essentiel des résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] **L. Hamza**, étude, élaboration et caractérisation des céramiques piézoélectriques, Thèse de doctorat, Constantine (2011).
- [2] **Z.G. Ye**, Crystal chemistry and domain structure of relaxor piezocrystals, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*,6 (2002) 35.
- [3] **S. K. MISHRA, D. PANDEY and A. P. SINGH**, Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics, *Appli. Phys. Lett.*, Vol 69, No12, p1707 - 1709, (1996).



Chapitre I :

Généralités Et Notion Fondamentales

I.1. Introduction

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

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

I.2. Propriétés Générales des céramiques

a)- La microstructure

On définit la microstructure d'un matériau par la distribution et l'arrangement des phases comportant un grand nombre de microstructure bien ordonnées (grains) qui sont reliés entre eux par des zones moins ordonnées (joint de grains) (**figure I.1**).

Ainsi, il existe toujours une proportion plus ou moins importante de porosité, ce dernier qui est une discontinuité dans les matériaux, est responsable en partie de leur fragilité.

La plupart des céramiques sont préparées à partir des poudres consolidées et englobées (rendu plus stable et solide) par un traitement thermique « FRITTAGE », qui permet de transformer la poudre en une pièce massive bien densifiée [2].

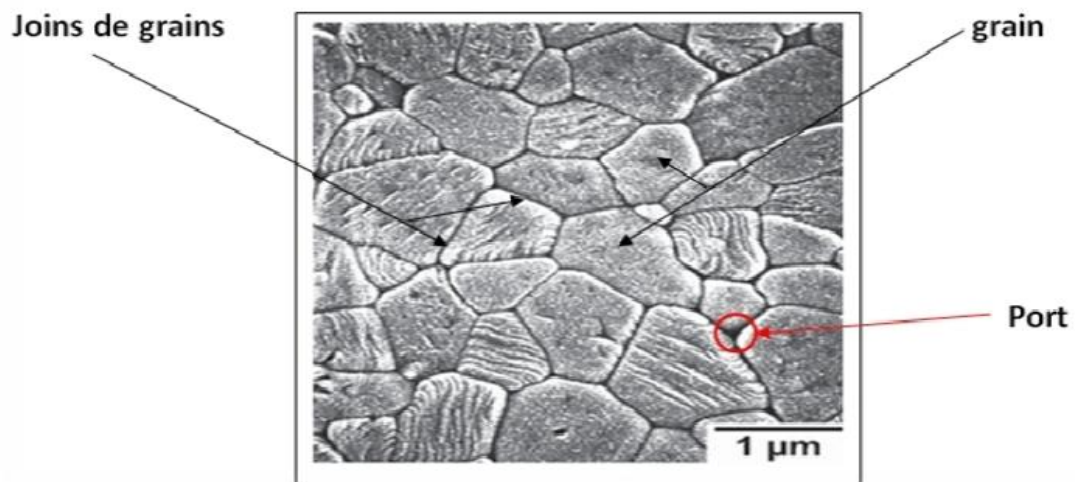


Figure I.1: Une microstructure typique d'une surface céramique.

b)- Les Liaisons chimiques

La cohésion entre les éléments constituant ces céramiques est assurée par des liaisons fortes, Covalentes et/ou ioniques, formant ainsi des composés hétéro polaires (réseaux d'anions et de cations). Le caractère ion-covalent de ces liaisons explique clairement les propriétés générales qui découlent de ces liaisons sont [3]:

Chapitre I : Généralités Et Notion Fondamentales

-Les liaisons ioniques et covalentes impliquent une bande de valence remplie et une bande de conduction entièrement vide. Ceci permet d'expliquer la mauvaise conductivité de l'électricité et de la chaleur par les céramiques. Donc on les utilise comme diélectriques et comme isolants thermiques.

- Les liaisons ioniques et covalentes sont des liaisons particulièrement stables et fortes, ce qui rend les températures de fusion des céramiques très élevées. Donc on les utilise largement comme matériaux réfractaires. Ce mode de liaison entre particules, qui conservent leur état solide au cours du traitement à haute température, correspond au phénomène de frittage sont les :

- L'interaction des constituants, donnant naissance à de nouvelles phases.

- La réduction des vides entre particules (pores) s'accompagnant d'un retrait en volume.

I.3. Propriétés électriques des matériaux céramiques

- diélectrique : Contrairement aux métaux, les matériaux diélectriques possèdent des charges électriques localisées qui ne peuvent se déplacer que très faiblement par rapport à leur position d'équilibre (d'où leur propriété d'isolant électrique) [4].

- isolant : substance qui a une conductivité électrique suffisamment faible pour être utilisée afin de séparer des pièces conductrices portées à des potentiels différents. On peut considérer comme synonymes les mots isolant et diélectrique.

I.3.1 Classification des matériaux diélectriques:

- Les matériaux piézoélectriques

Parmi les 32 classes cristallines piézoélectriques existantes, 20 présentent l'effet Piézoélectrique. Elles sont toutes dépourvues de centre de symétrie. Dix des vingt classes cristallines piézoélectriques présentent une polarisation électrique spontanée ou moment dipolaire permanent en l'absence de contrainte ou champ extérieur ; elles sont dites polaires.

Les cristaux appartenant à ces 10 classes sont appelés pyroélectriques [5] en raison de la variation de la polarisation spontanée avec la température.

- Les matériaux pyroélectriques :

C'est le développement des charges électriques sur les surfaces des certains cristaux non centrosymétriques et optiquement actives qui possèdent un axe polaire dans leurs réponse à un changement de température [6], les matériaux pyroélectrique sont polaires car ils présentent une polarisation spontanée. L'intensité de cette polarisation est directement dépendante de la température selon une loi monotone qui stipule que tout changement de la température du cristal entraîne l'apparition ou la disparition des charges électriques sur les faces du cristal perpendiculaires à l'axe polaire et donne donc naissance à un courant mesurable dans un circuit

extérieur [7].

- Les matériaux ferroélectrique

La ferroélectrique forme un sous groupe de la pyroélectrique comme est montré sur la (Figure I.2). 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. Sur les 32 classes cristallines, 21 sont dépourvues de centre de symétrie (non Centrosymétrique) 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 [8].

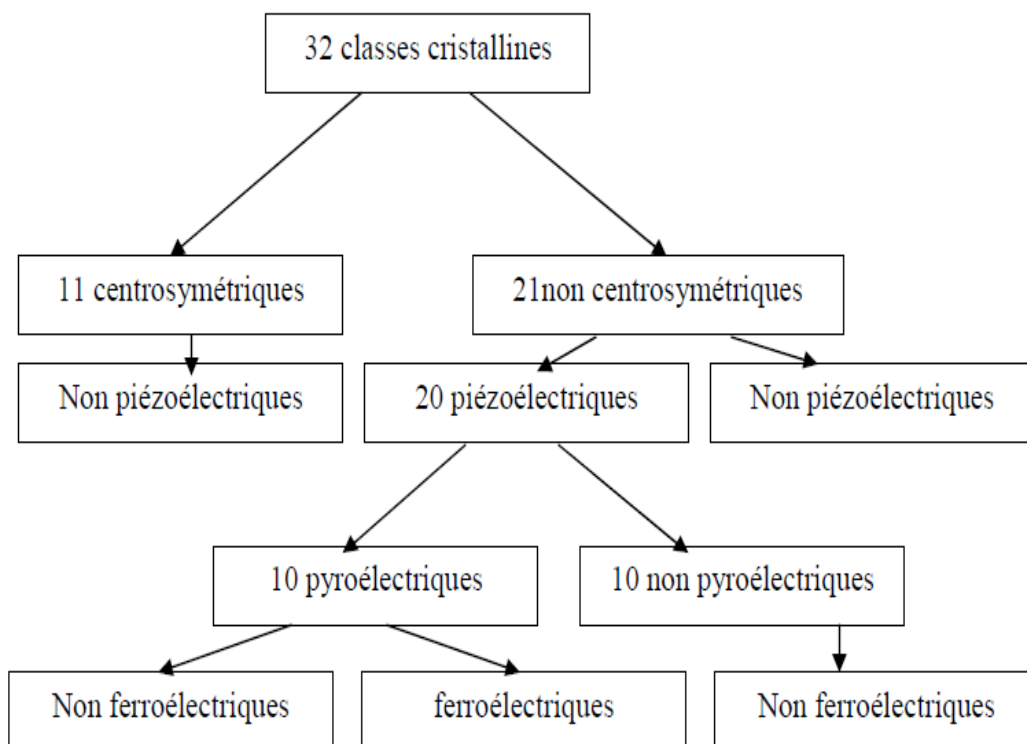


Figure I.2: Organigramme des classes cristallines.

I.4. Les matériaux PZT

Les premiers matériaux piézoélectriques à base de zircono-titanates de plomb notés PZT ont été élaborés dès 1954. Ils se sont répandus très rapidement car ils permettent un élargissement des applications du phénomène piézoélectrique [9]. Les excellentes propriétés piézoélectriques de ces céramiques ont été mises en évidence par Jaffe, Roth et Marzullo [10].

En effet, parce qu'ils sont plus performants, ils ont remplacé dans de nombreux cas les céramiques de titanate de baryum $BaTiO_3$ [11].

I.4.1. Description de la structure pérovskite

La structure de type pérovskite ABO_3 cristallise dans la forme la plus simple où l'arrangement atomique peut être représenté par une maille cubique, dans ce cas les sommets du cube sont occupés par le cation A qu'est un cation bivalent de grand rayon de coordinence 12, huit cations A forment la maille cubique. Les ions oxygène sont au centre de chaque face et forment un octaèdre au centre duquel se trouve le cation B qui a un rayon très faible, il est tétravalent et de coordinence six [12,13].

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.3). Dans ce système, l'ion A se trouve au centre d'oxygènes AO_6 . Ces derniers sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel d'octaèdres AO_6 (Figure I.4) à l'ensemble des oxydes de formule générale ABO_3 présentant la même structure [14].

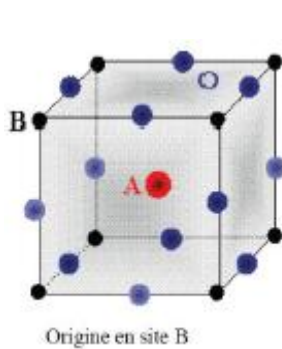


Figure I.3 : Maille cubique de Pérovskite idéale

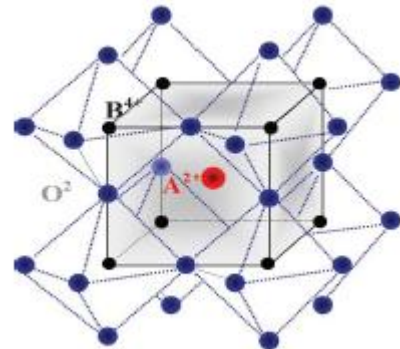


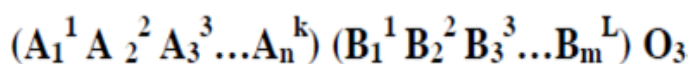
Figure I.4 : Représentations du réseau Tridimensionnel d'octaédriques

I.4.2. Conditions de stabilité structurale de la pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite doit satisfaire les conditions suivantes: l'électronéutralité, la stœchiométrie et la géométrie.

• Condition d'électronéutralité

Pour qu'un composé de formule générale



Dont la plus simple est ABO_3 , possède la structure de type pérovskite. Où k et L indiquent les catégories des cations A et B correspondant.

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

Où : X_{A_i} et n_{A_i} étant la fraction de moles et nombre de valence des cations A_i respectivement. X_{B_j} et n_{B_j} étant la fraction de moles et nombre de valence des cations B_j respectivement.

- **Condition stœchiométrique**

$$\sum_{i=1}^k X_{Ai} = 1 \quad \text{avec } 0 \leq X_{Ai} \leq 1$$

$$\sum_{j=1}^L X_{Bj} = 1 \quad \text{avec } 0 \leq X_{Bj} \leq 1$$

- **Condition géométrique**

Supposons que tous les ions sont des sphères rigides, le paramètre du réseau **a** de la pérovskite cubique idéale (sans aucune distorsion) est donné par les relations suivantes:

$$\mathbf{a} = 2 (\bar{R}_A + R_O) / \sqrt{2} \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$\mathbf{a} = 2 (\bar{R}_B + R_O) \quad \dots\dots\dots(2)$$

La stabilité de la structure pérovskite peut être décrite géométriquement comme le rapport d'équation (1) / (2) et est défini par le facteur de tolérance **t**.

$$t = \frac{\bar{R}_A + R_O}{\sqrt{2} (\bar{R}_B + R_O)}$$

$$\bar{R}_A = \sum_{i=1}^k X_{Ai} \cdot R_{Ai}; \text{ moyenne des rayons des ions A.}$$

$$\bar{R}_B = \sum_{j=1}^L X_{Bj} \cdot R_{Bj}; \text{ moyenne des rayons des ions B.}$$

Il est avantageux que les cations A et B soient en contact avec les anions O²⁻ pour former une structure stable. Donc, la structure est d'autant plus stable que le facteur t se rapproche de l'unité, lorsque t >1 la phase ferroélectrique sera stable par contre si t <1 la phase anti ferroélectrique devient la plus stable [15]. Le rayon de l'ion B dans l'intervalle de (0.6-0.7 Å) semble être une condition favorable pour produire la ferroélectricité.

I.4.3. La solution solide de type PZT

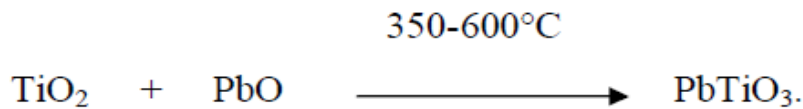
Les zircono-titanates de plomb (PZT) sont élaborés à partir d'un mélange binaire de PbTiO₃ abrégé PT et de PbZrO₃ abrégé PZ. En effet le mélange de PbTiO₃ ferroélectriques et de PbZrO₃ antiferroélectrique, miscibles en toutes proportions, forme des solutions solides de PZT (Pb (Zr_{1-x} Ti_x) O₃) dont les caractéristiques piézoélectriques et diélectriques sont nettement supérieures à celles des composés initiaux. Les propriétés de ces PZT sont optimales au voisinage de la composition Zr/Ti = 0.55 -0.45 qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques [16].

- **Le Titanate de Plomb PbTiO₃**

Le Titanate de Plomb (PT) est une structure pérovskite ferroélectrique de même type que BaTiO₃ (c/a >1) [17]. C'est un matériau piézoélectrique très utilisé à cause de sa haute température de Curie

Chapitre I : Généralités Et Notion Fondamentales

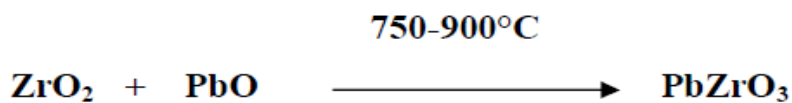
$T_C = 490^\circ\text{C}$. Au dessus de cette température (T_C) il est paraélectrique et de symétrie cubique, la valeur de paramètre a est de $3,96 \text{ \AA}$ à 535°C . Le PbTiO_3 est obtenu par réaction à l'état solide entre PbO et TiO_2 :



À la température ambiante le titanate de plomb est une substance ferroélectrique et possède une symétrie quadratique avec les paramètres $a = 3,899 \text{ \AA}$; $c = 4,155 \text{ \AA}$ et $c/a = 1,065$ [18].

• Le Zirconate de plomb PbZrO_3

-Le Zirconate de plomb (PZ) est obtenu par réaction entre ZrO_2 et PbO :



À cette température ambiante, le Zirconate de plomb possède une structure orthorhombique avec les paramètres de maille $a = 5,87 \text{ \AA}$; $b = 11,74 \text{ \AA}$; $c = 8,10 \text{ \AA}$. Cette variété qui est antiferroélectrique est de stable à base A température de Curie de 230°C . [19]. On observe une transition vers une autre variété cristalline paraélectrique de symétrie cubique.

I.4.4. Le diagramme de phase de l'oxyde ternaire $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

On peut considérer que la solution solide de PZT est un mélange binaire de PbTiO_3 matériau ferroélectrique et PbZrO_3 matériau non ferroélectrique. Le mélange de ces compositions miscibles en toutes proportions, forme une solution solide de PZT. La (Figure I.5) montre le diagramme de phase du système binaire PbTiO_3 - PbZrO_3 en fonction du pourcentage en mole de PbTiO_3 et de la température [20]. 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 paraélectrique cubique de groupe ponctuelle $m\bar{3}m$ et la phase ferroélectrique où le PZT possède un moment dipolaire permanent. Ces distorsions dans la structure sont schématisées sur la (Figure I.6) [21].

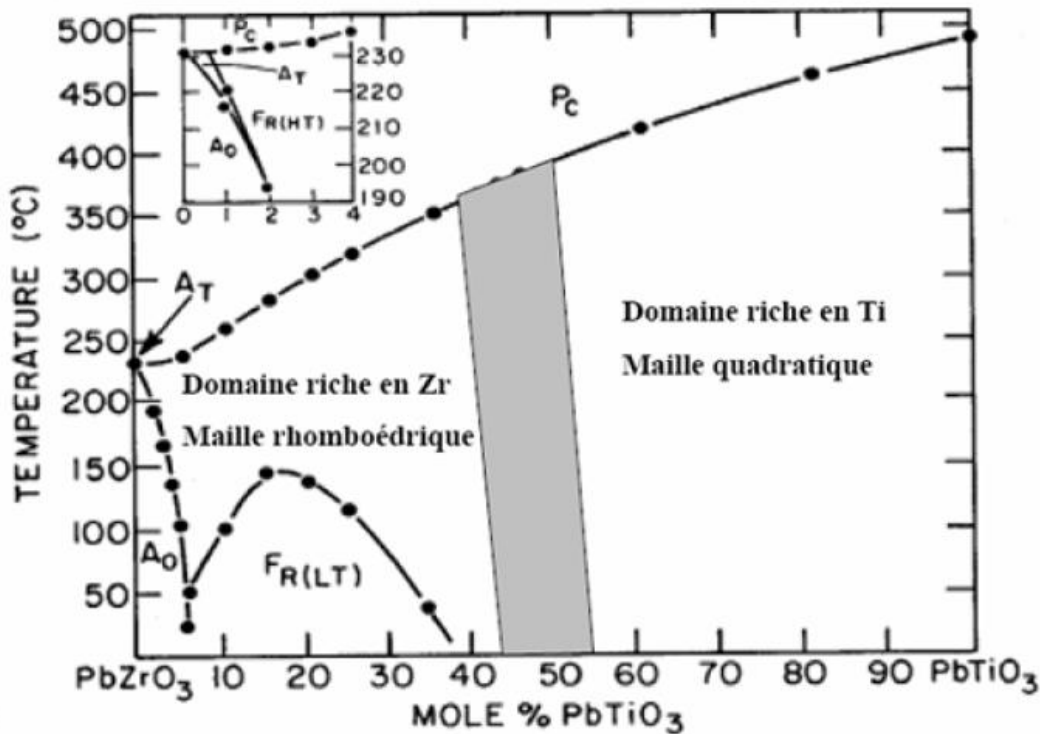


Figure I.5: Diagramme de phase du $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, la région grise est la phase morphotrope

Nous pouvons classer cette phase en fonction du taux de zirconium noté $\langle x \rangle$ 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 nomme la frontière morphotrope de phase (FMP) piézoélectriques du PZT sont les meilleures, et cette frontière dépend du procédé d'élaboration [22].

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.

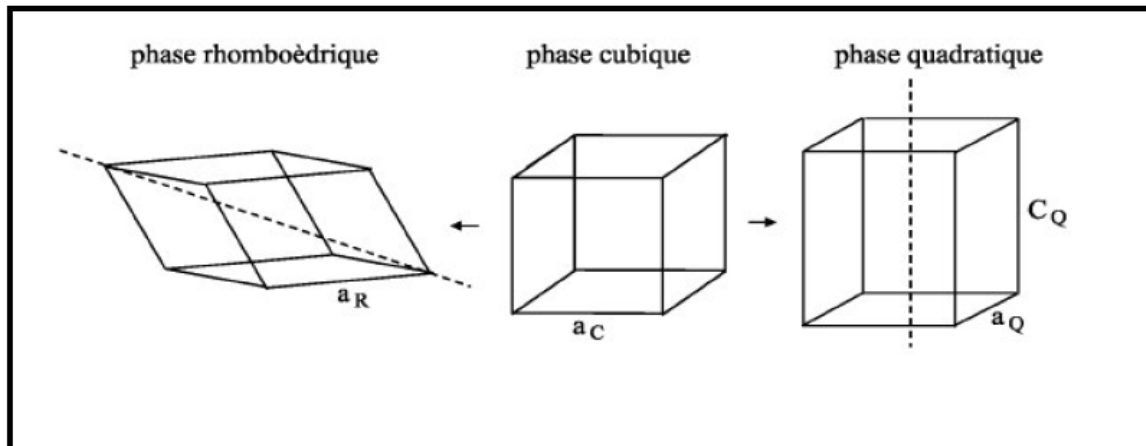
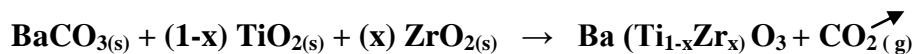


Figure I.6 : Les déformations possibles de la structure PZT [23].

I.5. La solution solide de type BZT

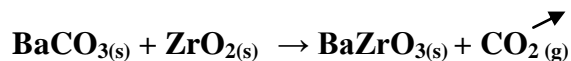
La solution solide $\text{Ba} [\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x] \text{O}_3$ présente des propriétés électriques intéressantes, dérivées de celles de BaTiO_3 . Les poudre BZT ont été synthétisées à partir d'une réaction en phase solide des oxydes ZrO_2 et TiO_2 avec le carbonate de baryum BaCO_3



En 1958, Verbitskaia et al. rapportent l'évolution de la structure de BZT en fonction de x , à température ambiante ils trouvent une structure quadratique pour $0.00 \leq x \leq 0.02$, orthorhombique pour $0.02 < x \leq 0.06$, rhomboédrique pour $0.06 \leq x \leq 0.20$, et cubique pour les valeurs de x supérieures à environ 0.20.

• Le zirconate de Baryum BaZrO_3

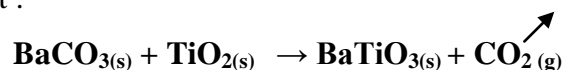
-Le zirconate de Baryum BaZrO_3 (PZ) est préparé à partir de BaCO_3 et ZrO_2 selon le schéma réactionnel suivant :



Le zirconate de Baryum BaZrO_3 , cristallise dans une phase pérovskite idéale (cubique) dans tout l'intervalle en température [2 - 873K].

• Le titanate de baryum BaTiO_3

-Le titanate de baryum BaTiO_3 (PT) est préparé à partir de BaCO_3 et TiO_2 selon le schéma réactionnel suivant :



Le titanate de baryum est quadratique à température ambiante avec les paramètres de maille : $a=3,986 \text{ \AA}$ et $c=4,026 \text{ \AA}$. Cette structure de la phase cubique par de légères déformations au niveau des octaèdres TiO_6 . Ces déformations sont dues aux déplacements des atomes Ti.

I.6. Application des céramiques piézoélectriques

Les applications des matériaux piézoélectriques se divisent habituellement en cinq catégories:

- Les capteurs piézoélectriques : ils sont innombrables et existent dans des domaines très variés (acoustique, médical, automobile...).
- Une pression mécanique ou acoustique est convertie par le capteur en signal électrique. Ce sont généralement des détecteurs de contrôle ou des compteurs.
- Les générateurs d'impulsions haute tension : ils sont très répandus pour les allume-gaz, les briquets et les mise à feu des explosifs.
- Les transducteurs émetteurs: les hauts parleurs, les buzzers et les générateurs d'ultrasons.
- Les transducteurs émetteurs / récepteurs piézoélectriques: la prise en compte des effets direct et inverse de la piézoélectricité a développé leur emploi dans les domaines maritime et aérien (sonar), dans le contrôle non destructif en médecine (sondes échographie).
- Les actionneurs piézoélectriques: ce sont par exemple des moteurs piézoélectriques ou des contrôleurs de mouvement.

Références bibliographiques

- [1] **I.Redjimi**, Synthèse de nouveaux matériaux de type PZT accordables pour applications industrielles ,Mémoire de master, Université Biskra (2013).
- [2] **Shiwei Zhou**, Improving ultrasound transducer performance using FEA-assisted design and digitized waveform compensation techniques. Thèse doct ,January 2006.
- [3] **Z . Necira**, “Etude structurale et physique des céramiques à base d’oxyde de type PZT”, Mémoire de magister, Université de Biskra (2005).
- [4] **C. Kittel**, « Physique de l’état solide », 7e édition, Dunod, Paris, 399-433 (1998).
- [5] **M.Brousseau**, Physique du solide, Propriétés électroniques, Masson, Paris, p 198-199. (1992).
- [6] **Jenny P. Glusker, M. Lewis, M. Rossi**, Crystal Structure Analysis for chemists and Biologists, 171, United States of America (1994).
- [7] **Jean-Marie HAUSSONNE**. Céramiques pour l’électronique et l’électrotechnique, 36, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne (2002).
- [8] **Boulila Mohamed**. Modélisation d’une Micro Antenne a base de structure piézoélectrique. Thèse de Magistère .2006-2007.
- [9] **J.H.Koh, S .J.Jeong, M.S.HA, J.S.Song**, Electric field induced fracture mechanism and aging of piezoelectric behavior in Pb (Mg, Nb)O₃-Pb (Zr, Ti)O₃ multilayer ceramic actuators, Ceramics International.30.p 1863-1867(2004).
- [10] **B.Jaffe, R.S.Roth, S.Mazullo**, Piezoelectric properties of lead zirconate lead titanate solid solution ceramics.J.Appl.Phys ; vol.25, p 809, 810, (1954).
- [11] **Eric Boucher**. Elaboration et caractérisation de céramique PZT BI-Substituée et Modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique. Thèse doct.13 Décembre (2002).
- [12] **Bezzi Tarek** , Etude des céramiques diélectriques du type BaTiO₃-CaTiO₃ Influence de différentes additions , Thèse doct, Année 2017.
- [13] **Abedlmadjid Benayad**, Matériaux, monocristallins à forte activité piézoélectrique, élaboration, caractérisation et application, Thèse doct, L’Institut national des Sciences Appliquées de Lyon,Année (2005).
- [14] **Thomas Schneider**, Élaboration, étude et analyse par spectroscopie m -lines de guide d’onde composites multicouches, Thèse doct, Année (2006).
- [15] **H. Brunckova, L. Medvecky , J. Brianc in and K. Saksl**, Influence of hydrolysis conditions of the acetate sol–gel process on the stoichiometry of PZT powders, J. Ceramics International, 30 (2004) 453–460.
- [16] **M. Abba** « Synthèse, caractérisation et étude des propriétés Piézo-électriques des

Chapitre I : Généralités Et Notions Fondamentales

céramiques de type PZT:Pb_{1-y} Lay [ZrxTiz (Mo_{1/3} In_{2/3})^{1-(x+z)}]_{1-y/4} O₃ », thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra , Algérie (2013).

[17] **B. Jaffe, R.S. Roth, S. Marzullo.** Properties of Piezoelectric Ceramics in the solid–solution series Lead Titanate-Lead Zirconate-lead Oxide: Tin Oxide and Lead

Titanate-Lead Hafnate, J. Res. Nati. Bur. Std, 55 (1955) 239.

[18] **H. Terauch and S. Lida,** étude ,on s’intéresse aux céramiques électroniques.J. Phys. Society. Japan. Vol 53 n°5, (1984), 1558.

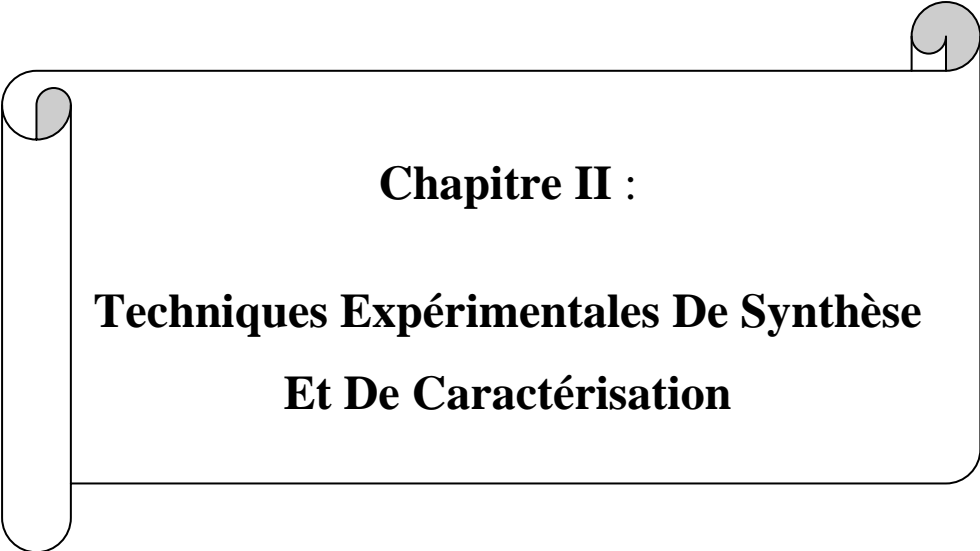
[19] **B. Jaffe et al .** properties of piézoélectric ceramics in the solid-solution series Lead Titanate-Lead Zirconate – Lead Oxide.J of research of the national bureau of standards.55.(1955) 239-254

[20] **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.

[21] **V. Tolmer** “Optimisation du frittage et des propriétés diélectriques de la perovskite complexe BaZn_{1/3}Ta_{2/3}O₃”, Thèse, Université de Caen, (1996).

[22] **C. Li, M. Liu, Y. Z. D. Yu,** Preparation and proprieties of yttrium modified lead zirconate titanate ferroelectric thin films, Sensors and Actuators, appl. Phys. Lett , 58 (1997) 245-247.

[23] **Benoit Guifard,** Elaboration et caractérisation de céramique ferroélectrique de type PZT Flouré, Thèse doct .01October (1999).



Chapitre II :
Techniques Expérimentales De Synthèse
Et De Caractérisation

II.1.Introduction

Les propriétés optiques et électriques des matériaux dépendent essentiellement de leur composition et de leur microstructure, et, ainsi, les procédés de fabrication jouent un rôle critique pour l'obtention des matériaux de haute qualité. La fabrication d'une céramique fait généralement intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être représentées par l'organigramme général de fabrication d'une telle céramique.

L'objectif est d'obtenir une poudre qui permet, d'une part, l'obtention de la microstructure recherchée, généralement dense et homogène, pendant la mise en forme et d'autre part, qui assure une densification satisfaisante au frittage [1].

Dans ce chapitre, nous allons passer en revue les différentes méthodes d'élaboration en citant leurs performances et leurs défauts, ainsi que les techniques de caractérisation de la céramique.

La fabrication de la poudre céramique fait intervenir de nombreux procédés d'élaboration peuvent être classés en deux catégories :

- Les procédés d'élaboration par voie liquide (chimiques).
- Le procédé connu par la voie solide.

II.2. Méthode de synthèse

II.2.1. Synthèse par voie liquide

La synthèse par voie liquide permet d'obtenir des poudres à répartition chimique homogène, elle est définie par transformation d'une solution organométallique en un matériau solide. Les deux techniques principales sont : le procédé de Co-précipitation et le procédé de sol gel [2].

II.2.2. Synthèse Par Voie Solide

L'élaboration par voie solide est un procédé facile à mettre en oeuvre et peu coûteux. C'est la méthode la plus directe [3] pour la préparation des solutions solides. Ce procédé consiste à faire réagir à haute température un mélange pulvérulent d'oxydes et/ou de carbonates des espèces à introduire.

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides. Puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide cette diffusion est souvent l'étape décisive. Cette voie peut être présentée par deux

Chapitre II : Techniques Expérimentales De Synthèse Et Caractérisation

méthodes : La voie solide par calcination et La Voie solide par activation mécanique (broyage sec) (sans présence d'un liquide) [4].

II.2.3. Choix de la méthode

Dans sa forme la plus simple, la méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides (produits de départ) pour les faire réagir et former ainsi le produit désiré. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire [5].

La méthode céramique est caractérisée par le fait que les solides ne sont pas portés à leur température de fusion et les réactions s'effectuent à l'état solide. Une telle réaction ne se produit qu'à l'interface entre les grains des solides. Lorsque la couche de surface a réagi, la réaction ne peut se poursuivre que si les réactifs diffusent depuis le cœur vers l'interface. L'élévation de la température accélère la réaction car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'à température ordinaire. Malgré cela, la diffusion est souvent l'étape limitant. En dépit d'une utilisation très répandue, la simple méthode céramique présente plusieurs inconvénients [6-7] :

_ Elle met en jeu de hautes températures qui nécessitent de grandes quantités d'énergie.

- La lenteur des réactions à l'état solide : le temps de réaction se mesure en heures, et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique (vitesse d'échauffement et le temps de maintien).

_ L'hétérogénéité de composition du produit final obtenu : souvent, connue sous le nom de fluctuation de composition ou la composition des produits finals diffère de la composition voulue (stœchiométrie des réactifs).

Afin d'éviter ces inconvénients et synthétiser un produit avec la composition désirée (dépourvu de fluctuation de composition), il est donc important que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des particules et qu'ils soient très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximum et réduire la distance de diffusion des réactifs, et souvent, le mélange réactionnel est prélevé après une calcination préliminaire et rebroyé à nouveau pour renouveler les surfaces en contact et ainsi accélérer la réaction.

II.2.4. Préparation des échantillons

II.2.4.1. Produits de départ (Matières premières)

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, etc. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre du 1 μm), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis des

Chapitre II : Techniques Expérimentales De Synthèse Et Caractérisation

autres avec lesquels il est amené à réagir, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important [8]. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés et présentées dans le tableau (II.1).

Tableau II.1 : Caractéristiques des précurseurs de synthèse.

Produit	Masse molaire (g/mol)	Pureté chimique (%)
PbO	223.20	99
ZrO₂	123.224	99
TiO₂	79.87	99
BaCO₃	197.34	99

II.2.4.2 Elaboration (Préparation de la céramique)

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

La fabrication des céramiques se fait en plusieurs étapes comme en peut voir l'organigramme présenté la (**Figure II.1**).

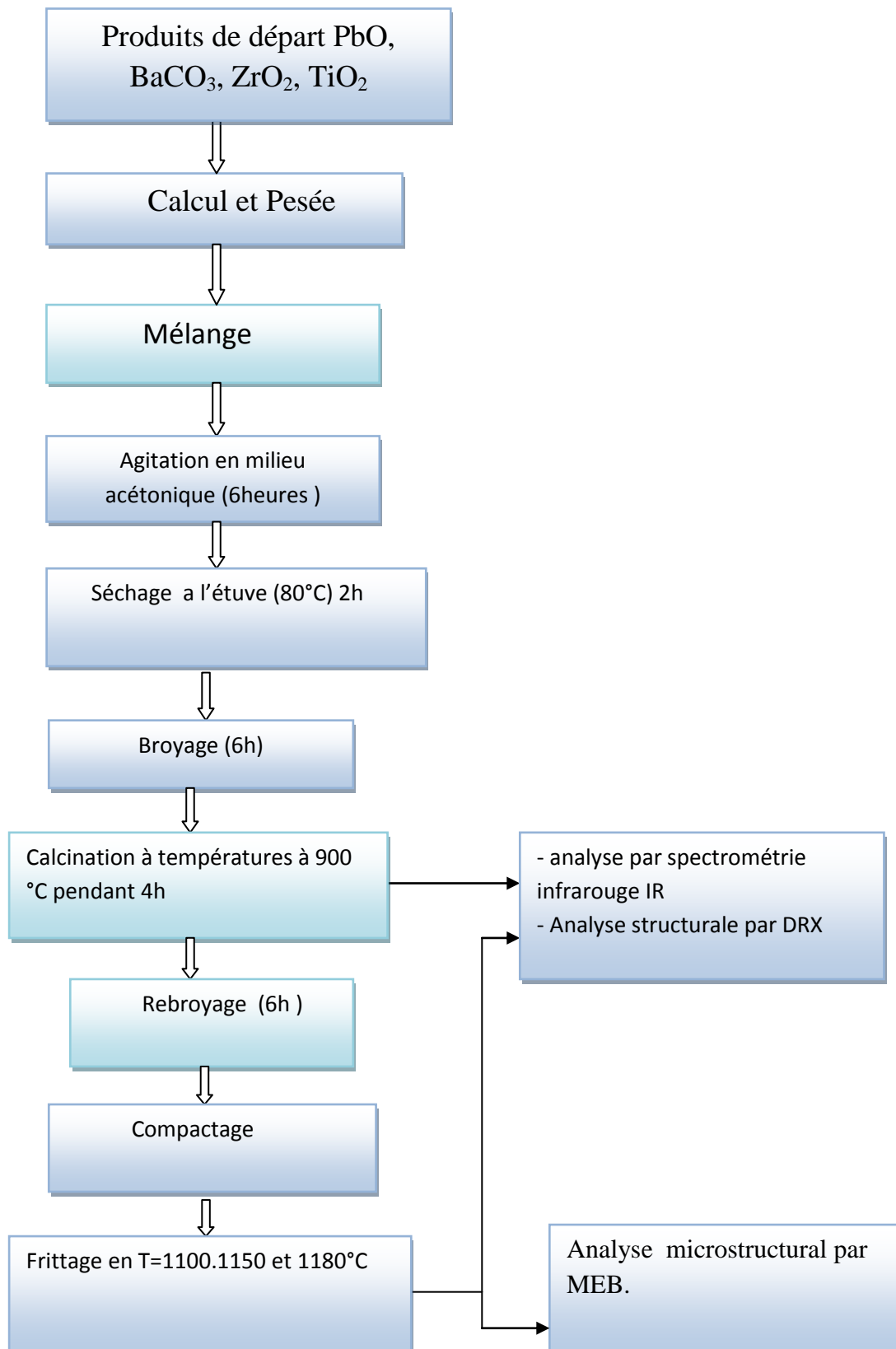


Figure II.1 : Organigramme de Cycle de préparation des échantillons céramiques (**PZT** et **BZT**) par la voie solide.

✓ Mélange et Broyage

La première étape est de rassembler les matières premières nécessaires à la fabrication de la céramique. Elles se présentent sous la forme de poudres constituées d'oxydes des produits. Pour obtenir un mélange homogène, les poudres de départ sont diluées avec un peu d'acétone et par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique on facilite l'étape d'homogénéisation du mélange et cela pendant 6 heures. Le mélange est ensuite séché pendant deux heures à 80°C dans une étuve. Enfin, la poudre est broyée dans un mortier en verre (**figure II.2**) pendant six heures ; le broyage a pour but d'obtenir une granulométrie la plus fine possible. Il faut noter que notre choix de l'acétone s'est basé sur le fait que ceci possède un point d'évaporation bas, ce qui facilite le séchage et ne réagit avec aucun produit du mélange [9].



Composition 1



Composition 2

Figure II.2 : Mortier et pilon de broyage du composition 1 (PZT) et composition 2 (BZT)

✓ Calcination

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, alors pour ce but la calcination des poudres (**Figure II.5**) est réalisée de 900 °C pendant 4 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 (Nabertherm-D) à régulation programmable permettant d'ajuster les principaux paramètres de traitement: la vitesse de montée de la température, la durée du palier thermique et la rampe de refroidissement [10]. décrit le cycle de calcination **Figure II.3**.

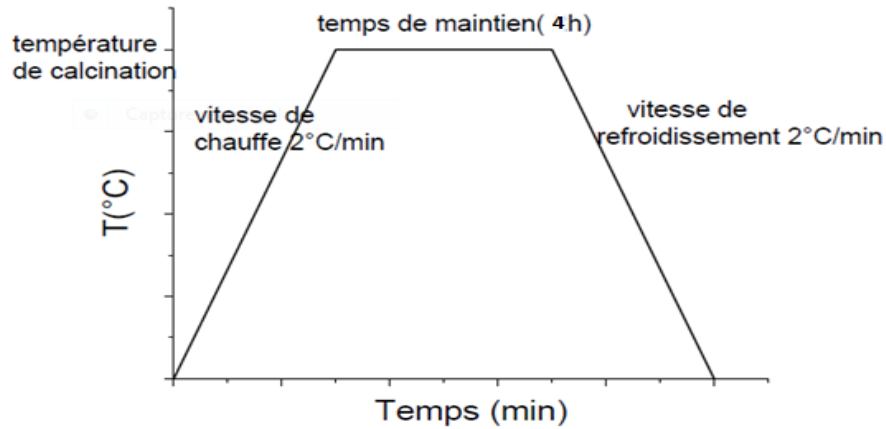


Figure II.3 : Schéma des cycles de calcination.



Composition (1) : PZT



Composition (2) : BZT

Figure II.4: compositions 1et 2 avant calcination dans un four



Composition (1) : PZT



Composition (2) : BZT

Figure II.5: compositions 1 et 2 après calcination dans un four.

✓ La mise en forme

La poudre est comprimée dans une presse hydrostatique (**figure II.6**), 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

Chapitre II : Techniques Expérimentales De Synthèse Et Caractérisation

pression, par glissement, écrasement des agglomérats et fragmentation des grains les plus dures, cette étape donne une tenue mécanique au produit avant frittage.[11]

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



Figure(II.6): La presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles.

✓ Frittage

Ce traitement thermique a pour but de terminer la formation de la phase cristalline et de permettre la densification de la céramique. Cette opération consiste à chauffer le matériau à haute température mais au-dessous de la température de fusion. Il s'agit de faire croître des liaisons entre les grains, ce qui se traduit par une consolidation et une diminution du volume [12].

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

Dans l'industrie, le but pratique du frittage est l'obtention, à la température la plus basse possible d'un matériau polycristallin ayant des dimensions géométriques et une microstructure contrôlées [13].

Chapitre II : Techniques Expérimentales De Synthèse Et Caractérisation

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 [14]. Les échantillons à fritter sont placés dans un creuset fermé par un couvercle en alumine.

La température de frittage choisie est de : 1100 °C, 1150 °C et 1180°C, avec une vitesse de chauffage 2 °C/min, pendant quatre heures.

Après l'étape de frittage, nous avons pris uniquement les échantillons dont les pertes ou les gains en poids ne dépassent pas les 2%.

II.3. Techniques expérimentales de caractérisation

II.3.1 Technique de Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases d'un composé cristallin. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques. L'objectif final étant la détermination structurale. Car les trois informations principales obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par l'échantillon :

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

●Principe de la méthode

La diffraction de rayons X nous permet d'étudier des matériaux constitués d'une multitude de cristaux d'orientation quelconque. Ces cristaux sont répartis de façon ordonnée en familles de plans parallèles et équidistants que l'on appelle les plans réticulaires (h k l) (**Figure II.7**). Lorsque le faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles irradie l'échantillon, les rayons sont diffractés dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition de Bragg est réalisée

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

Avec :

- d (h k l), distance interréticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k ,l.
- n, ordre de la diffraction,

Chapitre II : Techniques Expérimentales De Synthèse Et Caractérisation

- λ , longueur d'onde du faisceau de rayons X,
- θ , angle d'incidence des rayons X

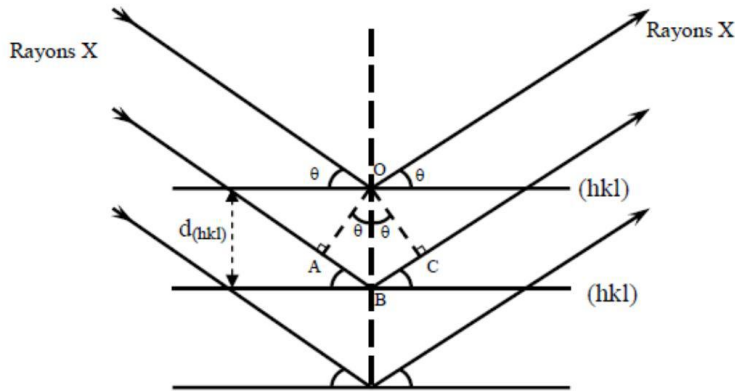


Figure II.7. Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl), θ angle de Bragg.

Un détecteur mesure l'intensité de rayonnement (X) diffracté dans certaines directions. Il tourne autour de même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence (θ), l'angle mesuré par le déplacement de compteur sera donc (2θ). Un diaphragme à couteau permet d'éliminer l'effet parasite de faisceau incident dans les petits angles ($2\theta < 10^\circ$) le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié est enregistré sous forme d'un diagramme $I = f(2\theta)$. La **figure (II.8)** présente le schéma de DRX.

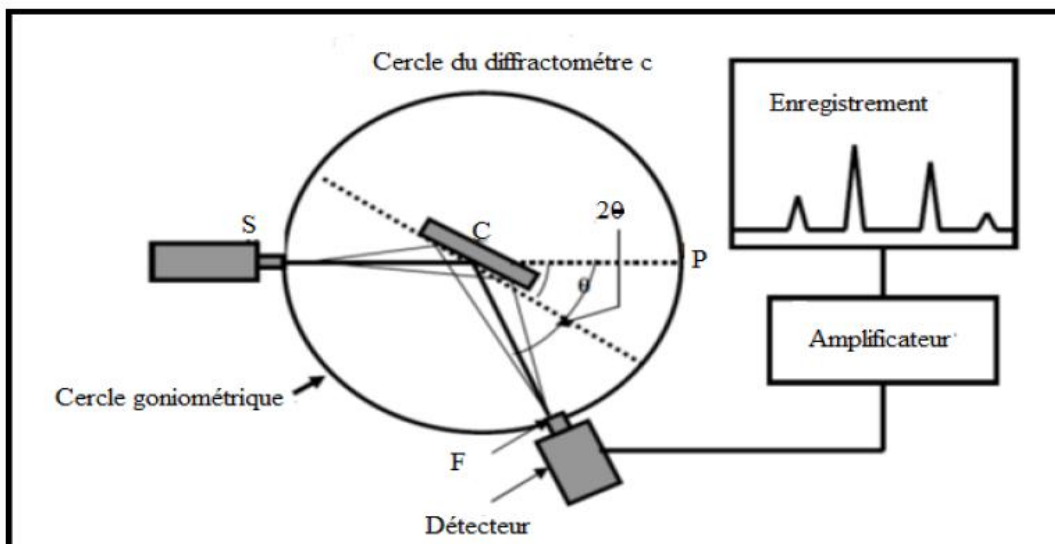


Figure II.8 : Schéma de DRX

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des diffractogrammes ou les spectres s'effectuent à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiche ASTM (American

Chapitre II : Techniques Expérimentales De Synthèse Et Caractérisation

Society for Testing and Materials) [15], faisant correspondre les distances interarticulaire (d) aux angles (2θ) enregistrés. La position de pics de diffraction permet l'identification de structure ou phase cristallines présentés de l'échantillons analysé il faut noter que la poudre doit être finement broyée pour obtenir un diagramme exploitable .

Les spectres de nos poudres calcinées à 900°C sont réalisés à température ambiante sur un L'appareille de Diffraction des rayons X " MiniFlex600 Rigaku" **Figure (II.9)** au sien du laboratoire des rayons X de l'université de Biskra. Les profils de raies ont été mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° . Tous les diagrammes de diffractions sont enregistrés dans les domaines angulaires $20^{\circ} < 2\theta < 60^{\circ}$, qui simplement être suffisants pour l'identification des différentes phases.



Figure II.9: L'appareille de Diffraction des rayons X " MiniFlex600 Rigaku"

II.3.2.Spectroscopie Infrarouge (IRTF)

•Principe :

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance : l'énergie apportée est alors consommée : les molécules absorbent et la **transmission** diminue. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement (pour des questions pratiques) du nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations.

Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison.

Chapitre II : Techniques Expérimentales De Synthèse Et Caractérisation

Il existe différents types de vibrations :

Les vibrations d'élongation, généralement intenses.

Les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan, hors plan...

●Appareillage :

La spectroscopie Infrarouge à Transformé de fourrier (ou FTIR : Fourier transformed Infra Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Suivent la **Figure (II.10)**.

Dans les solides inorganique, l'étude des phénomènes d'adsorption en infrarouge permet d'identifier certains groupements, dans notre cas (oxydes) les bondes B-O et O-B-O de la structure ABO_3 [16], apporte des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelle.

L'étude par spectroscopie Infrarouge à Transformé de fourrier a été effectuée sur les poudres PZT et BZT calcinées et frittés.

Les échantillons sont sous forme de pastille, préparées à base de KBr (0,2g) avec faible quantités des poudres (0,001g).



Figure II.10 FTIR-8400s.

II.3.3. La microscopie électronique à balayage (MEB)

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

Chapitre II : Techniques Expérimentales De Synthèse Et Caractérisation

●principe

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir une image topologique ou chimique de l'échantillon. C'est une technique basée sur la détection des électrons secondaires récoltés par bombardement de l'échantillon. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon, et les électrons réfléchis sont collectés par un détecteur, le signal ainsi obtenu est transformé en un point lumineux sur l'écran d'un tube à rayons cathodiques, la brillance de ce point dépend de l'intensité du signal détecté, et sa position sur l'écran correspond à celle du point frappé par le faisceau d'électrons [17, 18] (Figure II.11).



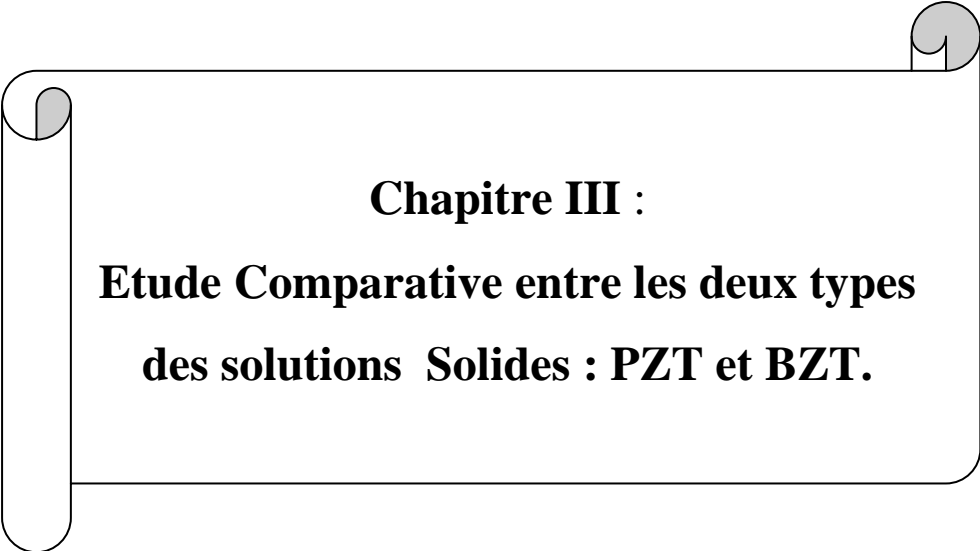
Figure II.11 : Le schéma d'un microscope électronique à balayage et de type JEOL JSM-6390lv.

Références bibliographiques

- [1] **L.D. Depero, L. Sangaletti and F. Parmigiani**, Structure modeling based on the oxygen sublattice feature in the perovskite family, In Proceedings of the Symposium of Material research Society, Boston-USA 1997, 461-466
- [2] **I.Redjimi**, Synthèse de nouveaux matériaux de type PZT accordables pour applications industrielles ,Mémoire de master, Université Biskra (2013).
- [3] **CHANDRATREYA , S.S.,FULRATH,R.M.,pask,J.A.**,Reaction mechanism in the formation of PZT solid solutions ,J,Amer.ceram,soc., 1981,vol.64n°7.P422-425
- [4] **H. Menasra**, « Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans les système ternaire: $Pb_{0.95}(La_{1-z}, Bi_z)_{0.05}[(Zr_{0.6}, Ti_{0.4})_{0.95}(Mn_{1/3}, Sb_{2/3})_{0.05}]O_3$, thèse de doctorat,Université Mohamed Khider , Biskra Algérie (2015).
- [5] **SEUNG-EEK, PARK ET AL**, Effect on electrical properties of Barium and Strontium additions, in the Lead Lanthanum Zirconate Stannate Titanate sustem, J.Am. Ceram. Soc, 80 [2]407-12 (1997).
- [6] **B. V. HIREMATH, A. I. KINGON, AND J. V. BIGGERS**, Reactin sequence in the formation of Lead Zirconate-Lead Titanate solid solution : Role of Raw Materials, J. Am. Soc, Vol 66, N° 11, (1983).
- [7] **A. P. SINGH, ET AL**, Low-Temperature synthesis of chemically homogeneous Lead Zirconate Titanate (PZT) powders by a Semi-Wet Method, Journal of materials Science, 28, P 5050-5055, (1993).
- [8] **Abdelhaiydi**, Elaboration et caractérisation diélectriques decéramiques férroélectriques et/ou rellxeur de formule $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M=Ba, Ca),thèse doctorat, Bordeaux I.2005.
- [9] **J.M.HAUSSONNE**, Céramique pour l'électroniques et l'électrotechniques, presses polytechniques et Universitaires Romandes, (2002).
- [10] **Lee, J. m. Xue, D. m. Wan and J. Wang**, Effect of mechanical activation on the sintering and dielectrique properties of oxide derived PZT. Published by Elsevier Science Ltd, Vol. 47, N° 9, (1999), 2633- 2639.
- [11] **F. Djedid**, “Elaboration et caractérisation diélectriques des matériaux ferroélectriques de type PZT ”, Mémoire de Magister, université de m'silla, (2009).
- [12] **F. Kahoul** « Élaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP) »,thèse de doctorat, Université Mohamed khider, Biskra, Algérie, (2013).

Chapitre II : Techniques Expérimentales De Synthèse Et De Caractérisation

- [13] **M. Abba** « Synthèse, caractérisation et étude des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT: $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y[\text{Zr}_x\text{Ti}_z(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}\text{O}_3$ », thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra , Algérie (2013).
- [14] **A. Sakri** «Étude du système $:(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3x\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.48},\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ Stabilité de la structure pérovskite et propriétés électromécaniques», thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra , Algérie (2015).
- [15] **G. Bereti et ses coll**, “standardisation of X-ray powder diffraction methods”, J.Master scie from, vol.443-444, (2004), pp. 31-34.
- [16] **G. Pecchi et ses coll** , “Structural ,magnetic and catalytic properties of perovskitetype mixed oxides $\text{LaMn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($y=0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$) ”, J of Mol . Ctaly. A., Chem. 282, (2008), pp. 158-166.
- [17] **J. P. Eberhart**, Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod (Paris- France), (1997).
- [18] **J. Lynch**, Analyse Physico- Chimique des catalyseurs industriels : Manuel pratique de caractérisation (Cambridge), (2001), pp.133- 136.



Chapitre III :
Etude Comparative entre les deux types
des solutions Solides : PZT et BZT.

Chapitre III : Etude Comparative entre les deux types des solutions Solides : PZT et BZT.

III.1.Introduction

La synthèse et l'étude des céramiques deux solutions solides sont zirconate-titanate de plomb $Pb (Zr_x, Ti_{1-x}) O_3$ nommée PZT et un autre zirconate-titanate de Baryum $Ba (Zr_x, Ti_{1-x}) O_3$ nommée BZT. de structure pérovskite (ABO_3), sont devenues plus en plus d'un intérêt majeur grâce a leurs importantes propriétés physiques et structurales. Ces propriétés sont souvent améliorées par l'ajoute d'un ou plusieurs cations qui vont se substituer en site A ($(Pb^{2+}) / (Ba^{2+})$) et/ou en site B couple (Zr^{4+} / Ti^{4+}).

Les excellentes propriétés physiques des céramiques de type (PZT), sont justifiés par leurs importantes coefficients piézoélectriques dans la zone proches de la frontière morphotropique de phase (FMP) avec le rapport $Zr/ Ti (55/45)$ qui constitue les deux phases ferroélectriques (quadratiques (T) et rhomboédriques(R)) [1].

Cette vaste utilisation des PZT en industrie est reliée à sa structure qui présente plusieurs phases en fonction de la température. Spécifiquement en fonction de température, les titan-zirconates de plomb subit une dislocation des octaèdres en changeant la structure à plusieurs types de symétries : orthorombique, rhomboédrique, tétragonal ou bien même une transition de phase de structure ferroélectrique (orthorombique, rhomboédrique ou tétragonal) au parélectrique (cubique centrosymétrique) qui montre un comportement Ferro- Para électrique classique (normale).

Dans ce contexte, nous allons voir dans ce chapitre les résultats d'étude structurale et morphologique des différents nouveaux matériaux à bases des PZT et BZT.

Nous exposerons aussi dans ce chapitre :

- La caractérisation des phases par la diffraction des rayons X.
- L'analyse des composés par l'infrarouge FTIR.
- L'observation la microstructure par MEB.

III.2.Synthèse

La synthèse de nos échantillons en céramique a été faite par la méthode céramique (la voie solide). Ces compositions ont toujours été synthétisées par réaction chimique à l'état solide suivant le même protocole et les conditions de synthèse décrit en **chapitre II**. Les deux solutions solide des formules générales $Pb (Zr_x Ti_{1-x}) O_3$ et autre $Ba (Zr_x Ti_{1-x}) O_3$ choisies pour cette étude, sont préparées à partir des produits de départ suivants : PbO , ZrO_2 , TiO_2 , et $BaCO_3$.

- Composition 1 nommée PZT la formule générale $Pb (Zr_{0.55}, Ti_{0.45}) O_3$.
- Composition 1 nommée BZT la formule générale $Ba (Zr_{0.55}, Ti_{0.45}) O_3$.

Chapitre III : Etude Comparative entre les deux types des solutions Solides : PZT et BZT.

Les poudres (**les oxydes et le carbonate**) nécessaires a la synthèse d'un mélange environ 15g des chaque produits (PZT et BZT) sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction, a l'aide d'une balance électronique de sensibilité d'ordre (1/1000) g tableau suivant (**tableau III.1**).

Tableau III.1 : les produits départs et les quantités nécessaires pour la synthèse.

Produits départs	Composition 1	Produits départs	Composition 2
PbO	10.241	BaCO₃	9.832
ZrO₂	3.109	ZrO₂	3.376
TiO₂	1.649	TiO₂	1.790

- Les Oxydes :

Oxyde de plomb PbO :

Le monoxyde de plomb (**Figure III.1**) de formule PbO est une Solide jaune, de structure orthorhombique ($a=5.489\text{Å}$, $b=4.755\text{Å}$, $c=5.891\text{Å}$) ou solide rouge quadratique ($a=3.9729\text{Å}$, $c=5.0192\text{Å}$), et qui a une température de fusion de 880°C . Il ya une transition de l'oxyde rouge au jaune à 587°C .



Figure III .1 : Monoxyde de plomb

Dioxyde de Titane TiO₂ :

C'est une poudre amorphe, blanche (**figure III.2**) à froid. Sa température de fusion est 1840°C . Le rutile poudre rouge brun de structure quadratique, et de paramètre $a=4.59\text{Å}$ et $c=2.96\text{Å}$. [2]. Chaque atome de titane est coordonné à 6 atomes d'oxygène au sommet d'octaèdre.

Chapitre III : Etude Comparative entre les deux types des solutions Solides : PZT et BZT.



Figure III.2: Dioxyde de Titane

Dioxyde de Zirconium ZrO_2

C'est une Poudre de couleur blanche, amorphe (**figure III.3**) avec de bonnes propriétés mécaniques. Sa température de fusion est extrêmement élevée, $2700^{\circ}C$ et de densité égale $5,6 \text{ kg/dm}^3$. Il existe sous différentes variétés cristallines, selon la température supérieure de $1100^{\circ}C$, c'est un matériau sous forme tétragonale, en dessous de cette température il se transforme vers une phase monoclinique [3]. de paramètres $a = 5.14 \text{ \AA}$, $b = 5.20 \text{ \AA}$ et $c = 5.21 \text{ \AA}$, $\beta = 80.45^{\circ}$.



Figure III.3 : Dioxyde de Zirconium

-Le carbonate :

Carbonate de baryum ($BaCO_3$) :

Le carbonate de baryum ($BaCO_3$) est une poudre blanche (**figure III.4**) présente un point de fusion à $811^{\circ}C$ et un point d'ébullition à $1450^{\circ}C$. Système cristallin orthorhombique, dimension de la maille $a=5,31 \text{ \AA}$, $b=8,904 \text{ \AA}$, et $c=6,43 \text{ \AA}$ et la masse molaire $197,34 \text{ g/mole}$.

Chapitre III : Etude Comparative entre les deux types des solutions Solides : PZT et BZT.



Figure III.4 : Carbonate de baryum

La formule chimique de nos échantillons que nous avons choisie pour cette études sont : $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ et autre $\text{Ba}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ avec une valeur de X est fixée à 0.55. Cette formule est abrégée dans le texte comme suit PZT et BZT. Le **tableau III.2** présente les différentes compositions à étudier dans ce travail.

Tableau III.2: Différentes compositions préparées pour notre étude.

d'échantillon	Matrice
X= 0.55	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.55} \text{Ti}_{0.45}) \text{O}_3$
	$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.55} \text{Ti}_{0.45}) \text{O}_3$

III.3. Résultats et discussion

III.3.1. Etude structurale des céramiques

III 3.1. 1. Analyses par diffraction des rayons X

Les résultats obtenus sont présentées sur les **Figures III. (5 .6.7.8)** pour les compositions BZT et les **Figures III. (9.10.11.12)** pour les compositions PZT.

Chapitre III : Etude Comparative entre les deux types des solutions Solides : PZT et BZT.

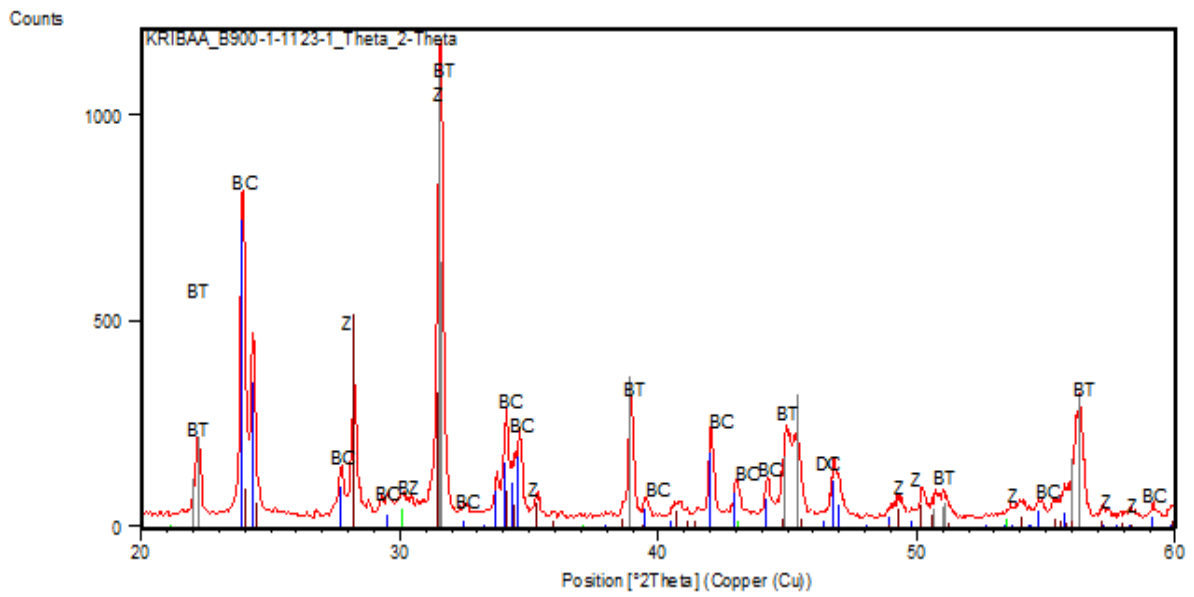


Figure III.5 : Diffractogramme de la composition BZT calcinée à 900 °C.

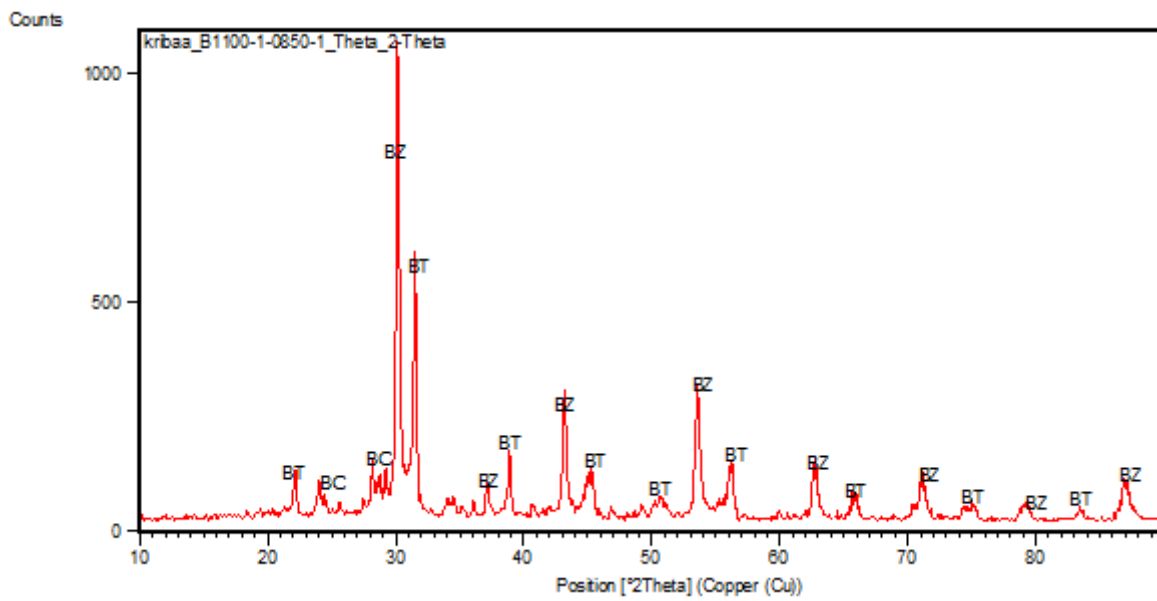


Figure III.6 : Diffractogramme de la composition BZT fritté à 1100 °C.

Chapitre III : Etude Comparative entre les deux types des solutions Solides : PZT et BZT.

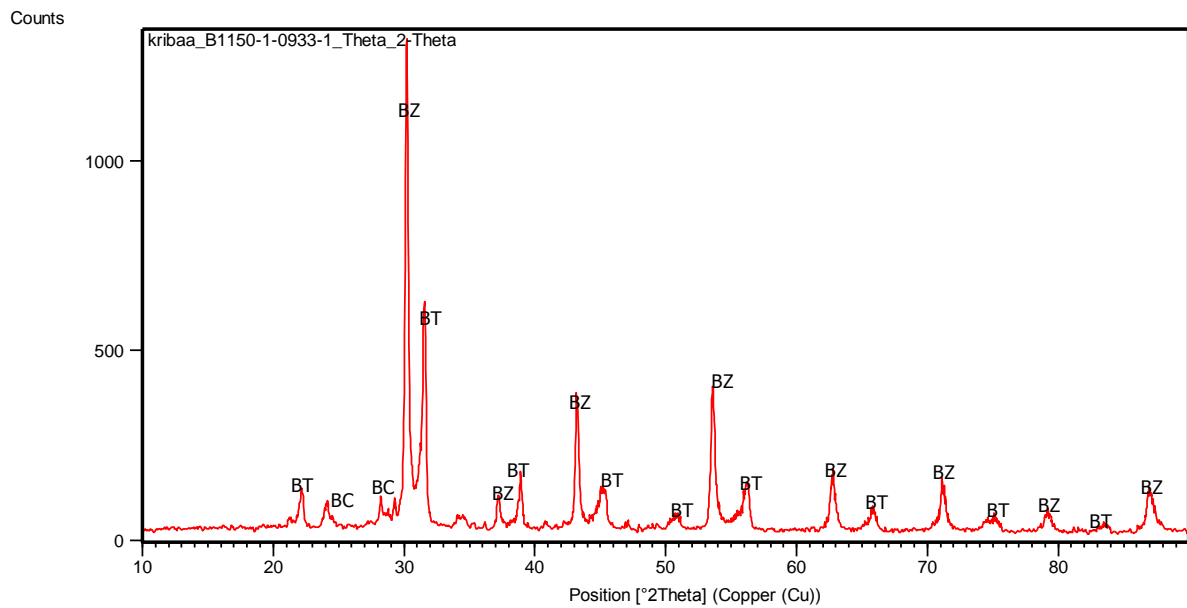


Figure III.7: Diffractogramme de la composition BZT fritté à 1150 °C.

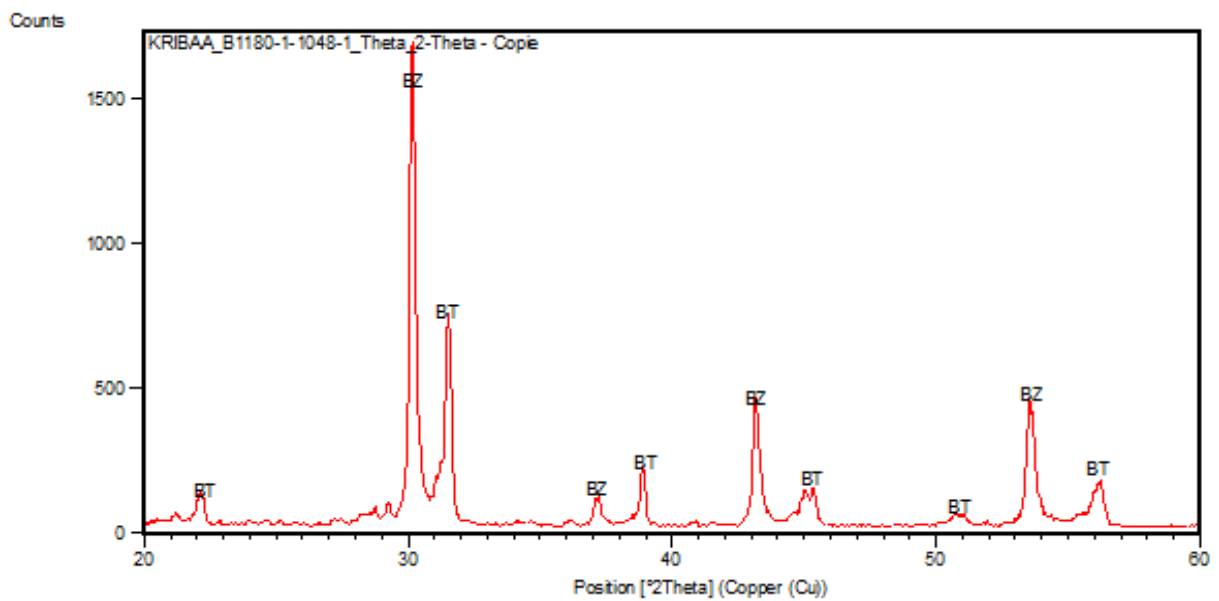


Figure III.8 : Diffractogramme de la composition BZT fritté à 1180 °C.

D'après le diffractogramme de la composition BZT calcinée à 900 °C, on constate l'existence des pics qu'on peut l'attribué aux formes suivants : **BT** (BaTiO_3), **Z** (ZrO_2), **BC** (BaCO_3) et des traces très mineures de **BZ** (BaZrO_3) avec l'absence totale de TiO_2 .

Donc, on peut dire :

Chapitre III : Etude Comparative entre les deux types des solutions Solides : PZT et BZT.

À la température 900 °C :

- l'oxyde de titane réagit avec les carbonates pour former **BT** (la forme majoritaire) à cette étape .
- la persistance des quantités importantes d'oxyde de zirconium (**Z**) et des carbonates (**BC**) qui n'ont pas été réagi à cette étape.
- on note aussi l'absence des impuretés.

À la température 1100 et 1150°C :

- Agrandissement des pics correspond à la forme **BZ** (la forme majoritaire) à cette étape.
- Diminution des pics correspond à la forme **BT**.
- La persistance des quantités mineures des carbonates BC et aucune traces des oxydes.

À la température 1180°C :

- Le diffractogramme est clair et net, on note que l'existence des deux formes **BZ** et **BT** sans oxydes et carbonates, ni les impuretés.
- Mais le plus important (la forme BZT) n'a pas encore formé, donc il faut augmenter encore la température de calcination pour l'obtention de cette forme.

RQ : pour l'étude de notre diffractogrammes, nous avons identifié les différentes formes par les fiches ASTM : 00-044-1487 -00-006-0399 - 01-075-0460 -01-078-0047.

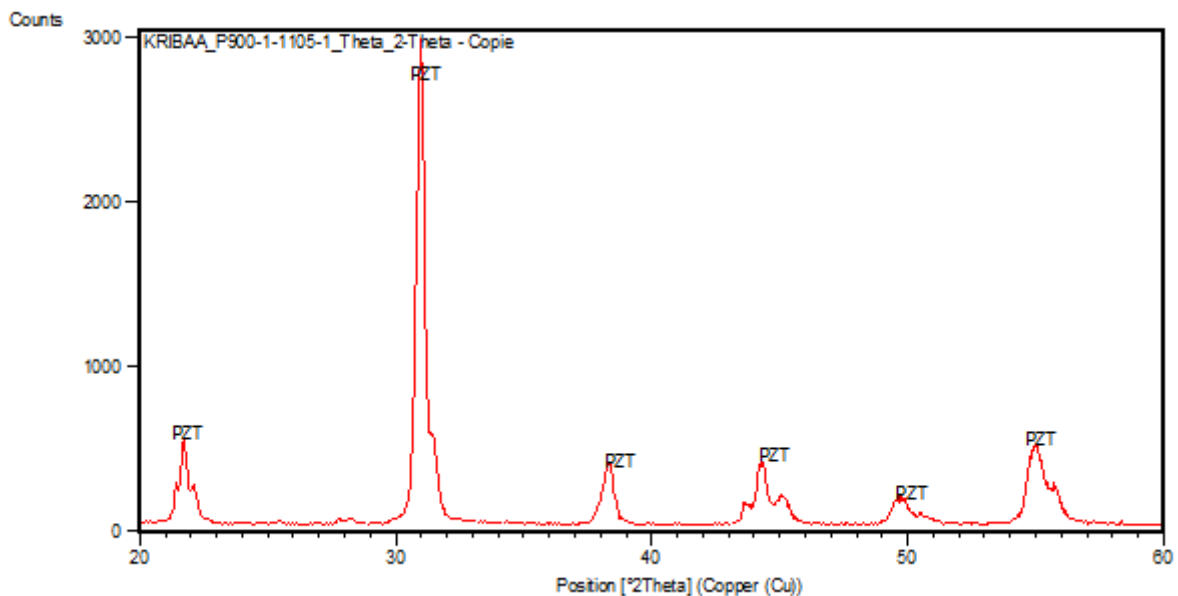


Figure III.9 : Diffractogramme de la composition PZT calcinée à 900 °C.

Chapitre III : Etude Comparative entre les deux types des solutions Solides : PZT et BZT.

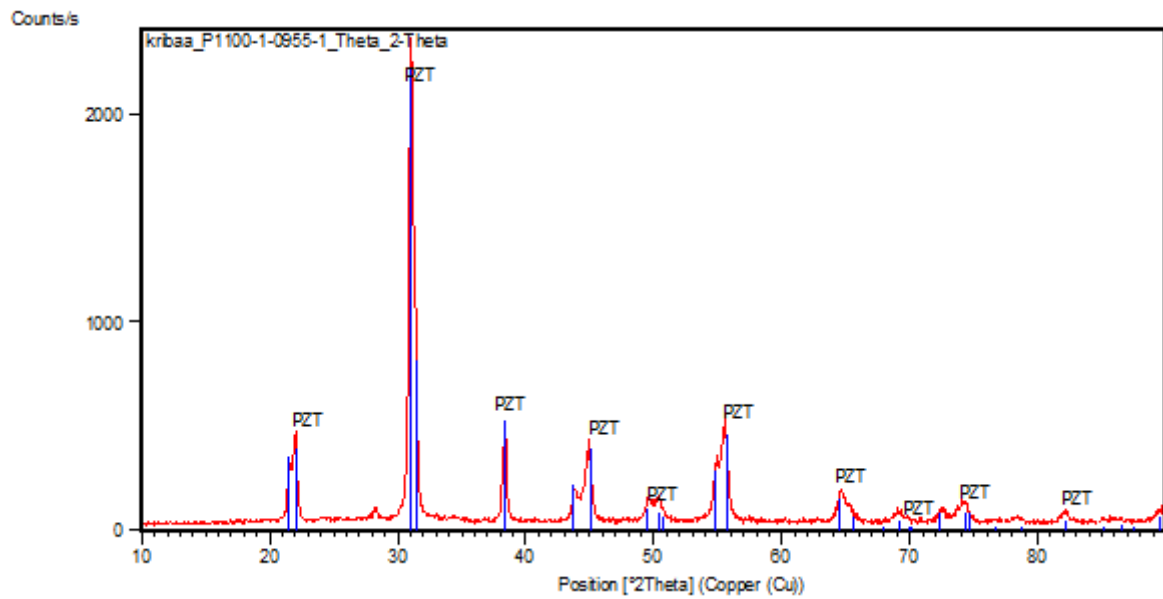


Figure III.10 : Diffractogramme de la composition PZT frittée à 1100 °C.

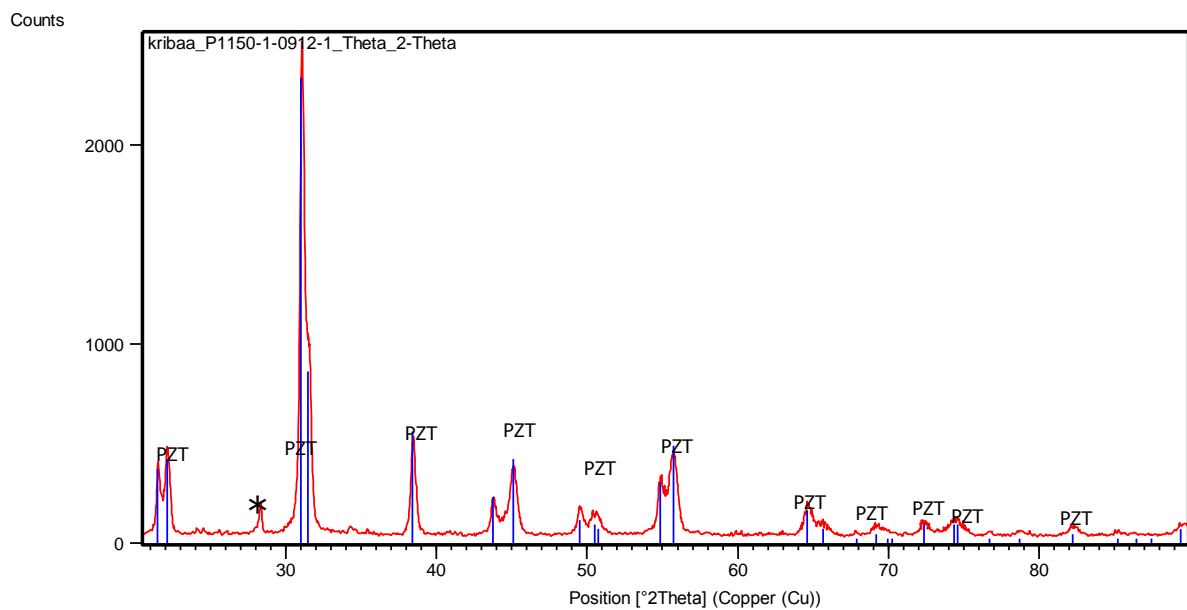


Figure III.11 : Diffractogramme de la composition PZT frittée à 1150 °C.

Chapitre III : Etude Comparative entre les deux types des solutions Solides : PZT et BZT.

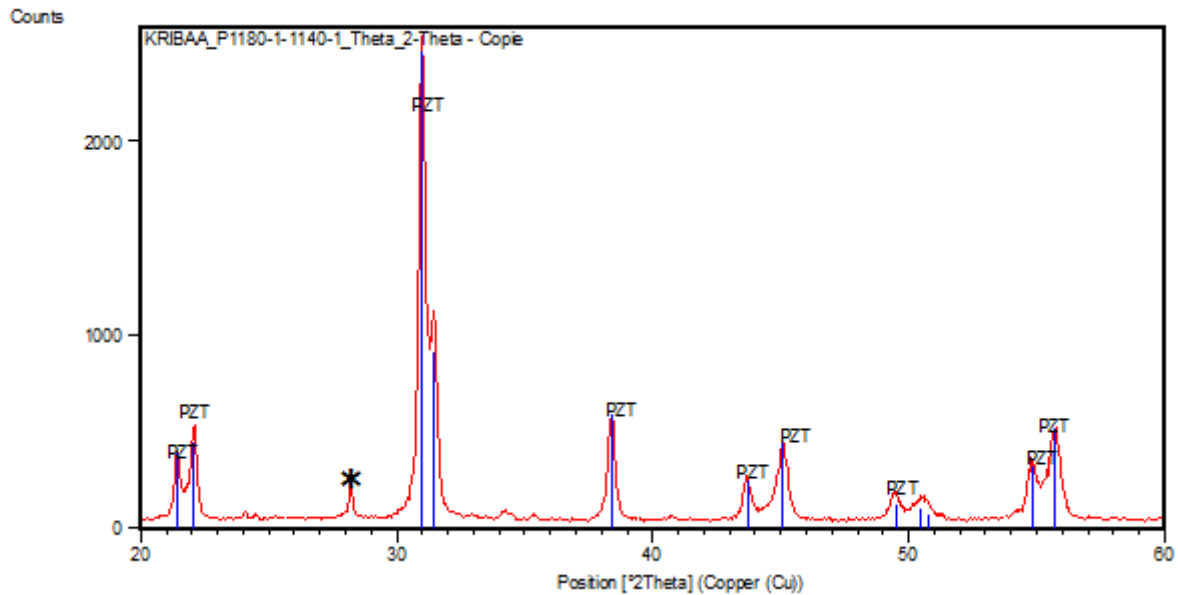


Figure III.12 : Diffractogramme de la composition PZT frittée à 1180 °C.

D'après le diffractogramme de la composition PZT calcinée à 900 °C (**Figure III.9**), on note l'apparition totale de solution solide de type $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.55}, \text{Ti}_{0.45})\text{O}_3$ sans l'existence des oxydes de base. Cette constatation est la même pour les diffractogrammes frittés à 1100, 1150 et à 1180°C (**Figure III.10**, **Figure III.11** et **Figure III.12**) mais avec l'existence d'une pic parasite (impureté) que nous l'avons désigné par étoile (*) sur les diffractogrammes pour la composition frittés à 1150 et 1180 °C, la cause de cette dernière peut être dû au contamination de four par des autres produits ou la contamination de presse hydraulique utilisé pour la préparation des pastilles.

RQ : pour l'étude de notre diffractogramme, nous avons identifié le même forme par le fiche ASTM : 00-050-0346.

Afin d'établir la ligne de transition de phase du matériau céramique de type Zirconate-Titanate de Plomb, nous avons entrepris une étude par la méthode "d'addition géométrique". En dessous de la température de Curie, la structure de la céramique piézoélectrique de type PZT se présente sous la forme de deux phases : l'une tétragonale (T) correspondant à la composition riche en Titane, l'autre rhomboédrique (R) correspondant à la composition riche en Zirconium. Dans la structure rhomboédrique (R), la raie (200) reste inchangée .Dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002) [4] (**Fig. III.13. a et b**).

La frontière morphotropique de phase (T+R) est déterminée par la méthode d'addition géométrique, c'est-à-dire l'observation des allures des raies diffractées. L'allure des raies diffractées par les échantillons où coexistent les deux phases tétragonale et rhomboédrique (T+R) peut être représentée par le diagramme de diffraction [5] (**Fig. III.13. c**).

Chapitre III : Etude Comparative entre les deux types des solutions Solides : PZT et BZT.

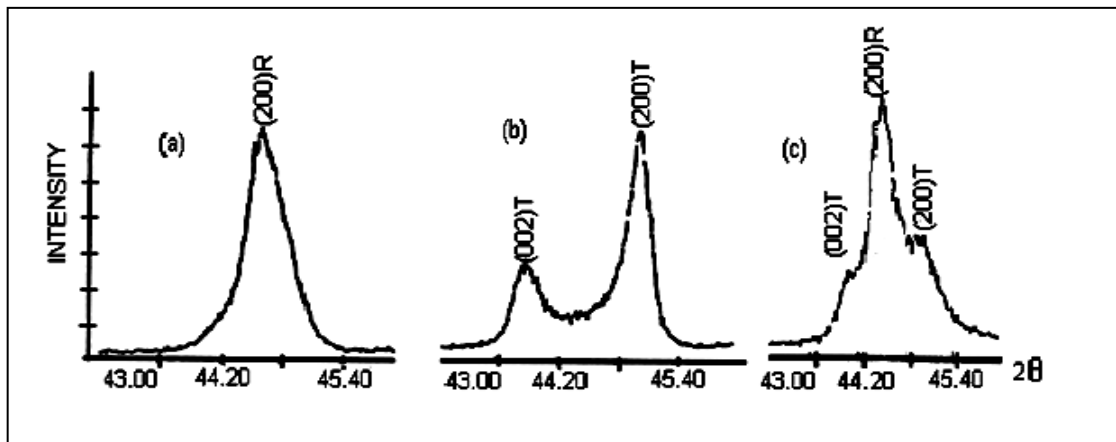


Figure III.13 : Spectres de diffraction typiques des phases: (a : phase T, b : phase R et c : phase T+R)

Les compositions frittées sont soigneusement broyées, puis analysées par diffraction des rayons X pour établir les phases cristallographiques: tétragonale, rhomboédrique et tétragonale rhomboédrique. Les échantillons frittés ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre MiniFlex600 RigaKu utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cuivre (λ Cu $K\alpha_1$: 1.54056 Å). Les diagrammes de diffraction sont enregistrés dans le domaine angulaire $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$ qui semble être suffisant pour l'identification des différentes phases. La diffraction des rayons X sur tous les échantillons est effectuée à l'ambiante.

Les résultats obtenus sont présentés sur la (**Figure III. 14**)

Chapitre III : Etude Comparative entre les deux types des solutions Solides : PZT et BZT.

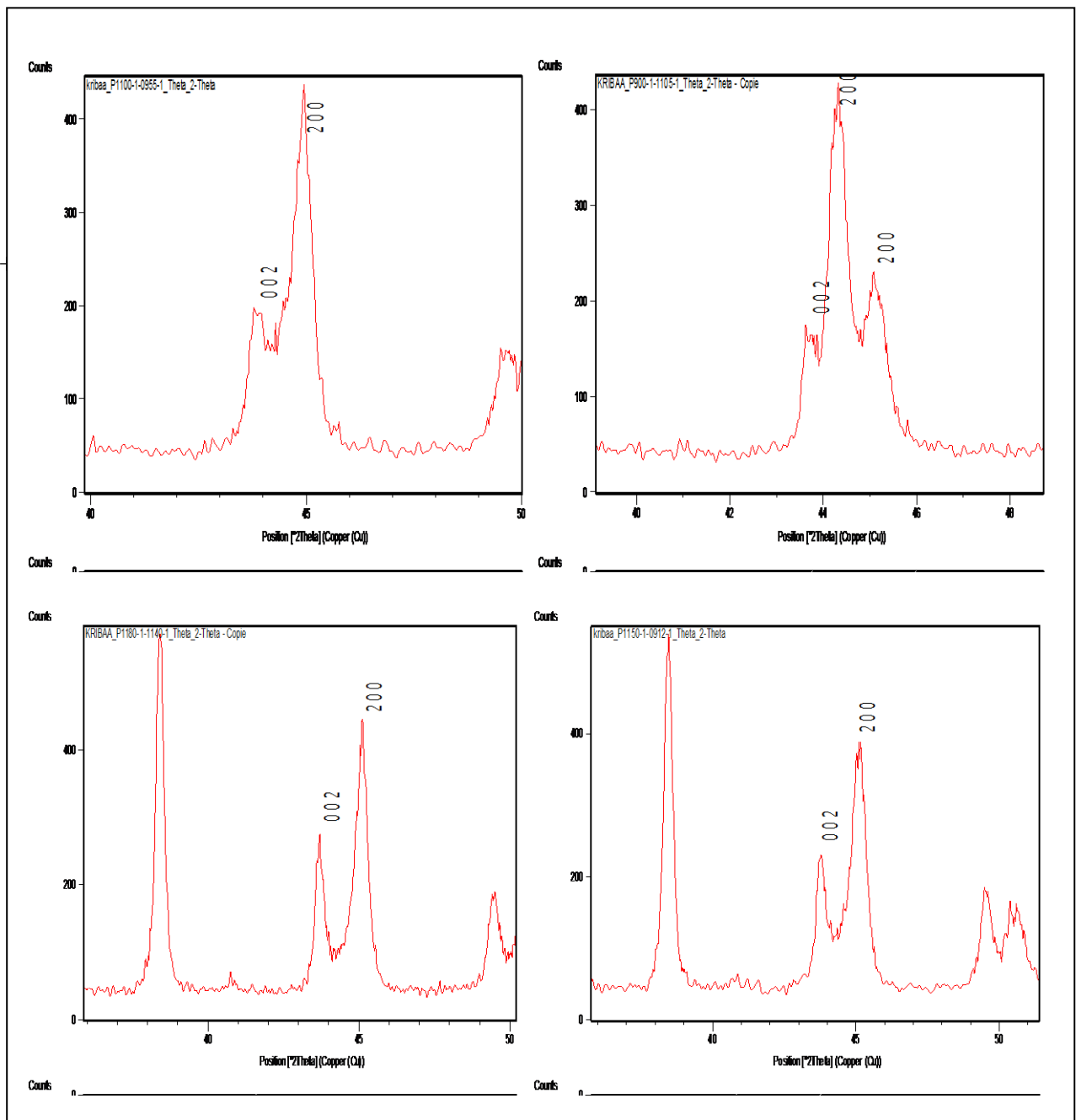


Figure III.14 : la zone de diffractogramme qui détermine la phase cristalline pour la composition PZT

D'après cette figure, on peut constater que tous les compositions PZT frittés à 1100, 1150, et 1180 °C présentent une phase cristallographique tétragonale, sauf le cas de composition PZT calcinée à 900 °C où la coexistence des deux phases tétragonale-rhomboédrique.

III 3.1.2. Analyse par spectrométrie infrarouge (IR)

Les spectres IR que nous avons obtenus sont présentés sur les figures suivantes : **Figure III (15, 16, 17 et 18).**

Chapitre III : Etude Comparative entre les deux types des solutions Solides : PZT et BZT.

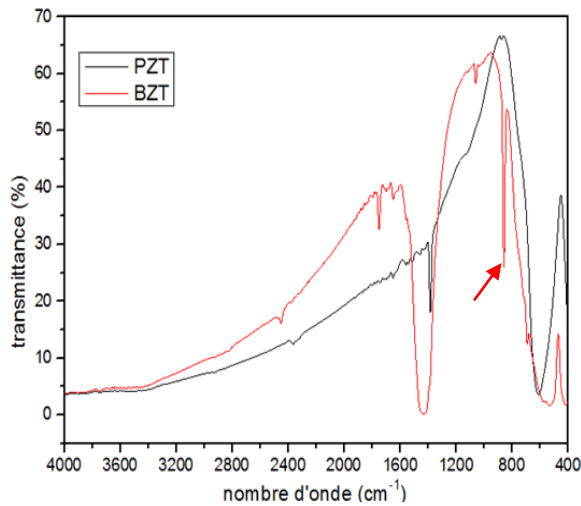


Figure III.15: Les spectres infrarouges Des deux compositions PZT et BZT calcinée à 900 °C

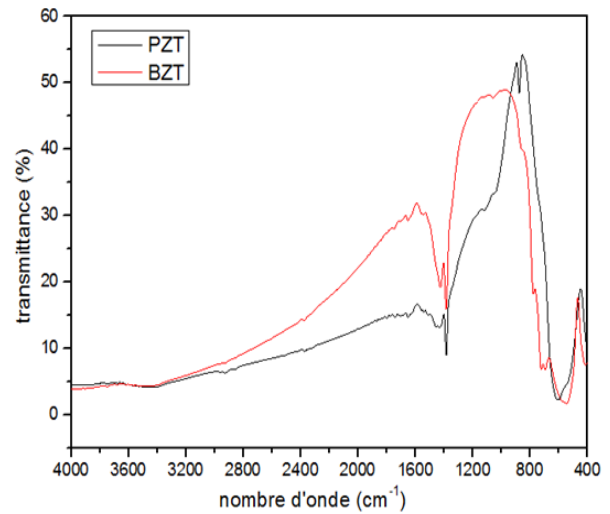


Figure III.16: Les spectres d'infrarouges Des deux compositions PZT et BZT fritté à 1100°C

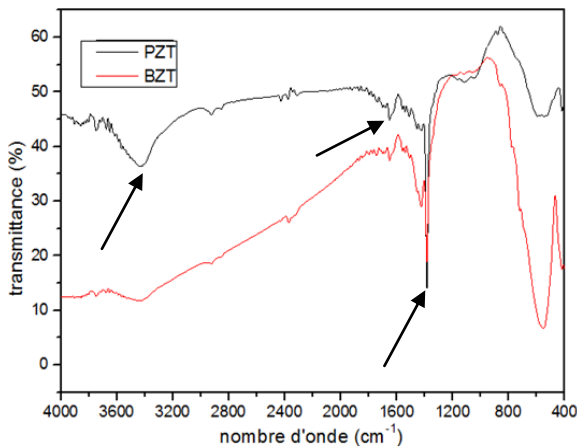


Figure III.17: Les spectres infrarouges Des deux compositions PZT et BZT fritté à 1150°C.

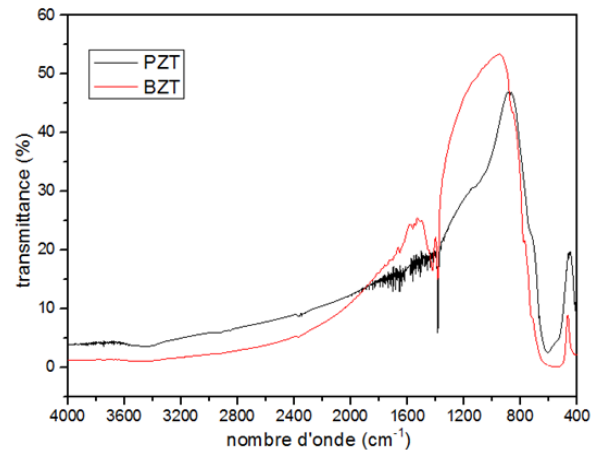


Figure III.18: Les spectres infrarouges des deux compositions PZT et BZT fritté à 1180 °C

D'après ces spectres ,on peut constaté que l'analyse de la poudre (PZT et BZT) par la spectroscopie infrarouge en mode de transmission (TR) dans l'intervalle de 4000-400 Cm^{-1} présente presque le même allure pour l'ensemble des spectres ; Montre une bande d'absorption entre 450 Cm^{-1} et 800 Cm^{-1} , Cette bande est caractéristique de la liaison M-O [6-7].et une deuxième bande vers 1400 Cm^{-1} correspondant le carbonate qu'elle est caractéristique de la solution solide M-O-M **Figure III (16, 17 et 18)** .Sauf quelque cas spécifiques telle que le cas de la composition BZT calcinée à 900°C il ya une bande supplémentaire qu'on peut l'attribuer au carbonate non réagie (**Figure III .15**).

Chapitre III : Etude Comparative entre les deux types des solutions Solides : PZT et BZT.

Aussi un autre cas spécial, c'est le cas de la composition PZT frittée à 1150°C la **Figure (III.17)** ou il y a l'existence de grande bande d'OH à 3400 cm^{-1} (la présence des traces des vapeurs d'eau) et une autre bande située à 1680 cm^{-1} attribuée au groupement carbonyle, et c'est pour cette raison que nous avons trouvée un pic parasite (impureté) sur le diffractogramme de cette composition.

En outre la bande située à 1400 cm^{-1} est grande et fine, elle est différente au autre cas.

III 3.2.Etude morphologique des céramiques

III 3.2.1.Microstructure

III 3.2.1.1.La microscopie électronique à balayage (MEB)

Nous avons réalisé quelques échantillons pour confirmer les résultats obtenus par DRX et par spectroscopie IRTF. Les compositions étudiées sont : BZT et PZT traité à 1180 °C sont présentés sur la (**Figure III.19**) et (**Figure III.20**) respectivement.

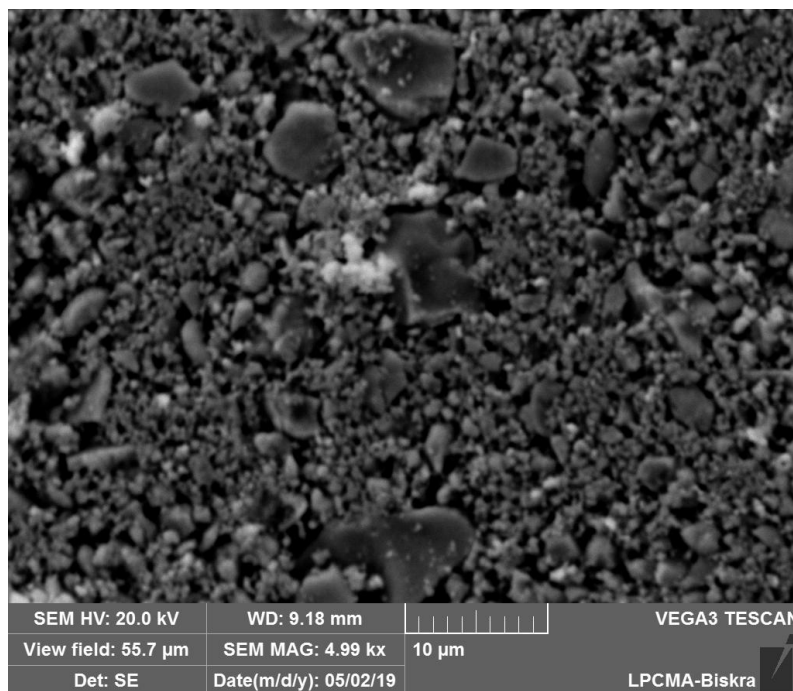


Figure III.19 : Photo du MEB pour la composition BZT fritté à 1180 °C.

Chapitre III : Etude Comparative entre les deux types des solutions Solides : PZT et BZT.

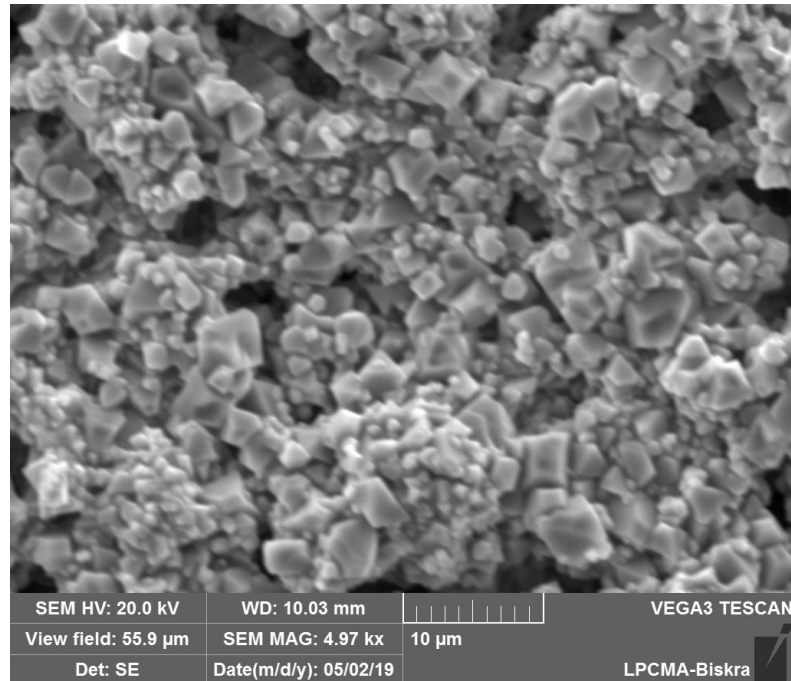


Figure III.20 : Photo du MEB pour la composition PZT frittée à 1180 °C.

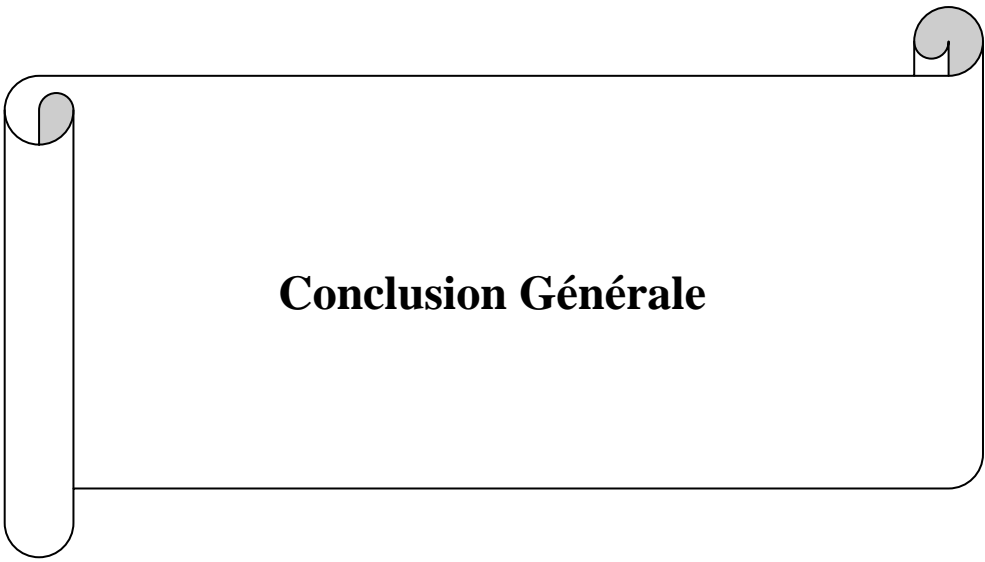
On remarque une morphologie hétérogène pour les deux compositions, avec l'existence dans la PZT des formes pyramidales (pyrochlores) et c'est en accord avec les résultats de DRX (nous avons constaté l'existence d'impureté mentionné par étoile sur diffractogramme).

D'autre part l'absence des impuretés pour la composition BZT.

Chapitre III: Etude Comparative entre les deux types des solutions Solides : PZT et BZT.

Références bibliographiques

- [1] **B. V. HIREMATH, A. I. KINGON and J. V. BIGGERS**, Reaction sequence in the formation of Lead Zirconate-Lead Titanate solid solution : Role of Raw Materials, *J. Am. Soc.*, Vol 66, No 11, (1983).
- [2] **B. JAFF, W. R. COOK and H. JAFF**, Structure and Dielectric Relaxation Behaviour of $[Pb_{0.94}Sr_{0.06}] [(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05} (Zr_{0.49}Ti_{0.51})_{0.95}]O_3$ Ceramics. Academic Press.London , (1971).
- [3] **J. ANGENAULT**, Symétrie et structure cristallographie du solide. Paris,(2001).
- [4] **J. E. GARCIA, R. PEREZ, A. ALBAREDA and J. A. EIRAS**, « Non-Linear Dielectric and Piezoelectric Response in Undoped and Nb⁵⁺ or Fe³⁺ Doped PZT Ceramic » System, *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol 27, No13-15, p 4029-4032,(2007).
- [5] **N. ABDESSALEM and A. BOUTARFAIA**, « Effect of Composition on the Electromechanical Properties of $Pb[Zr_xTi_{(0.9-x)}(Cr_{1/5}, Zn_{1/5}, Sb_{3/5})_{0.1}]O_3$ ceramics », *Ceram. Interna*, Vol 33, No 2, p 293-296, (2007).
- [6] **M. A. Zaghete, J. Varela, M. Cilense, C. Paiva-Santos, W. C. Longo and E. Longo**, “The Effect of Is Structural Seeding on the Microstructure and Piezoelectric Properties of PZT Ceramics,” *Ceramic International*, Vol. 25, No. 1, p. 239-244,(1999).
- [7] **M. Ghasemifard, S.M. Hosseini, A. KhorsandZak, Gh.H. Khorrami**, “Microstructural and optical characterization of PZT nanopowder prepared at low temperature”, *Physica E* 41 (2009) 418-422.



Conclusion Générale

Conclusion Générale

Les céramiques à base de plomb de type PZT et de Baryum de type BZT ont une structure pérovskite de type ABO_3 . Le PZT constituent les matériaux les plus employés à cause de leurs propriétés piézoélectriques remarquables et leurs coûts très faibles. Nous avons réalisé une étude comparative entre ces deux types de solution solide.

Un traitement thermique à différentes températures : de calcination 900°C et de frittages (1100 , 1150 et 1180°C) est appliqué sur ces échantillons. Plusieurs analyses sont utilisés pour la caractérisation morphologique et structurale telle que: la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction de rayons X (DRX), et l'infrarouge (IRTF), tout ces techniques confirment que le matériau obtenu est de structure pérovskite pure.

On déduit d'après les résultats de DRX la formation et la stabilisation de la structure pérovskite du matériau PZT à toutes les températures étudiées. On observe que tout les compositions PZT frittés à 1100 , 1150 , et 1180°C présentent une phase tétragonale mais avec l'existence d'une pic parasite (impureté) pour la composition frittés à 1150 et 1180°C , c'est peut être du à la contamination du four ou du presse hydraulique utilisé pendant la manipulation.

Sauf le cas de composition PZT calcinée à 900°C on remarque la coexistence des deux phases tétragonale-rhomboédrique(T+R) sans l'existence des impuretés.

Pour la composition du BZT on observe la persistance des quantités importantes d'oxyde de zirconium (Z) et des carbonates (BC) qui n'ont pas été réagie , l'oxyde de titane réagie avec les carbonate pour former BT (la forme majoritaire) à la température de calcinée 900°C , puis la diminution des pics correspond à la forme BT et agrandissement des pics correspond à la forme BZ (la forme majoritaire) à cette étape à la température de frittage 1100 et 1150°C , à la température de frittage 1180°C on note l'existence des deux formes BZ et BT sans les oxydes de base .

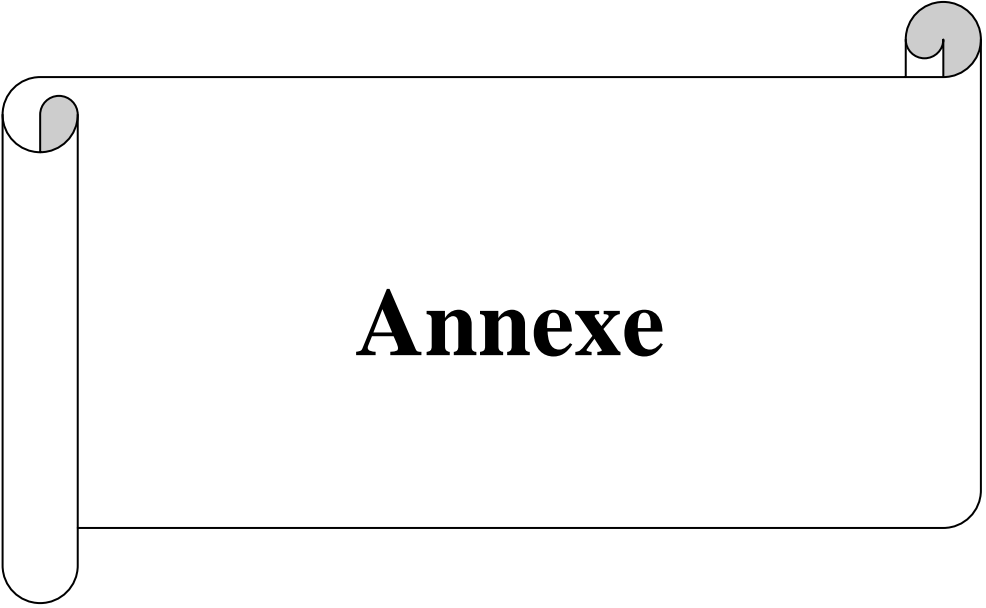
Alors le plus important (la forme BZT) n'a pas encore formé, donc il faut augmenter encore la température de frittage pour l'obtention de cette forme, et on note aussi l'absence des impuretés à toutes les températures étudiées (1100 , 1150 , et 1180°C).

D'après les spectres IR que nous avons obtenus, on constate qu'ils présentent presque le même allure ; une bande d'absorption entre 450 Cm^{-1} et 800 Cm^{-1} , Cette bande est caractéristique de la liaison M-O et une deuxième pic vers 1400 Cm^{-1} correspondant le carbonate qu'elle est

Conclusion Générale

caractéristique de la solution solide M-O-M, Sauf quelque cas spécifiques telle que le cas de la composition BZT calcinée à 900°C et la composition PZT frittée à 1150°C.

On remarque une morphologie hétérogène pour les deux compositions PZT et BZT, avec l'existence dans la PZT d'une parasite (impureté) sous des formes pyramidales sur les micrographies du MEB et c'est en accord avec les résultats de DRX (l'existence des pic supplémentaires mentionné par étoile sur le diffractogramme), et aussi en accord avec les résultats d'étude spectroscopique IRTF (l'existence des bandes supplémentaires mentionné par flèche sur les spectres).



Annexe

Annexe

B900°C

ZrO₂

Final values : (Standard errors on 2nd line)

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190	5.1475	5.1943	5.3248	90.00	99.52	90.00	140.412
0.0000	0.00000	0.0071	0.0046	0.0074	0.000	0.233	0.000	

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
---	---	---	----------	---------------	-----------	-------

-1	1	1	28.2488	28.2488	28.1813	0.0675
1	1	1	31.5894	31.5894	31.5735	0.0159
0	0	2	34.1272	34.1272	34.1488	-0.0216
2	0	0	35.3367	35.3367	35.3629	-0.0262
1	2	0	38.9592	38.9592	38.9546	0.0046
2	1	0	39.5457	39.5457	39.5162	0.0295
1	1	2	44.9585	44.9585	44.9347	0.0238
-2	0	2	45.3992	45.3992	45.4073	-0.0081
0	2	2	49.3357	49.3357	49.3564	-0.0207
2	2	0	50.2292	50.2292	50.2625	-0.0333

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0388

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0300

BaCO₃

Final values : (Standard errors on 2nd line)

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190	5.3112	8.9028	6.4320	90.00	90.00	90.00	304.133

Annexe

0.0000 0.00000 0.0031 0.0045 0.0037 0.000 0.000 0.000

H K L 2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc) diff.

1	1	1	23.9347	23.9347	23.9178	0.0169
0	2	1	24.3471	24.3471	24.3179	0.0292
0	0	2	27.7466	27.7466	27.7405	0.0061
0	1	2	29.5708	29.5708	29.5336	0.0372
1	0	2	32.5463	32.5463	32.5497	-0.0034
2	0	0	33.7497	33.7497	33.7532	-0.0035
1	1	2	34.1272	34.1272	34.1136	0.0136
1	3	0	34.6614	34.6614	34.6260	0.0354
2	2	0	39.5457	39.5457	39.5160	0.0297
2	2	1	42.0547	42.0547	42.0369	0.0178
0	4	1	43.0491	43.0491	43.0046	0.0445
2	0	2	44.2351	44.2351	44.2334	0.0017
1	3	2	44.9585	44.9585	44.9322	0.0263
2	1	2	45.3992	45.3992	45.4520	-0.0528
1	2	3	50.2292	50.2292	50.2630	-0.0338
1	5	1	56.2657	56.2657	56.3459	-0.0802

$\text{Sqrt}(\text{Sum}(2\text{Th O-C})^{**2})/(\text{Nref-Npar}) : 0.0375$

$\text{Sqrt}(\text{Sum}(2\text{Th O-C})^{**2})/\text{Nref} \quad) : 0.0338$

B1180°C

BaZrO₃

Final values : (Standard errors on 2nd line)

Annexe

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190	4.1879	4.1879	4.1879	90.00	90.00	90.00	73.451
0.0000	0.00000	0.0019	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	30.1865	30.1865	30.1805	0.0060
1	1	1	37.1881	37.1881	37.1868	0.0013
0	0	2	43.2010	43.2010	43.2065	-0.0055

$\text{Sqrt}(\text{Sum}(2\text{Th O-C})^{**2})/(\text{Nref-Npar}) : 0.0058$

$\text{Sqrt}(\text{Sum}(2\text{Th O-C})^{**2})/\text{Nref} : 0.0047$

BaTiO₃

Final values : (Standard errors on 2nd line)

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190	2.7692	2.7692	2.6045	90.00	90.00	90.00	19.973
0.0000	0.00000	0.6928	0.0000	0.3532	0.000	0.000	0.000	

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	0	1	37.1881	37.1881	34.4355	2.7526
0	1	0	38.9207	38.9207	32.3295	6.5912
0	1	1	43.2010	43.2010	47.9522	-4.7512
1	1	0	45.0293	45.0293	46.3720	-1.3427

$\text{Sqrt}(\text{Sum}(2\text{Th O-C})^{**2})/(\text{Nref-Npar}) : 6.1399$

$\text{Sqrt}(\text{Sum}(2\text{Th O-C})^{**2})/\text{Nref} : 4.3416$

Annexe

P 900°C

Final values : (Standard errors on 2nd line)

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190	4.0160	4.0160	4.1435	90.00	90.00	90.00	66.829
0.0000	0.00000	0.0077	0.0000	0.0013	0.000	0.000	0.000	

H K L 2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc) diff.

0	0	1	21.4301	21.4301	21.4462	-0.0161
0	1	0	22.1711	22.1711	22.1353	0.0358
0	1	1	30.9998	30.9998	31.0121	-0.0123
1	1	0	31.5323	31.5323	31.5051	0.0272
1	1	1	38.3422	38.3422	38.4312	-0.0890
0	0	2	43.6866	43.6866	43.6935	-0.0069
1	0	2	49.5486	49.5486	49.5080	0.0406
1	2	1	55.8027	55.8027	55.7888	0.0139

$\sqrt{\text{Sum}(2\text{Th O-C})^{**2}/(\text{Nref}-\text{Npar})}$: 0.0452

$\sqrt{\text{Sum}(2\text{Th O-C})^{**2}/\text{Nref}}$) : 0.0391

P1180°C

Final values : (Standard errors on 2nd line)

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190	4.0190	4.0190	4.1450	90.00	90.00	90.00	66.952
0.0000	0.00000	0.0030	0.0000	0.0004	0.000	0.000	0.000	

Annexe

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	0	1	21.4425	21.4425	21.4381	0.0044
0	1	0	22.1137	22.1137	22.1189	-0.0052
0	1	1	31.0096	31.0096	30.9944	0.0152
1	1	0	31.4998	31.4998	31.4814	0.0184
1	1	1	38.4130	38.4130	38.4065	0.0065
0	0	2	43.6979	43.6979	43.6764	0.0215
0	2	0	45.1354	45.1354	45.1204	0.0150
1	0	2	49.4498	49.4498	49.4843	-0.0345
1	1	2	54.8273	54.8273	54.8260	0.0013
1	2	1	55.7459	55.7459	55.7478	-0.0019

$\text{Sqrt}(\text{Sum}(2\text{Th O-C})^{**2})/(\text{Nref-Npar}) : 0.0178$

$\text{Sqrt}(\text{Sum}(2\text{Th O-C})^{**2})/\text{Nref} \quad) : 0.0159$

Résumé

Ce travail a été consacré à l'étude Comparative entre les deux types de solution solide PZT et BZT de la structure pérovskite ABO_3 . Un traitement thermique a été appliqué sur ces compositions à différentes température de calcination 900°C et frittages (1100 , 1150 et 1180°C). Les différents techniques d'analyses utilisées pour cet étude sont l'analyse par diffraction de rayons X (DRX), l'infrarouge (IRTF) et microscopie électronique à balayage (MEB).

Toutes ces analyses nous ont révélé la formation de la solution solide PZT et elle présente une phase tétragonale sauf à la température 900°C on constate la coexistence des deux phases tétragonale-rhomboédrique(T+R). Mais d'autre part la phase BZT n'a pas été formée, donc il faut augmenter encore la température de frittage pour l'obtention de cette forme.

On remarque une morphologie hétérogène pour les deux compositions, avec l'existence dans la PZT frittée à 1150 et 1180°C d'une parasite (d'impureté), alors que la composition du BZT ne présente aucune présence des impuretés à tous les températures d'étude cette constatation a été confirmé par le micrographie du MEB et par diffraction DRX.

Mots-clés : PZT/ BZT / Pérovskite /calcination /frittage /DRX /MEB /IR.

Abstract

This work was consarcred to the Comparative study between the two types of solid solution PZT and BZT of the perovskite structure ABO_3 . Heat treatment was applied to these compositions at different calcination temperatures 900°C and sintering (1100 , 1150 and 1180°C). The different analytical techniques used for this study are X-ray diffraction (XRD), infrared (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM).

All these analyzes have revealed the formation of the solid solution PZT and it has a tetragonal phase except at the temperature 900°C there is coexistence of two tetragonal-rhombohedral phases (T + R). But on the other hand the BZT phase has not been formed, so it is necessary to further increase the sintering temperature to obtain this form.

A heterogeneous morphology is noted for both compositions, with the existence in the PZT sintered at 1150 and 1180°C of a parasite (impurity), while the composition of the BZT shows no presence of impurities at all temperatures. This finding was confirmed by the SEM micrograph and by XRD diffraction.

Key words: PZT / BZT / Perovskite / calcination / sintering / DRX / MEB / IR.