

Université Kasdi Merbah Ouargla



Faculté des sciences appliquées

Département de génie des procédés

MEMOIRE

Pour obtenir le Diplôme de Master

Option: Analyse et Contrôle de Qualité

Présenté Par :

ABDOU Asma

ARFA Hadjer

-THEME-

Préparation et étude structurale de la solution solide:
 $\text{Pb}_{(1-x-z)} \text{Ba}_x \text{Ca}_z [(\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y})_{0,98} (\text{Cr}^{3+}_{0,5}, \text{Ta}^{5+}_{0,5})_{0,02}]_{0,96} \text{Nb}_{0,04} \text{O}_3$

Soutenu le : 29 / 05 / 2014 devant la commission d'examen

Jury:

Président: Mr. L. SAKHRI Professeur Univ. Ouargla

Rapporteur: Mr. L. HAMZIOUI Docteur Univ. Ouargla

Examineurs: Mr. F. KAHOUL Docteur Univ. Ouargla

Dédicace

Je dédie ce modeste travail:

À Ma mère qui a été pour moi une lumière qui me guide vers mon chemin.

À Mon cher père qui a été mon soutien pour atteindre ce niveau.

À mes sœurs et mes frères qui n'ont pas hésité à m'aider et m'encourager.

À toute la famille,

À tous les amis,

Qui m'ont apporté affection et soutien lors de la réalisation de ce travail.

Remerciement

Je tiens à remercier Mr. HAMZIOUI Lounas pour la confiance dont il a toujours fait preuve à mon égard et pour ses perpétuels encouragements, Mr. SAKHRI Lakhdar pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je présente également ma profonde reconnaissance à Mr. KAHOU L Fares qui a accepté d'examiner mon travail.

Enfin, dans ces dernières lignes je tiens à remercier mes parents, mes sœurs et mes frères, pour les conseils et les encouragements qu'ils m'ont toujours prodigués ainsi que pour leur soutien tant moral que financier. Sans eux, je ne serais pas où j'en suis et ce que je suis.

Résumé

Notre travail a pour objectif d'étudier la structure cristalline, la microstructure d'un nouveau matériau en céramique de formule générale : $\text{Pb}_{(1-x-z)} \text{Ba}_x \text{Ca}_z [(\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y})_{0,98} (\text{Cr}^{3+}_{0,5}, \text{Ta}^{5+}_{0,5})_{0,02}]_{0,96} \text{Nb}_{0,04} \text{O}_3$ et de structure pérovskite. Cette étude est réalisée tout en variant x et effectuant des substitutions en site A et B de la structure pérovskite par une matrice dopante BCTN d'un mélange des dopants accepteurs et donneurs (BaO, Fe₂O₃, Nb₂O₅). Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par la méthode de synthèse à voie solide. Un traitement thermique a été appliqué sur ces échantillons à 1200 °C. Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour cette étude telles que, la diffraction des rayons X, la microscopie à force atomique.

Les résultats indiquent que tous les céramiques ont une phase tétragonale. L'échantillon HD3 frittées à 1200 °C a présenté d'excellentes propriétés : une densité ($d = 7.684$) et une taille moyenne des grains 2,5484 μm .

Mot-clé : PZT, ferroélectrique, diélectrique, piézoélectrique. Méthodes physico-chimique d'analyse.

Summary

Our work aims to study the crystal structure, the microstructure of a new ceramic material of the general formula and perovskite structure. This study was conducted while varying x and making substitutions in site A and B of the perovskite structure by doping BCTN matrix of a mixture of donor and acceptor dopants (BaO, Fe₂O₃, Nb₂O₅). Samples selected for this study was prepared by the method of synthesis in the solid route. A heat treatment was applied to these samples at 1200 °C. Various characterization techniques were used in this study such that the X-ray diffraction, atomic force microscopy. The results indicate that all the ceramics have a tetragonal phase. HD3 the sample sintered at 1200 °C exhibited excellent properties: a density ($d = 7.684$) and a mean grain size of 2.5484 microns.

Sommaire

Liste des figures	I
Liste des tableaux	II
Introduction générale	1
Références bibliographiques	3

Chapitre I : Généralité

I.1.Introduction	4
I.2. Définitions	5
I.2.1.Les céramiques	5
I.2.2.Les diélectriques	6
I.2.3.La piézoélectricité	6
I.2.4.Les matériaux piézoélectriques	7
I.2.5.La ferroélectrique	8
I.3.La structure pérovskite	9
I.4. Les matériaux piézoélectriques (les zircono-titanates de plomb)	10
I.4. 1.Structure des PZT	11
I.4.2.Condition de stabilité de la structure pérovskite	12
I.4.2.1. Condition d'électroneutralité	12
I.4.2.2.Condition Stœchiométrique	13
I.4.2.3.Condition Géométrique	13
I.4.3. La structure microscopique	14
I.4.4.Solution solide de PZT	14
I.4.5. Diagramme de phase de l'oxyde ternaire Pb (ZrxTi1-x)O3	15
Références bibliographiques	17

Chapitre II : Elaboration et caractérisation des PZT

II.1.Introduction	18
II. 2- La méthode céramique	19
II. 3. Elaboration des céramiques	19
II.4.Procédure expérimentale	20
II.4.1- Produits de départ	20

Sommaire

II.4.2.2.Mise en forme	23
II.4.2.3.Frittage des échantillons compactés	24
II.5. Techniques de caractérisation	25
II.5.1.Caractérisation morphologique	25
a- La densité (d)	25
b. Porosité (P)	26
II.5.2. Caractérisation physico-chimique	26
II.5.2.2. Microscopie à force atomique (AFM)	26
II.5.2.3. Diffraction des rayons X sur poudre	27
II.5.2.3.1. Diffractomètre à poudre	28
II.6.Conclusion	29
Références bibliographiques	30
Chapitre III : Calculs et résultats expérimentaux	
III.1.Introduction	31
III.2.synthèse	31
III.2.Résultats et discussion	32
III.2.1.Condition de stabilité de la structure pérovskite	32
III.2.2 Etude morphologique des céramiques <i>PZT</i>	33
III.2.2.1. La densité	33
III.2.2.2 La porosité	36
III.2.3. Caractérisation physico-chimique	37
III.2.3.1. Diffraction des rayons X sur poudre DRX	37
III.2.3.2. Microscopie à force atomique (AFM)	41
III.3.Conclusion	42
Références bibliographiques	43
Conclusion générale	44

Liste des figures

Figure I.1: Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, les joints des grains et les pores	5
Figure I.2 : Effet direct on applique une force, on recueille une tension.	7
Figure I.3 : Effet inverse on applique une tension, on recueille une déformation.	7
Figure I.4: Cristal possédant un centre de symétrie	8
Figure I.5: Cristal ne possédant pas de centre de symétrie, le Barycentre des charges se déplace, créant une Polarisation P	8
Figure I.6: Évolution des orientations des domaines ferroélectrique sous l'effet d'un champ électrique	9
Figure I.7 : Une des représentations de la structure Pérovskite	10
Figure I.8 : Maille cubique de PZT.	11
Figure I.9 : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.	12
Figure I.10: Profils de MEB pour la céramique agglomérée de PZT à: 1000 °C, 1050°C, c:1100 °C, d: 1150° C et e: 1200°C pendant 1heure de frittage	14
Figure I.11 : Diagramme de phase du $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ la zone grise est la zone morphotropique.	16
Figure II.1 : Les différentes étapes pour la fabrication des céramiques PZT.	20
Figure II.2 : Schéma du pressage axial.	23
Figure II.3 : Dispositif de frittage.	25
Figure II.4: Schéma de principe du microscope à force atomique.	27
Figure III.1 : variation du facteur de tolérance en fonction de la concentration de Zr (%)	33
Figure III.2 : Evolution de la densité en fonction de la concentration de Zr (%).	34
Figure III.3 : Evolution de la densité en fonction de la concentration de Zr (%).	35
Figure III.4 : Variation de la porosité en fonction de la concentration de Zr	36
Figure III.5 : Variation de la porosité en fonction de la concentration de Zr.	36
Figure III.6 : Les différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R).	39
Figure III.7 : diagrammes de DRX pour les échantillons frittés à 1200°C	39
Figure III.8: Images AFM des échantillons frittés a 1200°C	41

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Nature et pureté des produits utilisés dans notre synthèse.	20
Tableau III.1 : Différentes compositions préparées pour notre étude.	31
Tableau III.2 : Condition d'électroneutralité des échantillons étudiés.	32
Tableau III.3 : Condition Stœchiométrique vérifiée.	32
Tableau III.4 : Nature des phases cristallographiques à 1200 °C.	40
Tableau III.5 : Les tailles des grains des échantillons étudiés.	42

Introduction Générale

Introduction générale

Depuis que l'effet piézoélectrique a été découvert par Pierre et Jacques Curie en 1880, les matériaux piézoélectriques ont été très largement utilisés dans les actionneurs ou les capteurs à cause de leur aptitude à convertir l'énergie électrique en énergie mécanique et vice versa. Ces matériaux peuvent être utilisés dans différentes applications comme les mécanismes d'injection, les moteurs piézoélectriques, les sonars et les cuves de nettoyage à ultrasons. Une limite à l'utilisation des matériaux piézoélectriques tient au fait qu'ils peuvent présenter une perte d'activité lorsqu'ils sont mis à des forts niveaux de sollicitations thermiques, électriques ou mécaniques. L'activité de ces matériaux est étroitement liée au fait qu'ils présentent une polarisation macroscopique due à l'existence, à l'échelle de la maille, d'un moment dipolaire résultant de l'absence de centrosymétrie. Parmi les matériaux piézoélectriques les plus utilisés, il existe une famille particulière pour laquelle la polarisation macroscopique peut être modifiée par l'application d'un champ électrique continu en amplitude et en direction. Ces matériaux dits ferroélectriques présentent en outre une polarisation rémanente à champ nul, responsable de leur anisotropie et des propriétés de conversion. Cette polarisation macroscopique est susceptible de varier lorsque le matériau est soumis à des fortes sollicitations électriques, mécaniques et thermiques, pouvant induire un comportement fortement non linéaire et hystérique et une baisse de l'efficacité de conversion.

Les céramiques à base d'oxyde de plomb sont parmi les matériaux les plus utilisés. Il existe trois systèmes très largement étudiés et utilisés : les PZT (Zircono Titanate de Plomb), les PMN-PT et les PZN-PT.

Les zircono-titanates de plomb dits PZT, de structure pérovskite $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, font partie des céramiques ferroélectriques. Ils possèdent de bonnes caractéristiques piézoélectriques et un excellent coefficient de couplage électromécanique, ce qui explique leur rôle important dans le domaine de matériaux adaptatifs. Ces céramiques sont de loin les plus étudiés, deux raisons peuvent expliquer cet état de fait : la première réside dans la simplicité de cette structure et la seconde dans la grande flexibilité des substitutions ioniques envisageables [1].

Ce travail s'inscrit dans cette thématique et le choix de l'oxyde pérovskite est arrêté sur le Zircono Titanate de Plomb dopé.

Notre objectif est donc d'élaborer, de synthétiser et de caractériser un nouveau matériau céramique dans le système : $\text{Pb}_{(1-x-z)}\text{Ba}_x\text{Ca}_z[(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{0,98}(\text{Cr}^{3+}_{0,5}, \text{Ta}^{5+}_{0,5})_{0,02}]_{0,96}\text{Nb}_{0,04}\text{O}_3$. Nous nous intéresserons plus particulièrement de déterminer la zone de coexistence des

Introduction générale

deux phases ferroélectriques où les propriétés sont meilleures et de sélectionner la température de frittage optimale.

Diverses méthodes sont employées pour localiser les compositions correspondantes à la frontière morphotropique de phase des céramiques de type PZT et ses dérivées (addition des dopants) . Parmi ces méthodes utilisées pour l'investigation :

- 1) L'analyse par diffraction des rayons X (analyse des spectres des R-X).
- 2) la microscopie à force atomique (AFM)

Ce mémoire se compose de trois 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.
- On s'intéresse dans le deuxième chapitre sur la technique expérimentale utilisée pour l'élaboration des échantillons en céramiques par voie solide et résume les principales techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des céramiques élaborées telles que la microscopie à force atomique (AFM), la caractérisation structurale par diffraction des rayons X.
- Le dernier chapitre résume les calculs et les résultats obtenus.

Nous terminons enfin ce travail par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] Fares KAHOUL, Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP), thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, (2013).
- [2] Mme khariief Amel, Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}LazCax [(Zr_Y Ti_{1-Y})_{0.75} (Sb)_{0.25}] O_3$, mémoire de magister, (2012).
- [3] Abdelmadjid BENAYAD, matériaux monocristallins à forte activité : élaboration, caractérisation, et application, thèse de doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, (2005).

Chapitre I
Généralités

I.1.Introduction

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 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 [3].

Les matériaux céramiques présentent une caractéristique essentielle par rapport à d'autres matériaux : les atomes ou constituants de leur réseau cristallin sont en général très solidement liés entre eux par des liaisons fortes (ioniques et covalentes)

Depuis près de 40 ans, les céramiques Zircono-Titanate de Plomb de formulation générale $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$ (PZT) sont étudiées et massivement utilisées comme matériaux actifs dans de nombreuses applications industrielles (condensateurs électriques, écouteurs, microphones, les générateurs d'impulsions, les capteurs et les actionneurs.....), en raison de leurs excellentes propriétés piézoélectriques, diélectriques, électromécaniques remarquables et de leur coût très faible [1].

I.2. Définitions :

I.2.1. Les céramiques :

Le terme céramique englobe souvent des objets rustiques comme les argiles, les briques et les tuiles mais le terme céramique signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir des poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage) [3].

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 [2].

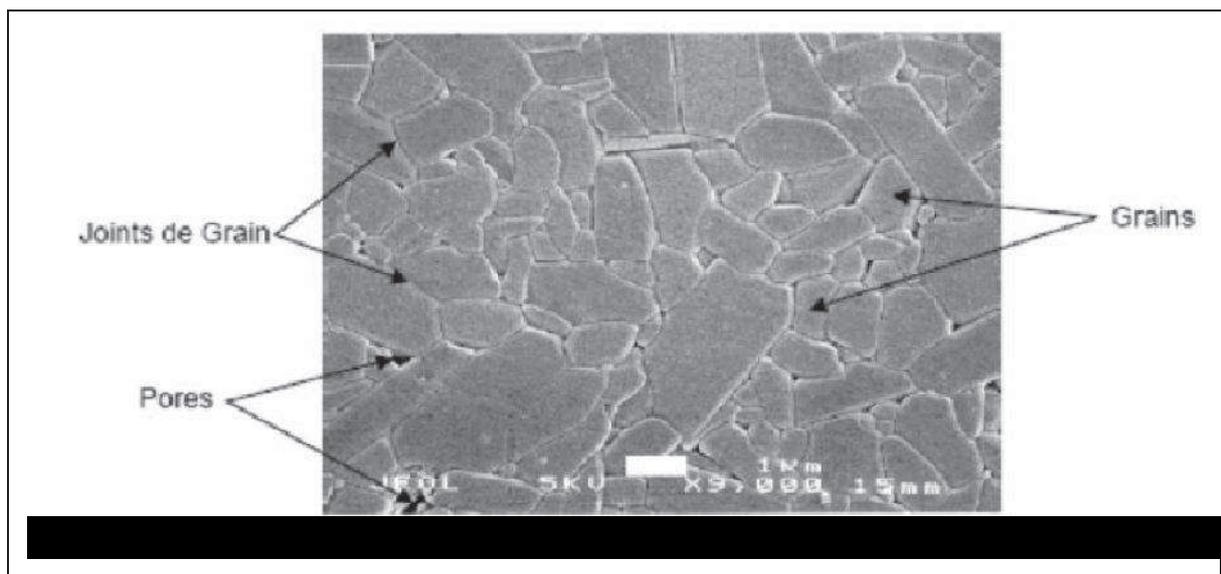


Figure I.1: Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, les joints des grains et les pores [2].

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 [3].

I.2.3. La piézoélectricité

On appelle piézoélectricité, la propriété que possèdent certains matériaux (cristaux, céramiques, polymères ou composites) à pouvoir transformer une énergie électrique en une énergie mécanique. La charge électrique est proportionnelle à la contrainte mécanique imposée : c'est l'effet piézoélectrique direct (Figure I.1), l'effet réciproque, encore appelé effet inverse (Figure I.2), fait que l'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique du matériau [1].

La piézoélectricité peut se définir comme un phénomène de couplage entre énergie élastique et énergie électrique (relation entre deux variable : électrique et mécanique et viceversa) [4].

Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur des isolants.

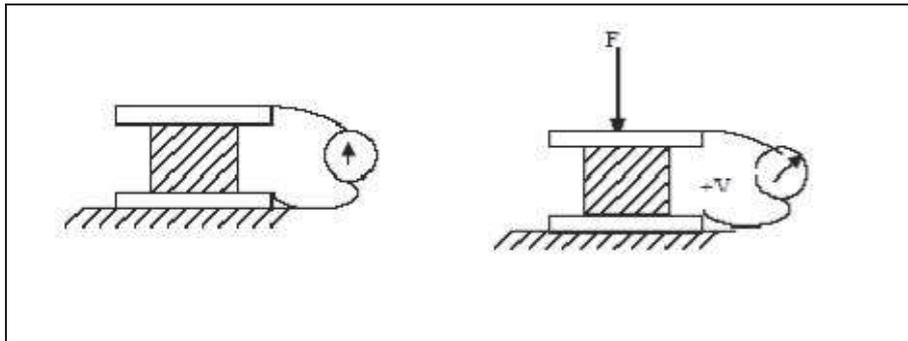


Figure I.2 : Effet direct on applique une force, on recueille une tension.

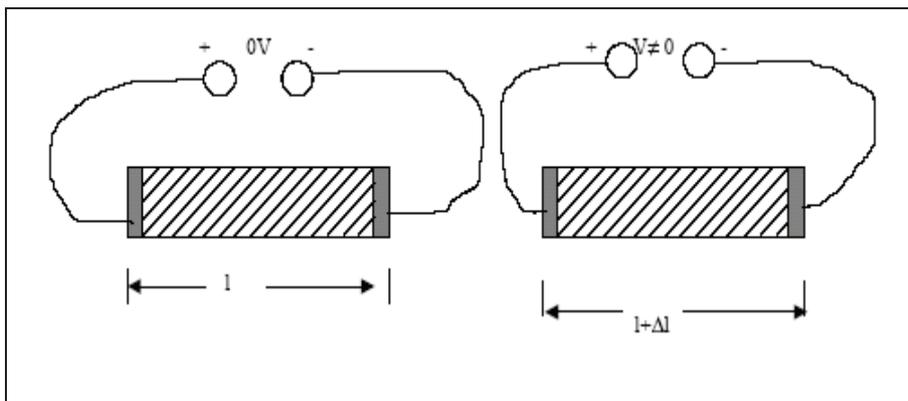


Figure I.3 : Effet inverse on applique une tension, on recueille une déformation.

I.2.4. 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).

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].

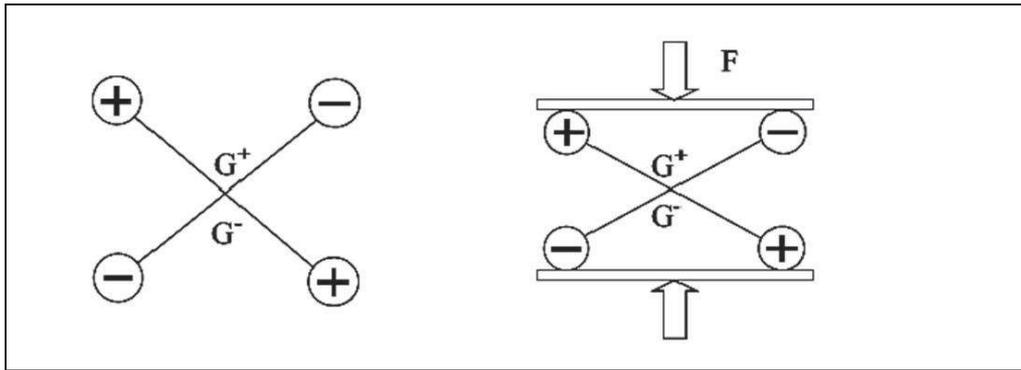


Figure I.4: Cristal possédant un centre de symétrie

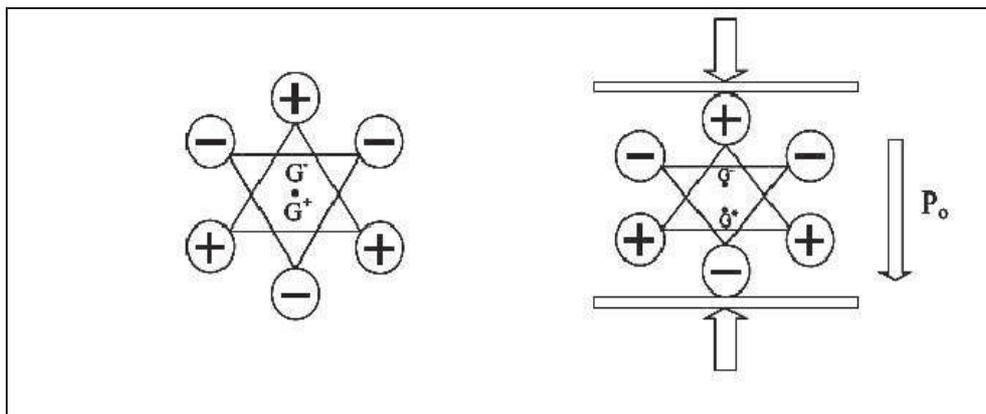


Figure I.5: Cristal ne possédant pas de centre de symétrie, le Barycentre des charges se déplace, créant une Polarisation P

I.2.5. La ferroélectricité:

La plupart des matériaux ferroélectriques sont fabriqués sous forme de céramique polycristalline ou sous forme des couches minces mais il est possible d'obtenir ces matériaux sous forme de monocristaux par des techniques plus coûteuse [3].

Un matériau ferroélectrique possède un moment dipolaire électrique (une polarisation permanente) même en l'absence d'un champ électrique intérieur. En effet les dipôles électriques sont tous orientés dans la même direction à l'intérieur des domaines ferroélectriques. Ces domaines sont séparés entre eux par des parois appelés mur de domaines (figure I.6). La direction de polarisation de chaque domaine est orientée au hasard lorsqu'il n'y a pas de champ extérieur, ce qui rend le matériau globalement non polaire.

Néanmoins lorsqu'un champ électrique est appliqué, un processus de réorientation des directions se déclenche. Ainsi on observe une augmentation de nombre de domaines dot

l'orientation et voisine de celle du champ appliqué et / ou la disparition des domaines qui ont une direction de polarisation contraire a celle du champ extérieur [5].

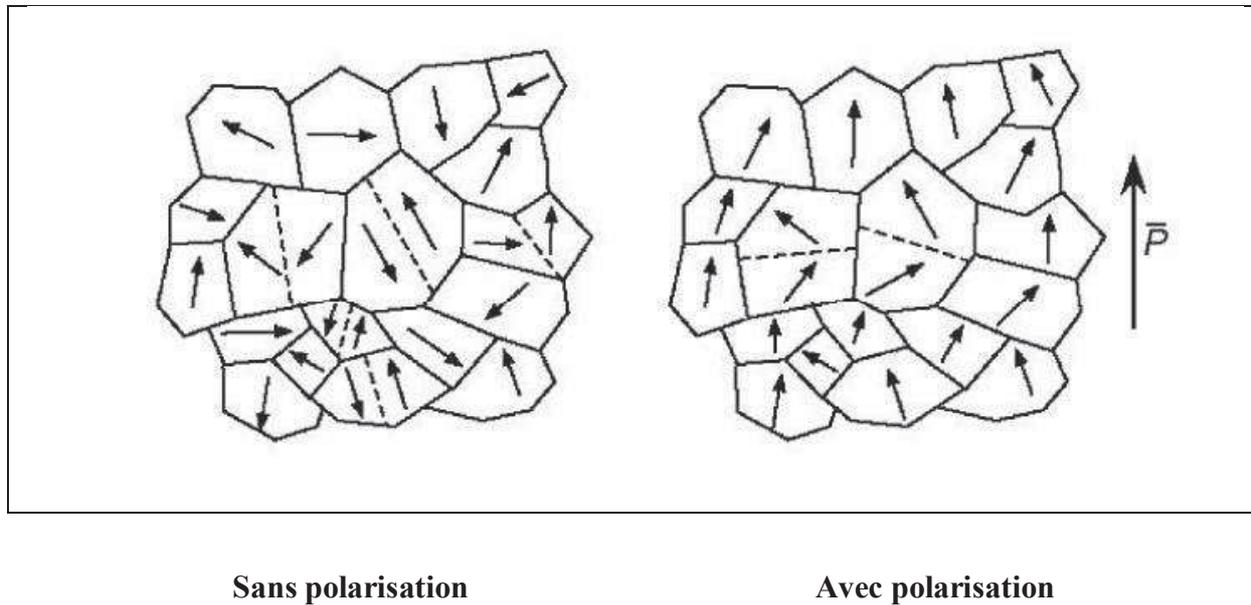


Figure 1.6: Évolution des orientations des domaines ferroélectrique sous l'effet d'un champ électrique [3].

I.3. 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 (coordinance 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 (coordinance 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.8) [3].

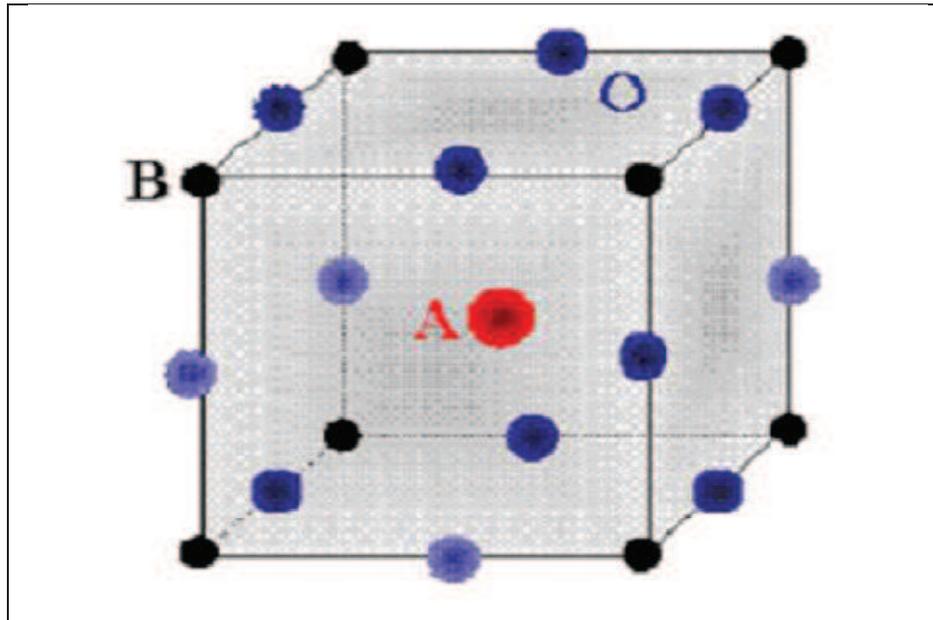


Figure I.7 : Une des représentations de la structure Pérovskite

I.4. Les matériaux piézoélectriques (les zircono-titanates de plomb)

Les premiers matériaux piézoélectriques à base de Zircono-Titanate de Plomb (PZT) ont été élaborés dès 1954. Les excellentes propriétés piézoélectriques de ces céramiques ont été mises en évidence par Jaffe, Roth et Mazullo. Aujourd'hui les PZT entrent dans la fabrication de nombreux transducteurs ferroélectriques. En effet, parce que plus performants, ils ont remplacé, dans de nombreux cas, les céramiques de Titanate de Baryum.

I.4. 1. Structure des PZT

Les PZT élaborées sous forme de céramiques polycristallines, ont une structure pérovskite de formule générale ABO_3 . La valence des cations A est comprise entre +1 et +3 et celle des cations B entre +3 et +6.

Ces céramiques PZT ont une formulation chimique générale $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$.

Le cation A Pb^{2+} de grand rayon et coordinance douze, le cation B est soit un ion Zr^{4+} , soit un ion Ti^{4+} . Huit cations A forment la maille cubique (figure I.9). Les ions oxygène sont au centre de chaque face et forme un octaèdre au centre duquel se trouve le cation B qui doit, de part ce fait, avoir un rayon très faible. Il est tétravalent et de coordinance six. Ainsi la structure pérovskite est constituée par des octaèdres BO_6 liées par les sommets le long des trois axes cristallographiques, les atomes B étant placés dans les sites laissés vacants par les octaèdres [6].

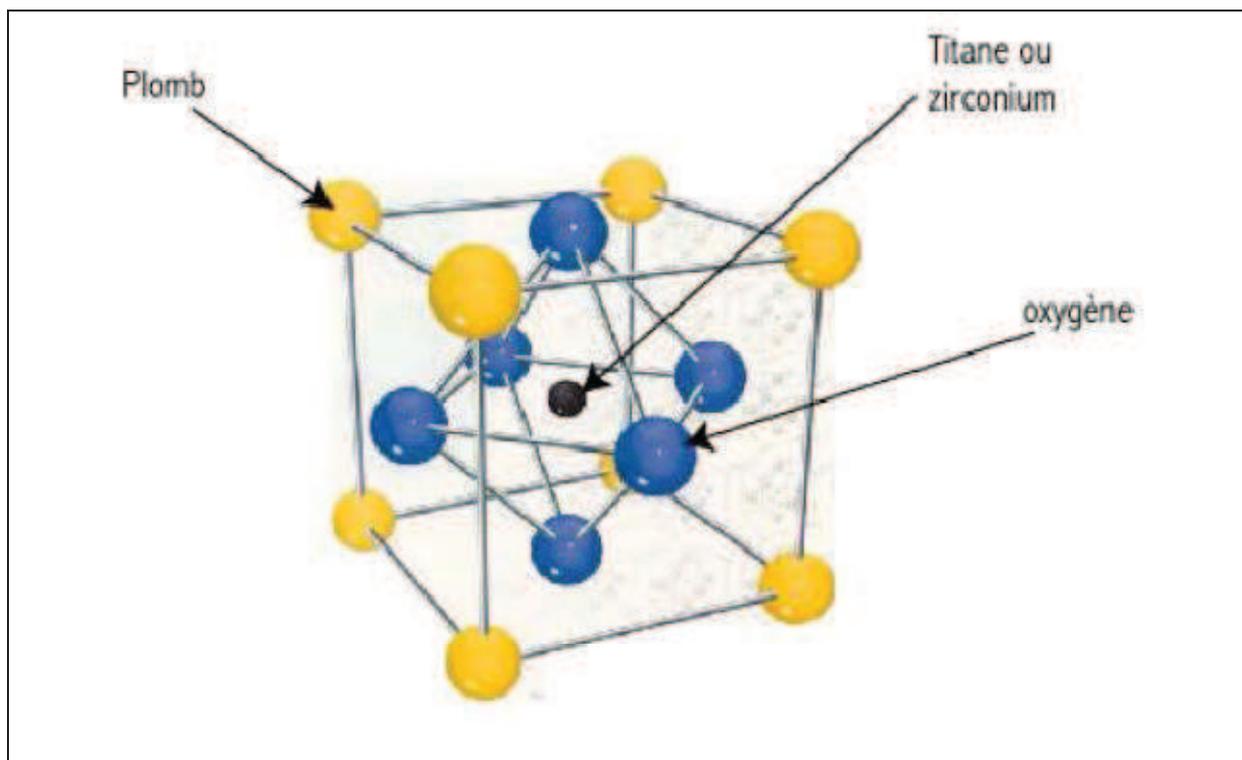


Figure I.8 : Maille cubique de PZT.

Le site octaédrique pouvant être occupé par des ions de tailles différentes, cela entraîne des distorsions de la maille pérovskite. Ce sont ces distorsions qui donnent un caractère ferroélectrique au matériau, puisque la maille cubique est paraélectrique. [1]

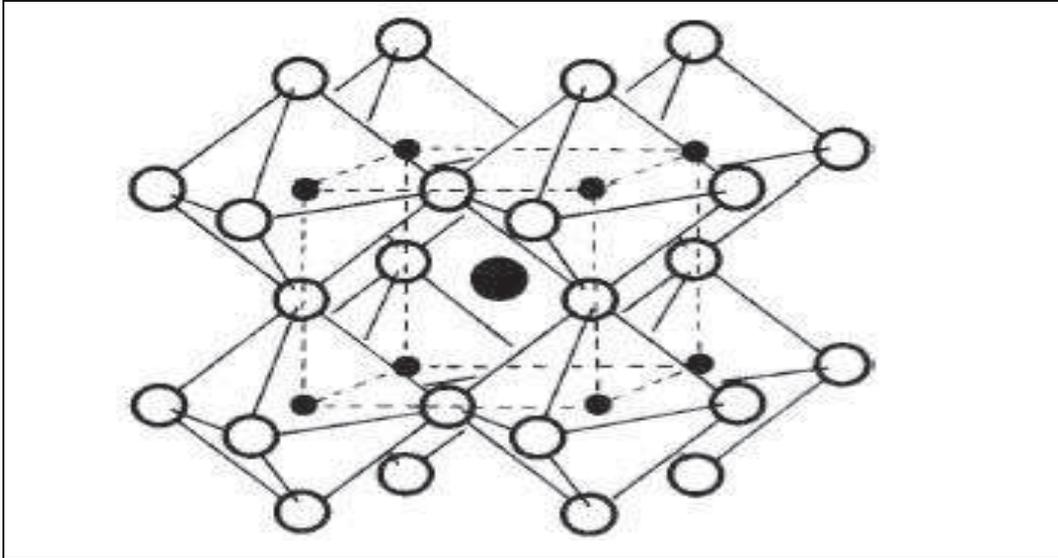


Figure I.9 : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaédres.

I.4.2. Condition de stabilité de la structure pérovskite

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

I.4.2.1. Condition d'électronéutralité

Soit le composé de structure pérovskite suivant:



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

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

Avec:

X_{A_i} : La fraction de moles du cation A_i .

X_{B_j} : La fraction de moles du cation B_j .

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

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

I.4.2.2. Condition Stoechiométrique

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

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

I.4.2.3. Condition Géométrique

Les rayons des cations doivent obéir à la relation

$$t = \frac{(\bar{R}_{A_i} + R_0)}{\sqrt{2} (\bar{R}_{B_j} + R_0)} \quad \text{Avec :}$$

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

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

I.4.3. La structure microscopique :

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 composée 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) .La figure I.11 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 [3].

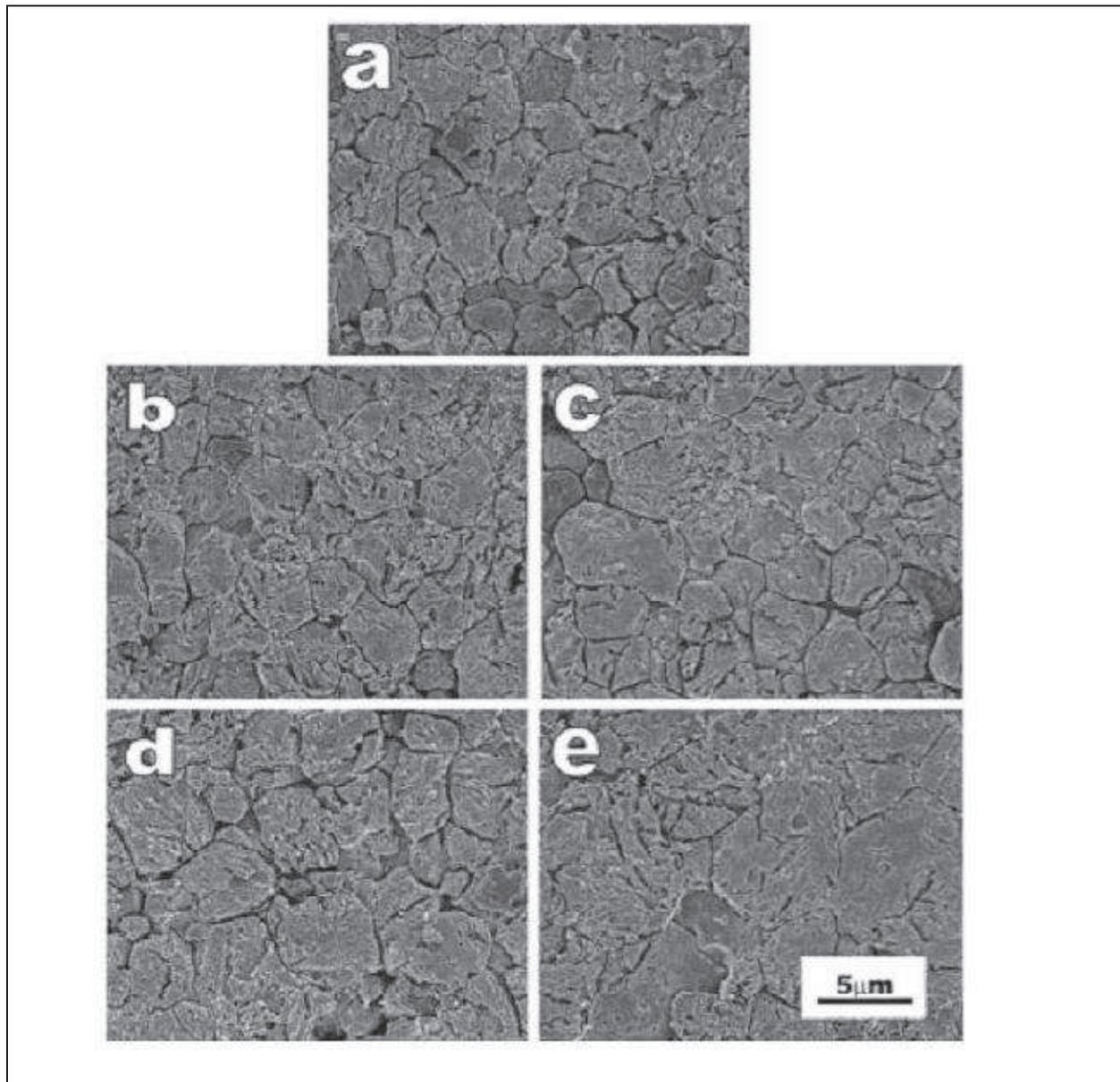


Figure I.10: Profils de MEB pour la céramique agglomérée de PZT à: 1000 °C, b:1050°C, c:1100 °C, d: 1150° C et e: 1200°C pendant 1heure de frittage

I.4.4.Solution solide de PZT :

Les Zircono-Titanates de Plomb (PZT) sont élaborés à partir d'un mélange binaire de PbTiO_3 et de PbZrO_3 . En effet le mélange de PbTiO_3 ferroélectriques et de PbZrO_3 antiferroélectrique, miscibles en toutes proportions, forme des solutions solides de PZT [$\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$], dont les caractéristiques piézoélectriques et diélectriques sont nettement supérieures à celle des composés initiaux. Les propriétés de ces PZT sont optimales au

voisinage de la composition $Zr/Ti = 52/48$ qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques. [1].

I.4.5. Diagramme de phase de l'oxyde ternaire Pb (Zr_xTi_{1-x})O₃ :

Au-dessus de la température de Curie (Les ferroélectriques possèdent une température de transition pour laquelle la permittivité diélectrique passe par un maximum appelée point de Curie (TC), c'est dans la phase cubique que le PZT cristallise, en dessous de cette température TC, différentes structures deviennent possibles en fonction du rapport de Zr et de Ti. Nous pouvons classer ces structures en fonction du taux de Zirconium noté "x" dans la formule générique : Pb (Zr_xTi_{1-x})O₃. Pour $x > 0,55$, nous sommes dans le domaine riche en zirconium et la phase de cristallisation présente une structure rhomboédrique. Le PZT possède un moment dipolaire permanent.

Pour $x < 0,45$, nous sommes dans le domaine riche en titane et cette fois la phase de cristallisation présente une structure quadratique.

Pour une valeur de x comprise entre 0,45 et 0,55, nous avons un mélange des deux structures, nommée phase morphotropique. Dans cet intervalle les propriétés piézoélectriques du PZT sont les meilleures.

La figure I.12 donne le diagramme de phase du PZT en fonction du pourcentage de Titanate de Plomb en solution solide dans le Zirconate de Plomb, les deux étant miscibles en toute proportion. Nous pouvons noter qu'une petite zone correspondant à une céramique pauvre en titane est anti-ferroélectrique (notée AF), la partie grise est la zone morphotropique [1].

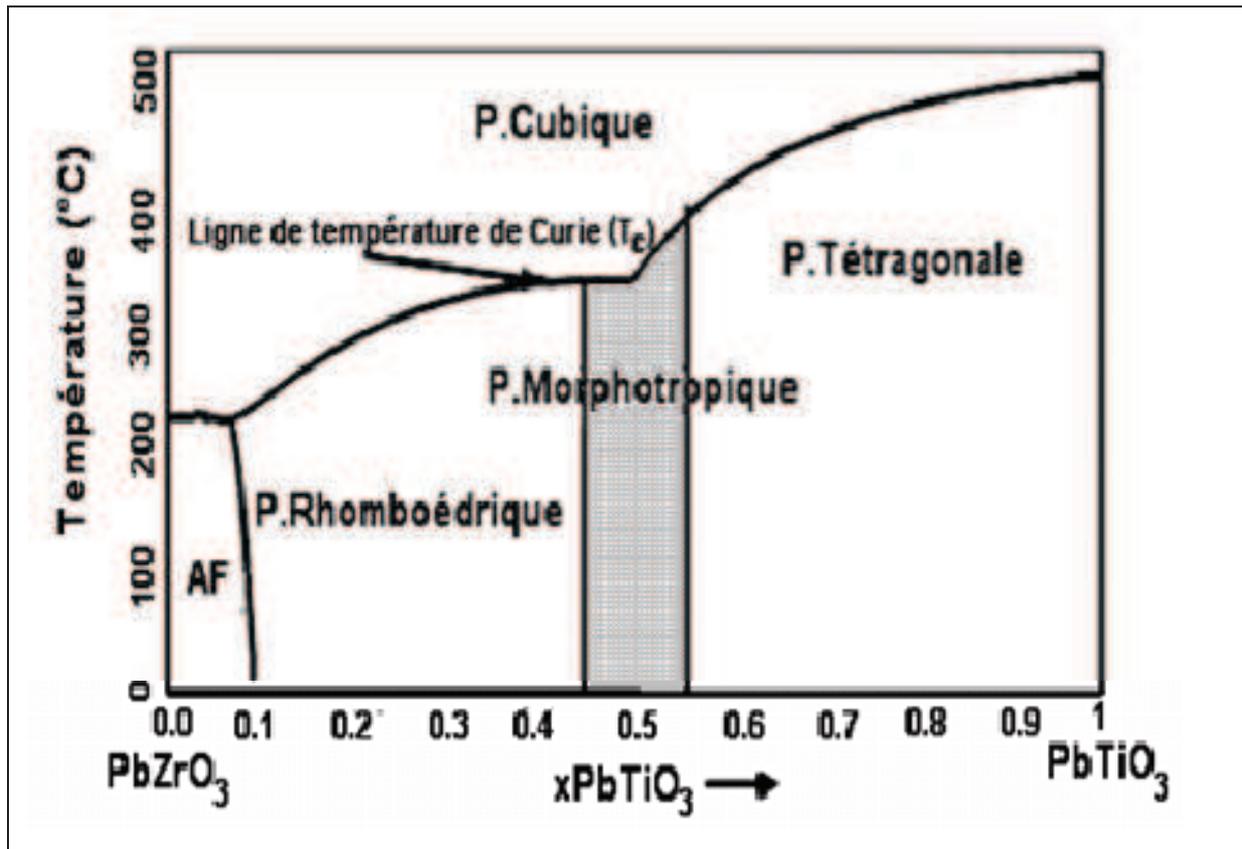


Figure I.11 : Diagramme de phase du $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ la zone grise est la zone morphotropique.

Références bibliographiques

- [1] Fares KAHOUL, Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP), thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, (2013).
- [2] 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).
- [3] Mme kharief Amel, Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ca}_x [(\text{Zr}_Y \text{Ti}_{1-Y})_{0.75} (\text{Sb})_{0.25}] \text{O}_3$, mémoire de magister, (2012)
- [4] C. MILLION, Contributions à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystemes piézoélectriques, thèse doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, (2003).
- [5] Abdelmadjid BENAYAD, matériaux monocristallins à forte activité : élaboration, caractérisation, et application, thèse de doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, (2005).
- [6] Azeddine HIZBREY, Propagation de fissures dans les céramiques piézo-électriques de type PZT, thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, (2007).

Chapitre II

Elaboration et caractérisation des PZT

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.

Dans ce chapitre on présente le procédé expérimental utilisé pour l'élaboration des céramiques piézoélectriques **PZT**.

II.2. La méthode céramique

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. 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 [1].

II. 3. Elaboration des céramiques

Nombreuses étapes qui peuvent se regrouper en organigramme général de fabrication d'une telle céramique décrite dans la figure II.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 dépendant 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 [2].

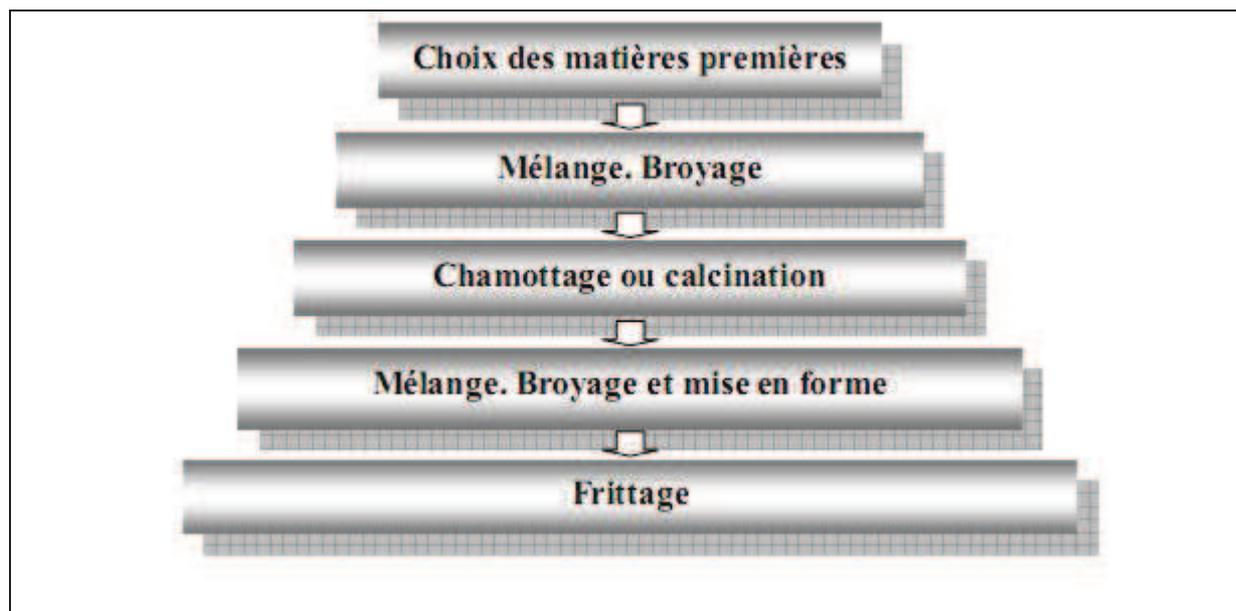


Figure II.1: Les différentes étapes pour la fabrication des céramiques PZT.

II.4.Procédure expérimentale

II.4.1- Produits de départ

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

Tableau II.1 : Nature et pureté des produits utilisés dans notre synthèse.

Produits commercialisés	Masse molaire	Pureté (%)	Fournisseur
PbO	223,190	98	Accros
CaO	56.087	99	Alfa Aesor
ZrO ₂	123,220	99.6	Alfa Aesor
TiO ₂	79.87	98	Riedel-de haën
Cr ₂ O ₃	152	99.6	Alfa Aesor
Ta ₂ O ₅	441.895	99.85	Alfa Aesor
Nb ₂ O ₅	265.812	99.6	Alfa Aesor
BaO	153.33	99	Alfa Aesor

-Oxyde de Plomb PbO

L'Oxyde de Plomb est un solide jaune avec une structure orthorhombique ($a = 5.489\text{\AA}$, $b = 4.755\text{\AA}$, $c = 5.891\text{\AA}$) portant alors le nom massicot ou sous forme d'un solide rouge (Litharge) de structure quadratique ($a = 3.9729\text{\AA}$, $c = 5.0192\text{\AA}$) et qui présente un point de fusion à 880°C . Il y a une transition de l'Oxyde rouge au jaune à 587°C [3].

-Dioxyde de Titane TiO2

C'est une poudre amorphe et blanche à froid. Il possède une température de fusion de 2000°C . Le rutile TiO2 est de structure quadratique et de paramètre $a = 4.59\text{\AA}$ et $c = 2.96\text{\AA}$ [1].

-L'Oxyde de Zirconium ZrO2

Zirconia (Oxyde de Zirconium) de couleur blanche [3]. Il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion, une conductivité thermique basse et un coefficient de frottement bas [1].

La structure est de type fluorine. La maille est monoclinique de paramètres $a = 5.14\text{\AA}$, $b = 5.20\text{\AA}$ et $c = 5.21\text{\AA}$, $\beta = 80.45^\circ$. Sa température de fusion est de 2700°C .

-L'Oxyde de Niobium Nb2O5

L'Oxyde de Niobium est une poudre blanche, dense et chimiquement inerte. Il est obtenu par déshydratation de l'acide Niobic [4].

L'Oxyde de Chromique III (Cr2O3)

Cristaux verts, possédant un point de fusion situé à 2140°C .

L'Oxyde de Calcium (CaO)

C'est une poudre blanche, obtenue par calcination du calcaire aux environ de 900°C (CaCO_3) avec un fort dégagement de gaz carbonique (CO_2) [7].

-L'Oxyde de Tantale (Ta2O5)

C'est une poudre blanche de propriétés réfractaire excellentes, dont la transformation se fait par frittage à très haute température, il a une permittivité de 26 ce qui permet de réaliser des condensateurs de plus faible volume. Sa température de fusion est d'environ 1882°C [7].

II.4.2. Elaboration

II.4.2.1. Préparation des poudres

Les poudres ont été élaborées 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**.

Cette technique se fait en trois étapes principales :

a) 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.

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** [2].

Le broyage permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la réaction suivante par diffusion solide /solide plus rapide. Le choix de l'acétone est basé sur le fait que celui-ci possède un point d'évaporation basse, ce qui facilité le séchage, et aussi car il ne réagit avec aucun produit du mélange. A l'aide d'une presse manuelle, la poudre obtenue est compactée sous forme de pastilles de 2g de masse, de diamètre fixe (11mm) et d'épaisseur variable selon la force appliquée [1].

b) Traitement thermique (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 [2] 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 faite 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 [5].

Second broyage

Après le traitement thermique, le matériau alors appelé chamotte est broyé pour séparer les agglomérats, homogénéiser la poudre qui n'a généralement pas réagi uniformément lors du chamottage, et réduire la taille des particules afin d'augmenter la réactivité de la poudre [1]. Ce broyage est réalisé dans des conditions identiques au premier broyage.

II.4.2.2. Mise en forme

La poudre est comprimée dans une presse qui préfigure 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 durs, cette étape donne une tenue mécanique au produit avant frittage [2] il existe une méthode de mise en forme : le pressage encore appelé compactage qui peut se faire de manière axiale ou isostatique.

Le pressage uniaxial (Figure II.2) est réalisé par l'intermédiaire d'une presse elle permet d'assurer la tenue mécanique de la pièce [1]

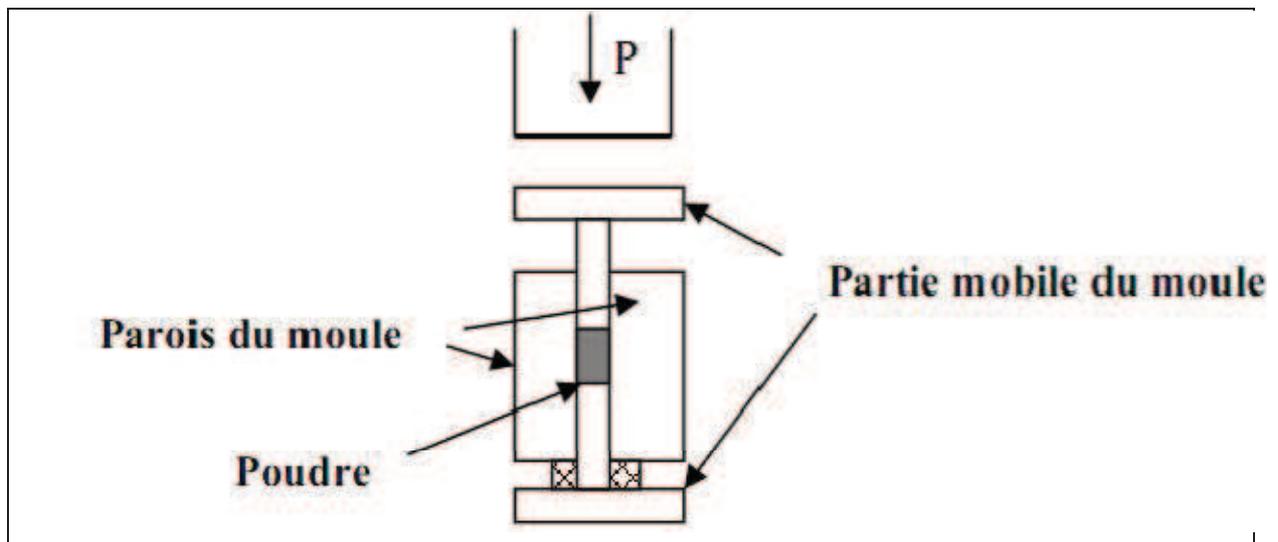


Figure II.2 : Schéma du pressage axial.

II.4.2.3. Frittage des échantillons compactés

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.

La première étape du frittage correspond à la formation de ponts entre les grains [1].

Le frittage des échantillons est une opération délicate. Elle dépend essentiellement du profil thermique (vitesse de montée et palier) et de l'atmosphère de frittage, ces deux paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau. La température de frittage choisie est de 1200 °C, avec une vitesse de chauffage 2 °C/min, pendant deux heures [6].

Donc le frittage peut être défini comme étant la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants.

Il est connu que l'ajout de petites quantités d'excès de PbO, PbTiO₃, PbZrO₃ a pour effet l'augmentation de la densité des céramiques, et par conséquent l'amélioration des propriétés diélectrique du produit final.

Lors du frittage de la céramique PZT, le problème majeur est la volatilité de l'oxyde de Plomb PbO. Il doit être effectué sous atmosphère relativement riche en PbO pour minimiser leur volatilisation qui rend le matériau non stoechiométrique.

L'atmosphère de PbO dans l'enceinte de frittage est établie en introduisant une pastille d'oxyde mixte (PbZrO₃, PbTiO₃, PbO ou PZT) dont la masse dépend de la taille du brut [1]. On préfère utiliser une poudre de PbZrO₃ car son activité du PbO est plus grande que celle du 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 par un mélange de PbO – ZrO₂ (2/3 – 1/3 en masse). On isole la tranche de PbZrO₃ de la pastille à fritter pour éviter la diffusion des ions titane du PZT vers PbZrO₃. La poudre de Al₂O₃ qui entoure l'échantillon sert également de tampon thermique pendant le refroidissement naturel du four.

Après le frittage, nous avons pris uniquement les échantillons dont les pertes ou les gains en poids ne dépassent pas les 2 %. La figure II.3 donne le dispositif de frittage constitué d'un creuset étanche en alumine permettant le maintien d'une atmosphère riche en PbO.

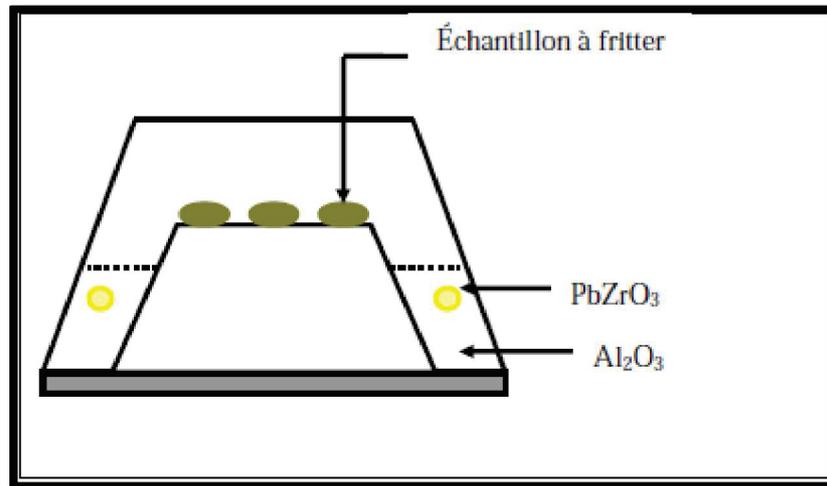


Figure II. 3 : Dispositif de frittage.

II.5. Techniques de caractérisation

II.5.1. Caractérisation morphologique

a. La densité (d)

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

La densité est calculée par la relation :

$$d = \frac{m}{\pi \left(\frac{\Phi}{2}\right)^2 e}$$

Où :

m : Masse de l'échantillon (g).

Φ : Diamètre de l'échantillon (cm).

e : Epaisseur de l'échantillon (cm).

b. La Porosité (P)

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

La porosité est exprimée par la relation:

$$P = 1 - \frac{d}{d_{thé}}$$

Où: d: Densité calculée à l'aide d'un palmaré électronique.

d_{thé}: Densité théorique, sa valeur théorique (PZT pur) est 8,03.

II.5.2. Caractérisation physico-chimique

II.2.2.1. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique permet d'obtenir des images tridimensionnelles et d'étudier d'autres phénomènes à l'échelle nanométrique indépendamment de la nature des échantillons (biologiques, organiques, minérales, oxydes) mais à condition que ces surfaces soient relativement fixes au cours de l'analyse. Ce type de microscopie à champ proche repose sur le principe de la mesure des forces interatomiques qui s'exercent entre une pointe et la surface d'un échantillon. Ces forces très faibles de 10^{-12} à 10^{-6} N selon les cas, sont de différentes natures : Van der Waals, coulombiennes et autres. Quand le système détecte un changement dans la force entre la pointe et la surface, une tension est appliquée sur une céramique piézoélectrique (PZT, situé sous l'échantillon) pour conserver une force constante, et mesurer ainsi la topographie de la surface. La force qui apparaît entre la pointe et la surface de l'échantillon détermine la déflexion du levier. La lecture de cette déflexion s'effectue par la mesure de la déviation d'un faisceau laser réfléchi par l'extrémité du levier (figure II.6) [1].

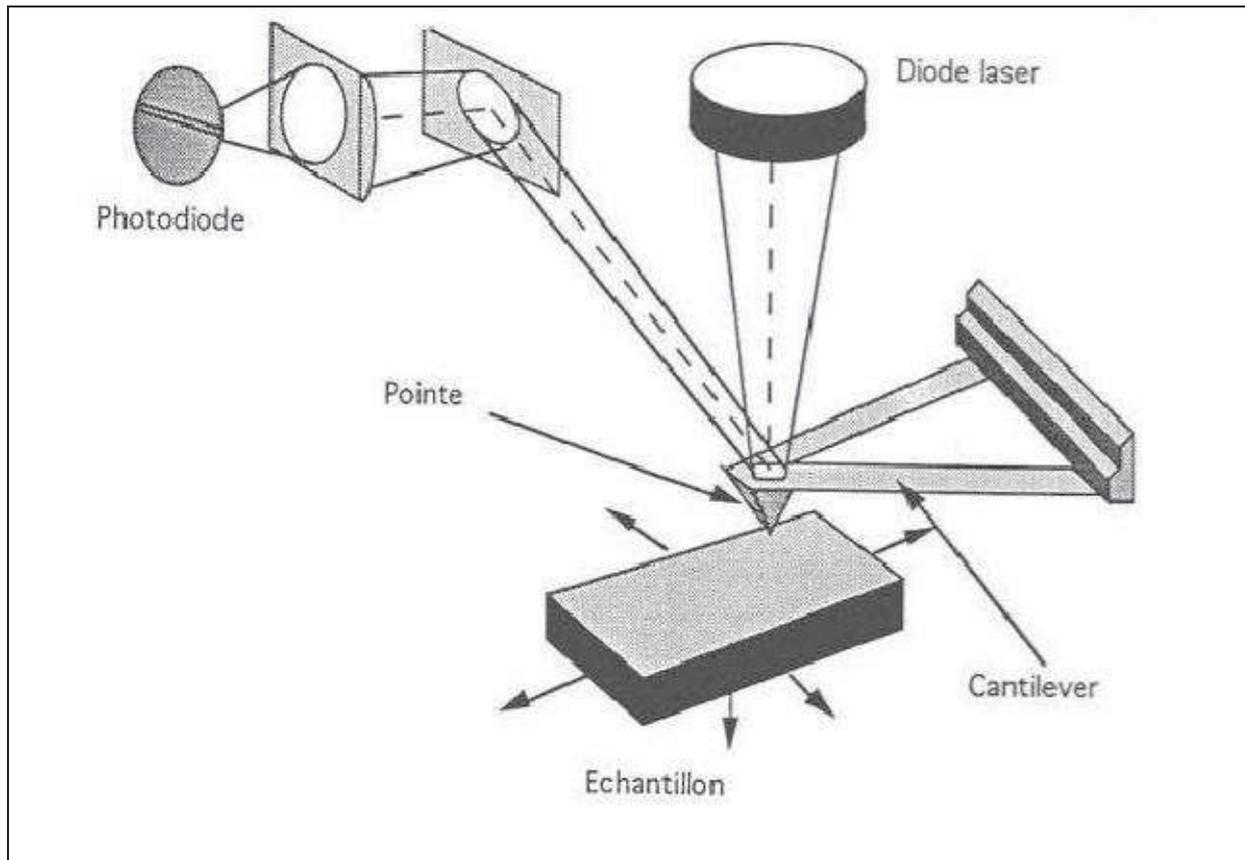


Figure II.4: Schéma de principe du microscope à force atomique.

II.5.2.2. Diffraction des rayons X sur poudre

La poudre se définit de façon plus précise en cristallographie comme un échantillon polycristallin qui par définition est formé d'un grand nombre de cristallites orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres. Chaque cristallite est une entité monocristalline.

La préparation de l'échantillon pour l'acquisition des données est une étape délicate pour l'obtention des meilleurs résultats possibles. Il faut prendre en compte trois paramètres:

La statistique de comptage: elle est liée à la quantité de matière diffractant, c'est-à-dire au nombre de cristallites en position de diffraction. Pour améliorer cette statistique, il faut utiliser le plus grand volume possible de poudre et faire tourner le porte-échantillon.

La taille des grains: afin d'éviter les problèmes de micro-absorption et d'extinction, il est nécessaire de travailler avec une poudre homogène ayant des grains de petite taille [8].

Pour un échantillon moyennement absorbant, on travaille en général avec des grains de taille inférieure ou égale à 10 μm .

L'orientation des grains: une distribution non aléatoire des orientations des grains donne lieu à des orientations préférentielles qui se manifestent par le renforcement de certaines familles de raies de diffraction.

Les méthodes de diffraction sur poudre sont aujourd'hui quotidiennement utilisées pour étudier les matériaux cristallisés. Ces méthodes permettent notamment de caractériser le matériau étudié, tant d'un point de vue qualitatif que d'un point de vue quantitatif sans nécessiter la synthèse de monocristaux.

Du point de vue qualitatif, les techniques de diffraction par des matériaux pulvérulents permettent:

de déterminer la composition chimique de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données.

de déceler la présence d'impuretés.

de tester la cristallinité du matériau.

II.5.2.2.1. Diffractomètre à poudre

Le terme poudre signifie simplement que le faisceau incident tombe sur un ensemble de cristallites, orientées aléatoirement, suffisamment nombreuses pour que toutes les orientations soient réalisées. L'échantillon est plan, son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre et peut tourner autour de cet axe à une vitesse angulaire constante et réglable ω . La fente (F) d'entrée d'un compteur se déplace sur le cercle (c) à une vitesse 2ω .

Les mouvements sont réglés de telle façon que si l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon est nul, la source (S), l'axe (C) et la fente (F) se trouvent rigoureusement dans le plan de référence SCP du diffractomètre, lorsque l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence θ , la fente du détecteur se trouve donc en position 2θ .

Lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode de poudre fournit une série de couples (θ, I) , la longueur d'onde étant connue, on peut donc convertir directement l'angle θ en distance interréticulaire par la formule suivante :

$$\left(d = n \lambda / 2 \sin \theta \right)_{hkl} \text{ II. 4}$$

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

n : Nombre entier.

θ : Angle de diffraction.

d_{hkl} : Distance interréticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h,k,l [1].

Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme $I = f(2\theta)$, la figure II. 7.

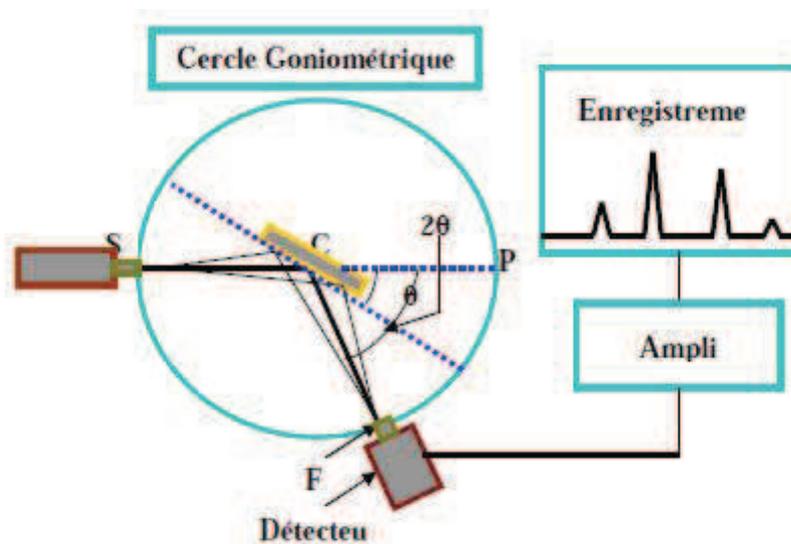


Figure II.5: Schéma de principe du microscope à force atomique.

II.6.Conclusion

Ce chapitre présente le procédé de fabrication des céramiques PZT par la méthode céramique (voie solide) et les différentes techniques utilisées pour les caractérisations physico-chimiques de notre nouveau matériau céramique (PZT).

Références bibliographiques

- [1] Fares KAHOUL, Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP), thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, (2013).
- [2] Mme khariief Amel, Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}La_xCa_x [(Zr_Y Ti_{1-Y})_{0.75} (Sb)_{0.25}]O_3$, mémoire de magister, (2012).
- [3] C. DUVAL, Technique de l'ingénieur A, p 2190, (1982).
- [4] R. B. HESLOP and K. JONES, Inorganic chemistry: a guide to advanced study, Amsterdam-Oxford-New York, (1976).
- [5] Lee, J. m. Xue, D. m. Wæan and J. Wang, Effect of mechanical activation on the sintering and dielectrique properties of oxide derived PZT. Published by Elsevier Science Ltd, Vol. 47, No. 9, (1999), 2633- 2639.
- [6] L. E. DEPERO, L. SANGALETTI, F. PARMIGIANI, E. GIULOTTO and L. ROLLANDI, Structural modeling based on the oxygen sublattice features in the perovskite family, Material Research Society Symposium -Proceedings, Vol 453, p 461 - 466, (1997).
- [7] 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.
- [8] G. Caglioti, A. Paoletti and F.P. Ricci, Choice of collimators for a crystal pectrometer for neutron diffraction, Nuclear Instruments, Vol. 3, (1958), 223.
- [9] J.J. Burckard, Cristallographie géométrique et Radiocristallographie, 3eme édition, Paris (2007), 155- 205.

Chapitre III

Calculs et résultats expérimentaux

1- Introduction

Les céramiques de la solution solide Zircono-Titanate de plomb (PZT) sont bien connues comme des céramiques piézoélectriques de structure pérovskite [1].

La nature ferroélectrique et piézoélectrique de la céramique PZT a rendu aujourd'hui la technologie de fabrication de ces matériaux de plus en plus intéressante. Ceci est justifié par l'intense activité piézoélectrique des céramiques de type PZT pour des compositions proches de la frontière morphotropique de phase (FMP) [2] séparant deux phases ferroélectriques: la phase tétraédrique et la phase rhomboédrique.

Diverses méthodes sont employées pour localiser les compositions correspondant à la frontière morphotropique de phase des céramiques de type PZT, parmi lesquelles :

- _ L'analyse par diffraction des Rayons X.
- _ Microscopie à force atomique [3].

III.1.La synthèse :

La synthèse de nos échantillons en céramique a été faite par la méthode céramique (la voie solide), définie de façon détaillée dans le chapitre II.

Le tableau III.1 présente les différentes compositions à étudier dans ce travail. Toutes les conditions de stabilité de la structure pérovskite sont vérifiées.

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

échantillon	Matrice
HD1	$\text{Pb}_{0,98} \text{Ba}_{0,02} [(\text{Zr}_{0,52} \text{Ti}_{0,48})_{0,98} (\text{Cr}^{3+}_{0,5}, \text{Ta}^{5+}_{0,5})_{0,02}]_{0,96} \text{Nb}_{0,04} \text{O}_3$
HD2	$\text{Pb}_{0,98} \text{Ba}_{0,02} [(\text{Zr}_{0,5} \text{Ti}_{0,5})_{0,98} (\text{Cr}^{3+}_{0,5}, \text{Ta}^{5+}_{0,5})_{0,02}]_{0,96} \text{Nb}_{0,04} \text{O}_3$
HD3	$\text{Pb}_{0,98} \text{Ba}_{0,02} [(\text{Zr}_{0,48} \text{Ti}_{0,52})_{0,98} (\text{Cr}^{3+}_{0,5}, \text{Ta}^{5+}_{0,5})_{0,02}]_{0,96} \text{Nb}_{0,04} \text{O}_3$
HE1	$\text{Pb}_{0,96} \text{Ba}_{0,02} \text{Ca}_{0,02} [(\text{Zr}_{0,52} \text{Ti}_{0,48})_{0,98} (\text{Cr}^{3+}_{0,5}, \text{Ta}^{5+}_{0,5})_{0,02}]_{0,96} \text{Nb}_{0,04} \text{O}_3$
HE2	$\text{Pb}_{0,96} \text{Ba}_{0,02} \text{Ca}_{0,02} [(\text{Zr}_{0,5} \text{Ti}_{0,5})_{0,98} (\text{Cr}^{3+}_{0,5}, \text{Ta}^{5+}_{0,5})_{0,02}]_{0,96} \text{Nb}_{0,04} \text{O}_3$
HE3	$\text{Pb}_{0,96} \text{Ba}_{0,02} \text{Ca}_{0,02} [(\text{Zr}_{0,48} \text{Ti}_{0,52})_{0,98} (\text{Cr}^{3+}_{0,5}, \text{Ta}^{5+}_{0,5})_{0,02}]_{0,96} \text{Nb}_{0,04} \text{O}_3$

III.2.Résultats et discussion

III.2.1.Condition de stabilité de la structure pérovskite

*a .Condition d'électroneutralité**Tableau III.2 : Condition d'électroneutralité des échantillons étudiés.*

Echantillon	Condition d'électroneutralité
HD1	≈ 6
HD2	≈ 6
HD3	≈ 6
HE1	≈ 6
HE2	≈ 6
HE3	≈ 6

La condition est égale presque 6 pour tout les échantillons donc la condition est vérifiée.

*b .Condition Stoechiométrique**Tableau III.3 : Condition Stoechiométrique vérifiée*

Echantillon	$\sum_{i=1}^k X_{A_i}$	$\sum_{j=1}^l X_{B_j}$
HD1	1	1
HD2	1	1
HD3	1	1
HE1	1	1
HE2	1	1
HE3	1	1

D'après ce tableau on voit que la condition est vérifiée.

c) Condition Géométrique

Il est avantageux que les cations **A** et **B** soient en contact avec les anions **O₂**- pour former une structure stable.

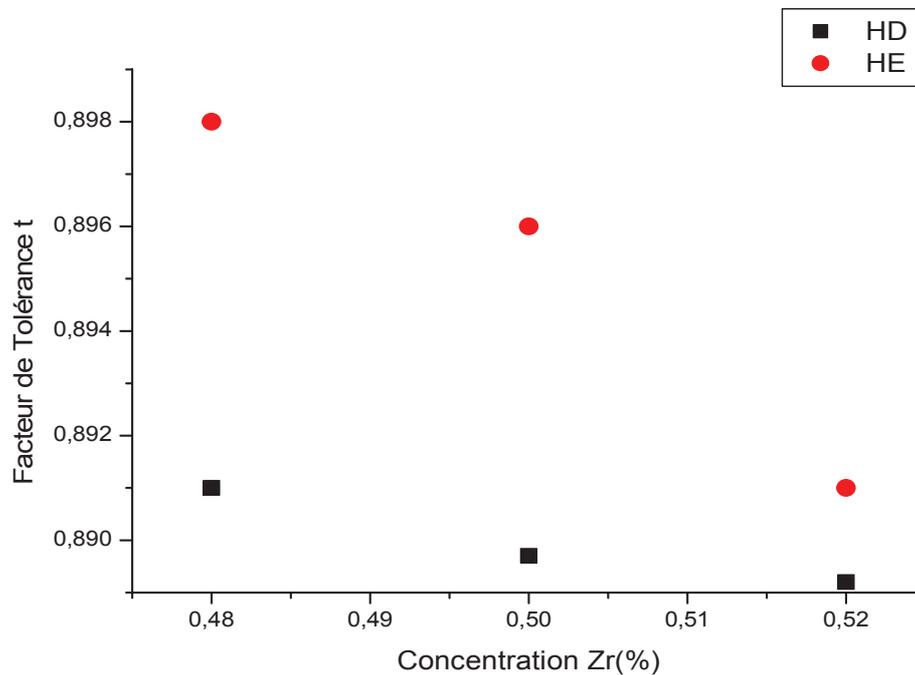


Figure III.1 : variation du facteur de tolérance en fonction de la concentration de Zr (%).

D'après cette figure on remarque que t est proche de l'unité donc la structure elle est plus stable.

III.2.2 Etude morphologique des céramiques *PZT*

2.2.1. La densité

La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité. L'augmentation de la densité implique une diminution du nombre et de dimension des pores, donc le volume de la maille diminue et par conséquent la structure devient plus compacte [2].

Evolution de la densité en fonction de la concentration de Zirconium :

La figure III .1 Représente l'évolution de la densité pour les échantillons de la première série frittés à 1200°C.

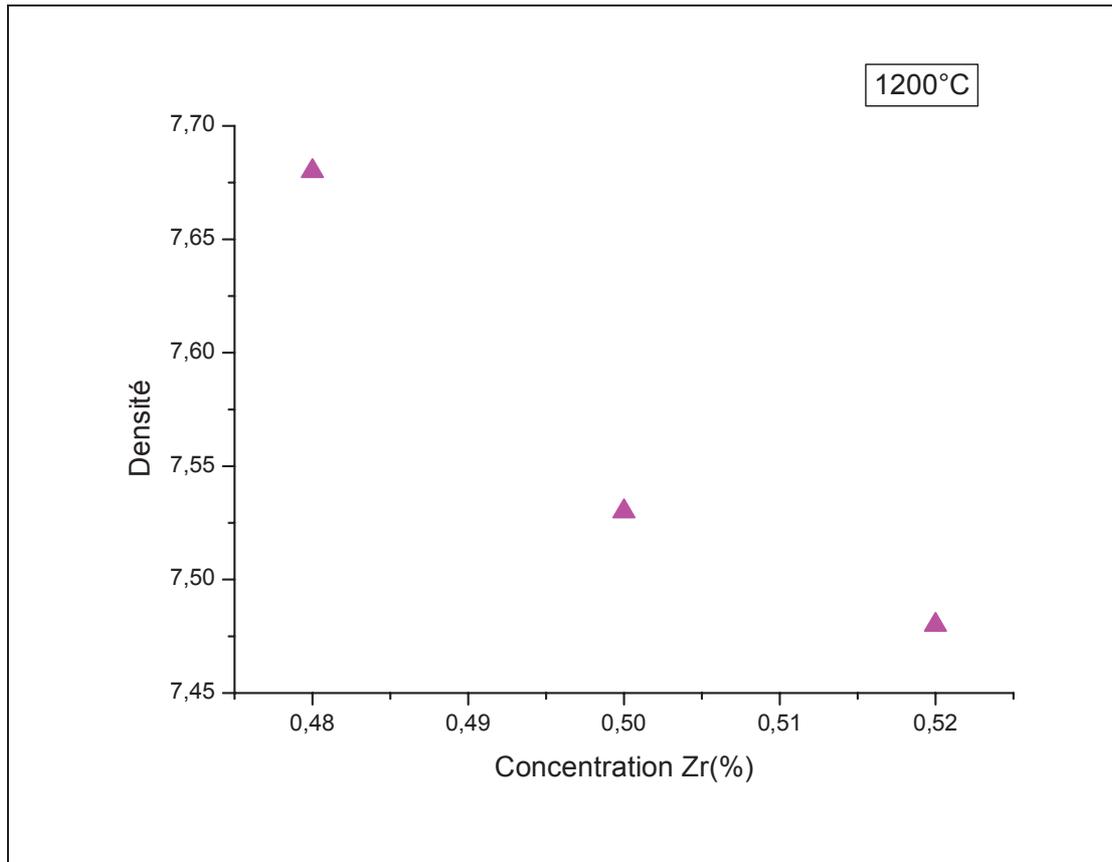


Figure III.2 : Evolution de la densité en fonction de la concentration de Zr (%).

D'après cette figure on remarque que la densité diminue avec l'augmentation de la concentration de Zr.

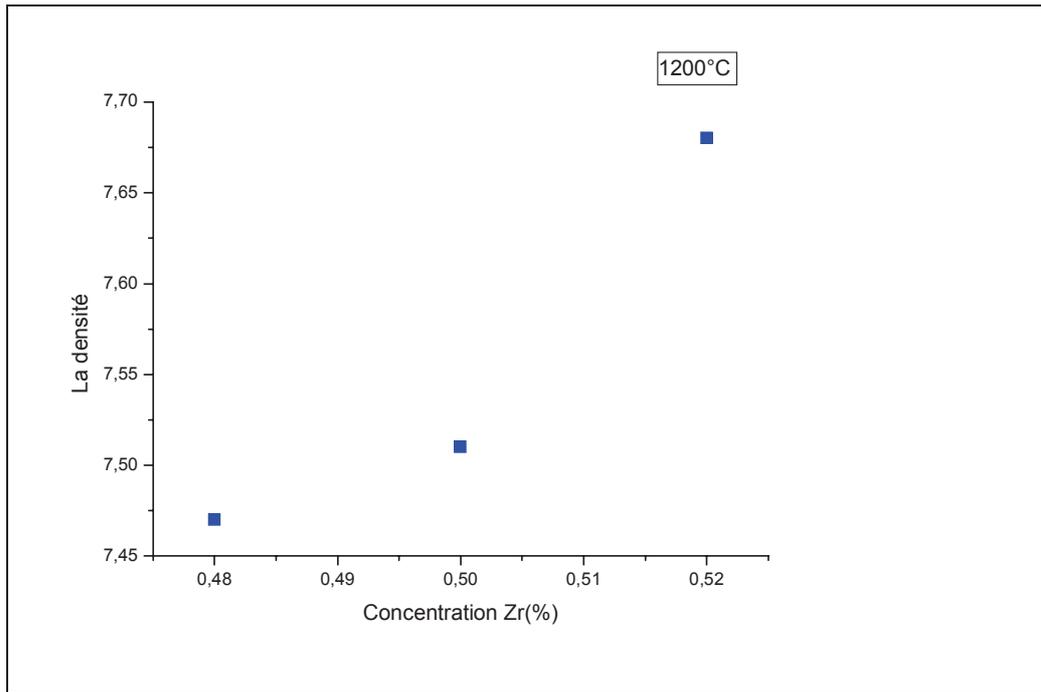


Figure III.3 : Evolution de la densité en fonction de la concentration de Zr (%).

La figure III.3. Représente l'évolution de la densité pour les échantillons de la deuxième série frittés à 1200 °C qui montre une augmentation de la densité avec l'augmentation de la concentration de Zr.

D'après les résultats de ces deux figures on peut dire que les échantillons **HD3** et **HE1**, sont les échantillons les plus dense et la température 1200°C c'est la température optimum.

2.2.2. La porosité :

Le suivi de la variation de la porosité en fonction de la concentration de Zr (%) pour les deux séries des échantillons est rapporté sur la figure III.3 et la figure III.4.

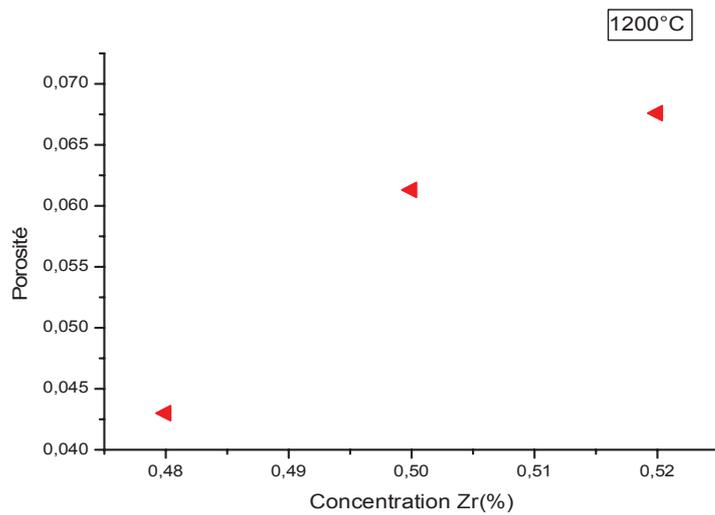


Figure III.4 : Variation de la porosité en fonction de la concentration de Zr

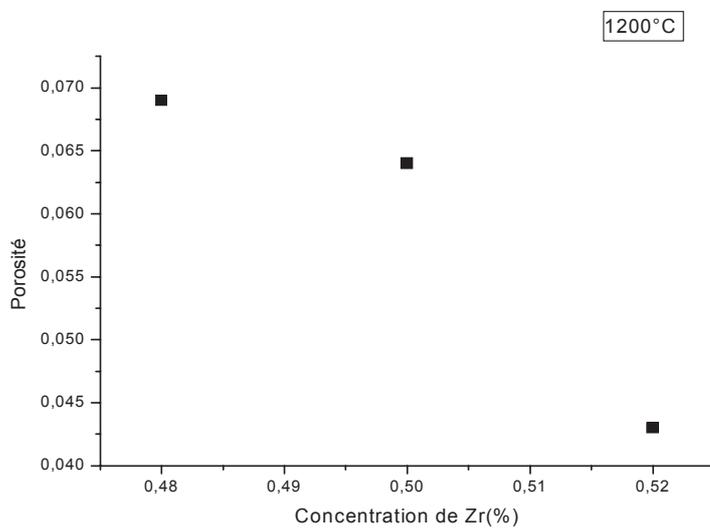


Figure III.5 : Variation de la porosité en fonction de la concentration de Zr.

D'après ces deux figures il est clair que la porosité évolue de sens inverse que la densité.

II.2.3. Caractérisation physico-chimique

II.2.3.1. Diffraction des rayons X sur poudre DRX :

Une série d'échantillons a été préparée précédemment pour l'analyse de DRX.

On a choisi les échantillons **HD1**, **HD2** et **HD3** frittées à la température $T = 1200^\circ\text{C}$, donc les solutions solides sont respectivement:



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. 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 [4].

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 [5] :

- Allure qui présente trois maximums (**figure III.6.a**).
- Allure qui présente deux maximums (**figure III.6.a**).
- Allure présentant un maximum accompagné d'un point d'inflexion (**figure III.6.c**).

Pour le système binaire de la solution solide **PZT**, la frontière morpho-tropique de phase n'est pas une droite mais en réalité c'est une surface, où coexistent les deux phases : la phase tétragonale (**T**) et la phase rhomboédrique (**R**) [4].

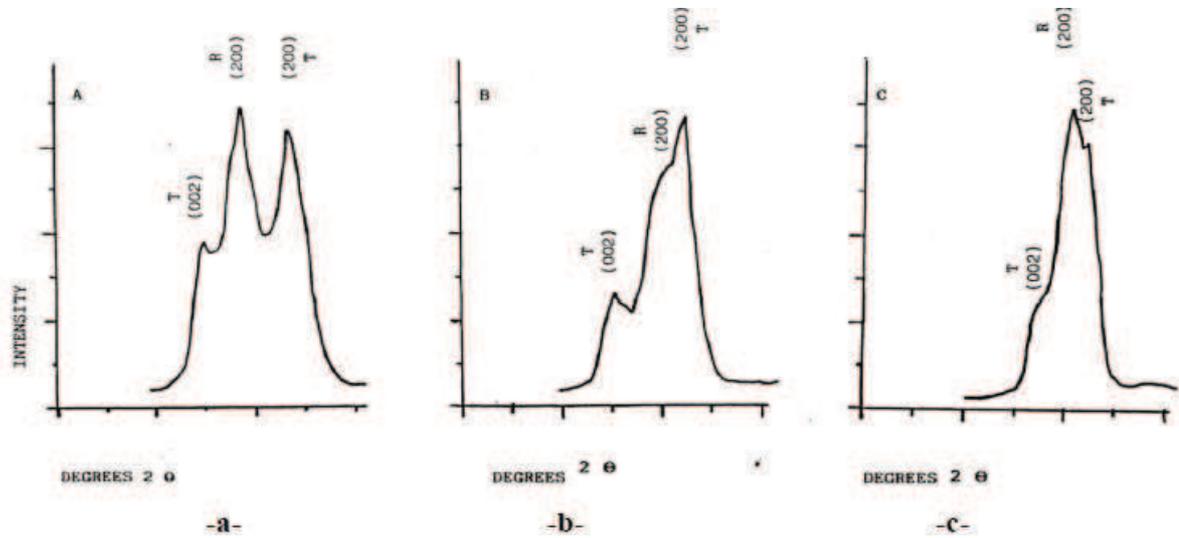


Figure III.6 : Les différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R).

Les résultats des rayons X pour notre composition qui à été frittée à 1200° C, sont illustrés sur la **figure III.7 :**

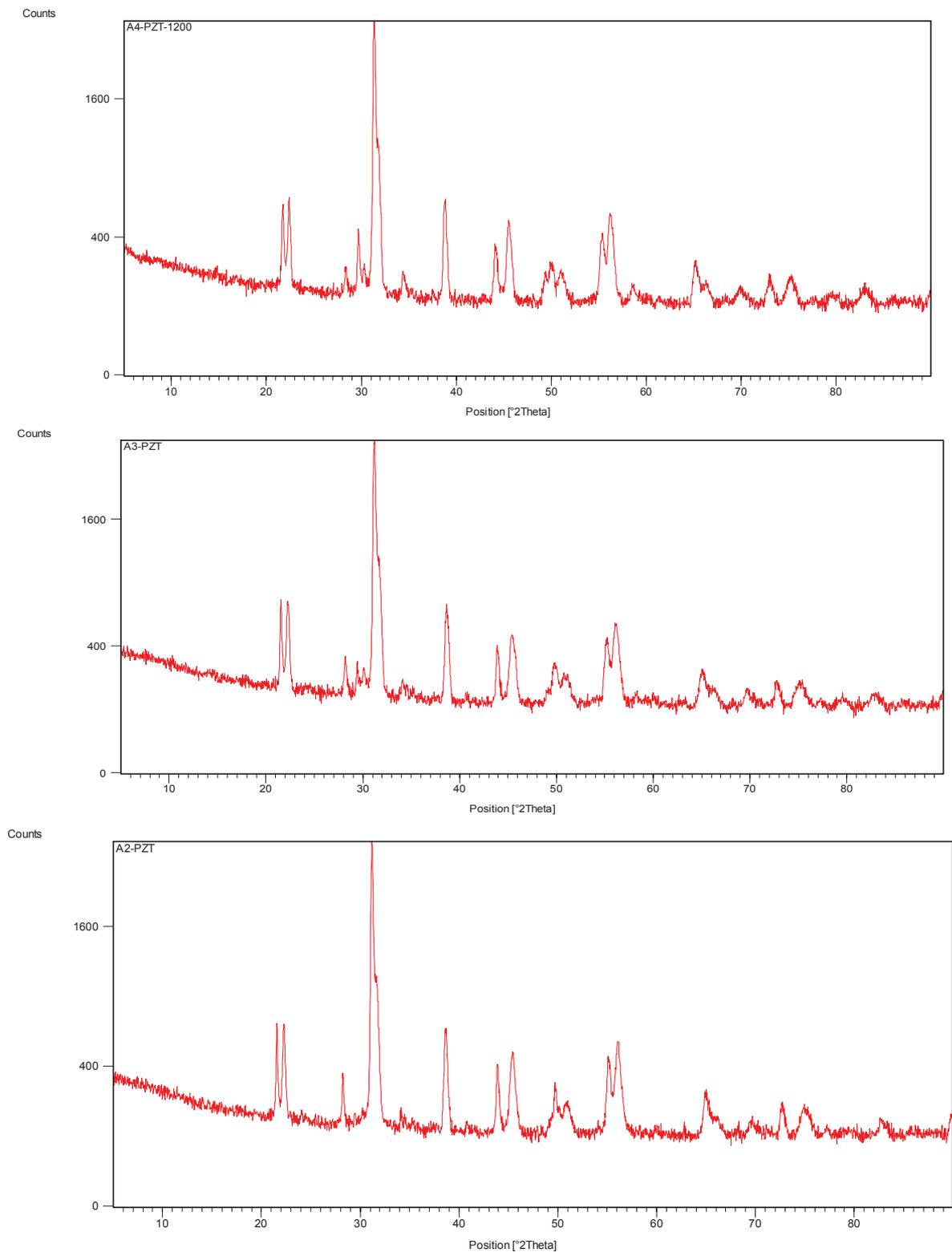


Figure III.7: Diagrammes de DRX pour les échantillons frittés à 1200°C

Tableau III.4: Nature des phases cristallographiques à 1200 °C.T: tétragonale,

Echantillon	Phase
HD1	T
HD2	T
HD3	T

D'après les résultats on peut dire qu'on a une phase tétragonale pour tous les échantillons.

III.2.3.2. Microscopie à force atomique (AFM)

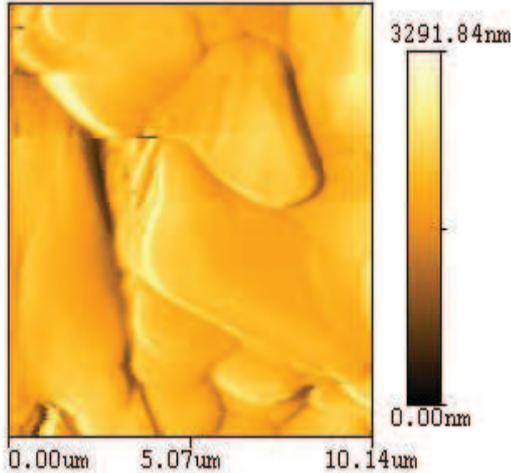
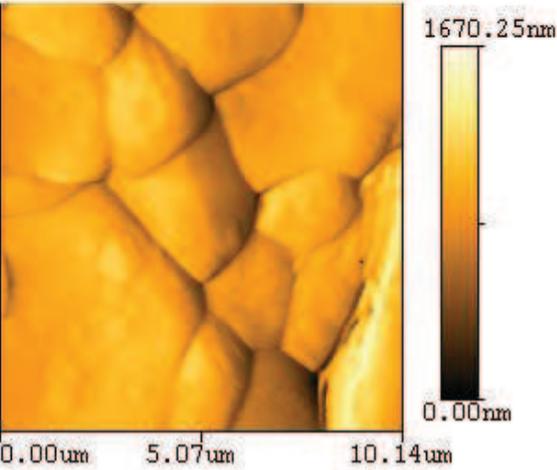
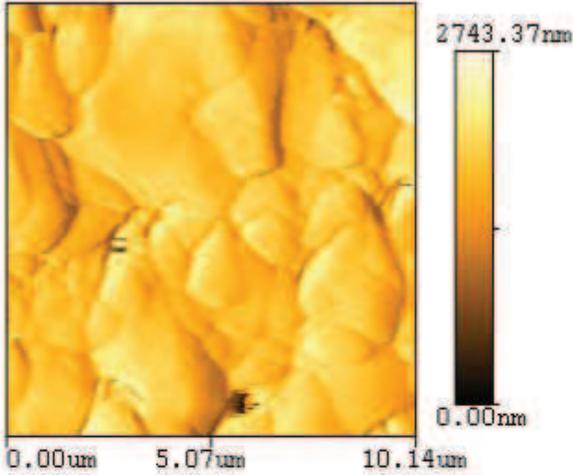


Figure III.8: Images AFM des échantillons frittés a 1200°C

Tableau III.5 : les tailles des grains des échantillons étudiés

Echantillon	Taille des grains
HD1	2,5484 μm
HD2	3,549 μm
HD3	4,3502 μm

On remarque que le diamètre moyen des grains augmente significativement avec la diminution du taux de Zr. La taille moyenne des grains est 2,5484 μm pour l'échantillon (HD1) avec 52 % de Zr. Par contre, pour l'échantillon (HD2) la taille moyenne des grains est plus grande 3,549 μm . Dans le cas de la céramique (HD3) avec 48 % de Zr, la taille moyenne des grains est grande que celle de (HD1) et (HD2) (de l'ordre 4,3502 μm).

III.3.Conclusion

A partir de la méthode DRX, AFM et de l'évaluation de la densité pour les échantillons céramiques PZT dans le système ternaire de formule générale :

$\text{Pb}_{(1-x-z)} \text{Ba}_x \text{Ca}_z [(\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y})_{0,98} (\text{Cr}^{3+}_{0,5}, \text{Ta}^{5+}_{0,5})_{0,02}]_{0,96} \text{Nb}_{0,04} \text{O}_3$ nous avons trouvé que la céramique se cristallise dans la phase tétragonale pour les trois échantillons (**HD1**, **HD2** et **HD3**) et elle est plus dense pour l'échantillon (HD3) avec une taille moyenne de 2,5484 μm .

Références bibliographiques

- [1] B. V. HIREMATH, A. I. KINGON and J. V. BIGGERS, Reaction sequence in the formation Lead Zirconate-Lead Titanate solid solution, J. Am. Ceram. Soc. 66, p 790- 793, (1983).
- [2] B. JAFF, W. R. COOK and H. JAFF, Piezoelectric Ceramics. Academic Press. London, UK, (1971).
- [3] P. ARI- GUR and L. BENGUIGUI, X-ray study of the PZT solid solutions near the morphotropic phase transitions, Solid State Communications, Vol 15, N° 6, p 1077- 1079, (1974).
- [4] P. Air-Gur and L.Benguigui, Solid State Commun, 15, (1974), 1077.
- [5] C. Benhamideche, A. Boutarfaia and S.E. Bouaoud, Sil. Ind. Vol.70, n°=9-10, 2005), 83.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Durant ce travail de mémoire, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation des céramiques piézoélectriques de Zircono-Titanate de Plomb PZT de structure pérovskite $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$.

Cette étude se compose deux parties principales : la première partie concerne la synthèse des PZT à partir d'un mélange d'Oxydes par un procédé classique. La deuxième partie est s'intéresse à l'étude morphologique, structurale de système ternaire.

L'objectif essentiel est la détermination de la frontière morphotropique de phase (FMP) où coexistent les deux phases tétragonale et rhomboédrique. Des analyses sont utilisées pour l'identification morphologique et structurale telles que : la microscopie à force atomique (AFM) et la diffraction des rayons X.

Par la méthode d'analyse de diffraction de RX, nous avons trouvé qu'on une phase Tétragonale dans les céramiques piézoélectriques de type **PZT**.

La densité et la porosité de la solution solide **PZT** 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.