

CHAPITRE II

SYNTHESE ET ETUDE DU MECANISME DE FORMATION DE LA SOLUTION SOLIDE

$0.48\text{PbZrO}_3 - 0.47\text{PbTiO}_3 - 0.05\text{Pb}(\text{Al}_{1/5}, \text{Cu}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$

I– Introduction

La formation de $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ a été étudiée avec plusieurs groupes de produits de départ par plusieurs auteurs qui ont suggéré un grand nombre de mécanisme de réaction [1, 2]. Donc, il existe de nombreuses voies de l'obtention de la PZT. La plus connue en ce qui nous concerne est la méthode céramique. Cette méthode de synthèse consiste à faire réagir à haute température (vers 800°C) un mélange d'oxydes. Les oxydes de départ sont généralement l'oxyde de plomb PbO , le dioxyde de titanate TiO_2 et le dioxyde de zirconium ZrO_2 [3].

Mais dans cette méthode on trouve divers inconvénients. Par exemple :

- ➔ La réaction à haute température peut entraîner la volatilisation de PbO qui rend la PZT non stœchiométrique.
- ➔ La lenteur des réactions, l'élévation de la température accélère la réaction, car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'en température ordinaire. Il est donc important que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des grains, qu'ils soient très bien mélangés pour avoir la surface de contact maximum et réduire la distance de diffusion des réactifs [4].

Donc les assemblages de phase et l'aspect des produits intermédiaires de réaction de la formation de PZT dépendront des poudres de précurseurs qui ont été utilisées (leur pureté, dimension particulière) et le temps et la température auxquels on a permis à la réaction à l'état solide de procéder [5].

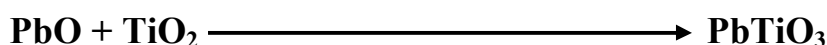
Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats relatifs à l'étude du mécanisme réactionnel de formation de la solution solide de type PZT en présence des dopants (Al_2O_3 , CuO , Sb_2O_3). En se basant sur les résultats cristallographiques des rayons X et les résultats des travaux antérieurs.

II– Travaux antérieurs

Afin d'essayer de clarifier les réactions se produisant dans la formation des céramiques PZT, beaucoup d'articles ont été adressés à un tel objectif par un certain nombre de chercheurs [6, 7]. D'une façon générale, les résultats rapportés par les contributeurs principaux coïncident en acceptant que le titanate de plomb PbTiO_3 soit le premier produit de réaction à former quand la technique mélangée d'oxydes a été employée [6, 7, 8, 9]. Cependant, si une poudre submicronique de ZrO_2 chimiquement préparée est employée, alors la formation de zirconate de plomb PbZrO_3 est précédente à la formation de PbTiO_3 . Mais ce cas la n'a pas été observé dans la majorité d'autres travaux, à la seule exception d'Ohno et Al [10] qui ont également rapporté la formation de PbZrO_3 qui réagit plus tard avec la PbTiO_3 pour former la solution solide PZT.

D'autre part, Yamaguchi et Al [11] rapportent la formation possible de PbZrO_3 mais seulement dans des conditions déterminées.

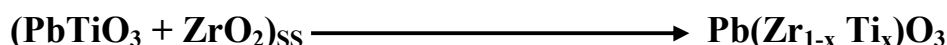
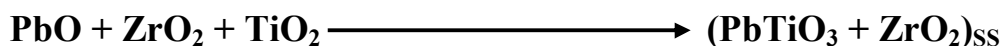
La présence d'une solution solide intermédiaire de PbO a été rapportée par Speri [12] qui a proposé un processus en trois étapes :



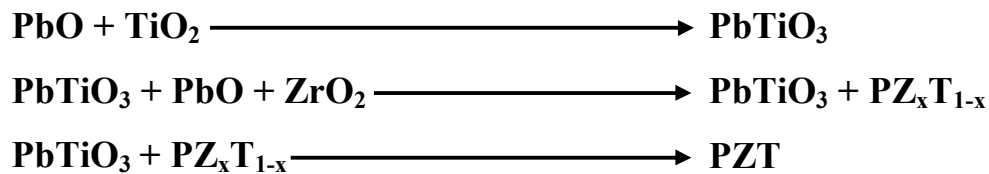
$\text{PbO}_{(\text{SS})}$ est une solution solide tétragonale de PbO contenant ZrO_2 et PbTiO_3 , elle est aussi étroitement liée à la forme tétragonale de PbO .

Hankey et Biggers [13] ont présenté une séquence réactionnelle en accord avec Speri [12], mais avec une différence de température pour chaque étape de réaction. Ils ont prouvé que la température exigée pour la formation de la PZT dépend du rapport de concentration Zr/Ti dans le mélange initial.

Mori et Al [14] ont proposé une réaction en deux étapes :



Matsuo et Sasaki [6] ont rapportés que la formation de PbTiO_3 puis sa réaction avec ZrO_2 forment les solutions solides PZT intermédiaires PZT (R) et PZT (T), qui à leur tour s'homogénéisent à haute température pour former la solution solide finale PZT. Ils ont ainsi proposé les trois étapes suivantes :



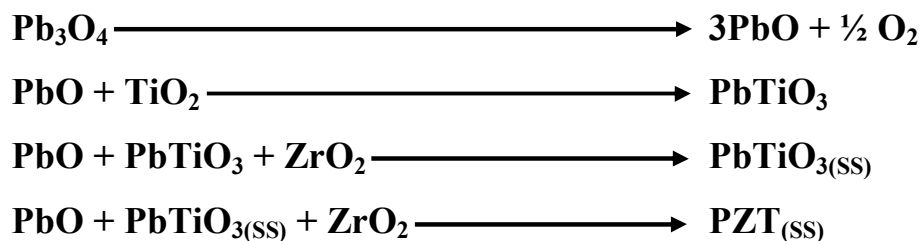
(PZ_xT_{1-x}): PZT riche en ZrO₂.

Kington, Terblanche et Clark [15] ont proposé un processus d'homogénéisation, ils ont confirmé la formation de PbO_(SS) sous conditions expérimentales spéciales. Ils ont aussi observé la formation à la fois des solutions solides PZT de symétrie rhomboédrique riche en PbZrO₃, et PZT de symétrie tétragonale riche en PbTiO₃, qui se sont plus tard homogénéisées pour former la solution solide PZT de composition chimique identique à celle du mélange initial.

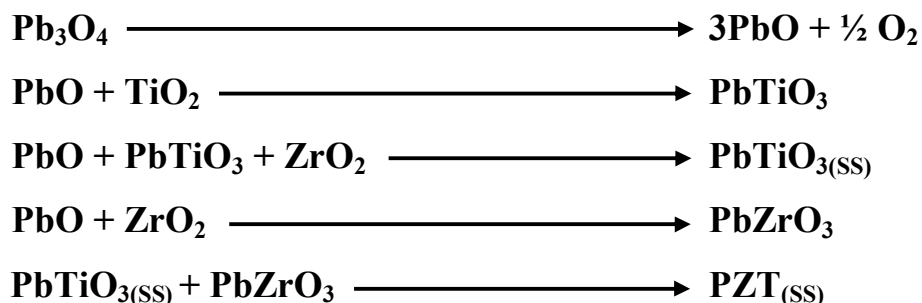
Biggers et Venkataramani [16] ont signalé que la séquence de réaction dépend du ZrO₂ utilisé. Le ZrO₂ synthétisé résulte la formation d'intermédiaire PbZrO₃ et la PZT à 500°C, mais de ZrO₂ commercial résulte la formation d'intermédiaire PbTiO₃ et la formation de la PZT à 800°C.

Chandratreya [17] a fait un rapport sur les mécanismes réactionnels de la formation d'une solution solide PZT. Il a trouvé que le PbTiO₃ se forme entre 450-600°C et la PZT se forme au dessus de 700°C, par contre aucune formation de PbZrO₃ n'a été détectée.

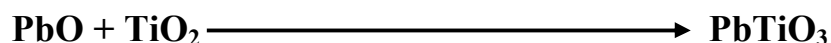
A. Boutarfaia et C. Boudaren [4, 18] ont proposé un autre processus :



S. Zahi [19] a proposé le processus suivant :



K. Bounab [20] a trouvé une autre forme de mécanisme :



III– Mode opératoire

La solution solide $\text{XPbZrO}_3 - \text{YPbTiO}_3 - \text{ZPb}(\text{Al}_{1/5}, \text{Cu}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$ avec $X=0.48$, $Y=0.47$ et $Z=0.05$ est préparée à partir du mélange des oxydes suivants : Pb_3O_4 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , CuO , Sb_2O_3 (**Tableau 1**).

- Les quantités des oxydes nécessaires à la synthèse d'un mélange environ 20g sont calculées, pesées, mélangées avec l'acétone pendant 6h pour l'homogénéisation.
- Sécher ensuite le mélange à 120°C dans une étuve pendant 1h afin de dégager l'acétone et l'humidité, en obtient une poudre.
- Broyer la poudre manuellement à l'aide d'un mortier en verre pendant 4h.
- Ensuite cette poudre est compactée sous forme de pastilles de masse de 2g avec une pression de 300Kg/cm² en y ajoutant pour chaque pastille une ou deux gouttes d'acétone pour faciliter le compactage.
- L'ensemble des pastilles est séché de nouveau à une température 120°C pendant 30mn pour éliminer l'acétone avant d'être placées à l'intérieur d'un creuset en alumine et portées ensuite à la calcination à des températures de l'ordre 400, 500, 600, 650, 700 et 800°C dans un four programmable et sous atmosphère ambiante avec une vitesse de chauffage de 2°C/min jusqu'une température maintenue constante pendant deux heures. Le refroidissement des matériaux obtenus se fait lentement. Aucune variation de poids n'a été observée.

Tableau 1 : Caractéristiques des produits de départ

Oxyde	Masse molaire (g/mol)	Degré de pureté
Pb₃O₄	685.57	98%
TiO₂	79.88	99.56%
ZrO₂	123.22	99.9%
Al₂O₃	101.96	99%
CuO	79.55	98%
Sb₂O₃	291.5	99%

IV– Analyse radiocristallographie

La technique des rayons X consiste à identifier la PZT synthétisée à différentes températures de calcination. Nos échantillons ont été caractérisés dans le laboratoire de cristalochimie de l'université de Constantine à l'aide d'un diffractomètre D500 SIEMENS.

Les diagrammes de diffraction sont enregistrés (en utilisant le rayonnement K_{α} de cuivre $Cu_{K\alpha} = 1,5406\text{\AA}$) dans le domaine $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$ avec un pas de 0.03 degré, à la température ambiante.

V– Résultats et discussion

La calcination du mélange des oxydes à différentes températures, favorise la réactivité des phases de départ et par conséquent la formation de nouvelles phases. Afin de suivre de façon précise l'évolution de réaction de formation de PZT, nous avons procédé à une étude qualitative par diffraction des rayons X les oxydes de départ: Pb_3O_4 , ZrO_2 , TiO_2 . Ces oxydes de base sont caractérisés par leurs diagrammes de poudre (**Figure 1, 2 et 3**), possédant les spectres de diffraction dans les fiches ASTM.

D'autre part, nous avons procédé à l'identification des pics des nouveaux produits qui peuvent apparaître: PbO (**Figure 4**), $PbTiO_3$ (**Figure 5**), $PbZrO_3$ (**Figure 6**) et $Pb(Zr, Ti)O_3$ (**Figure 7**).

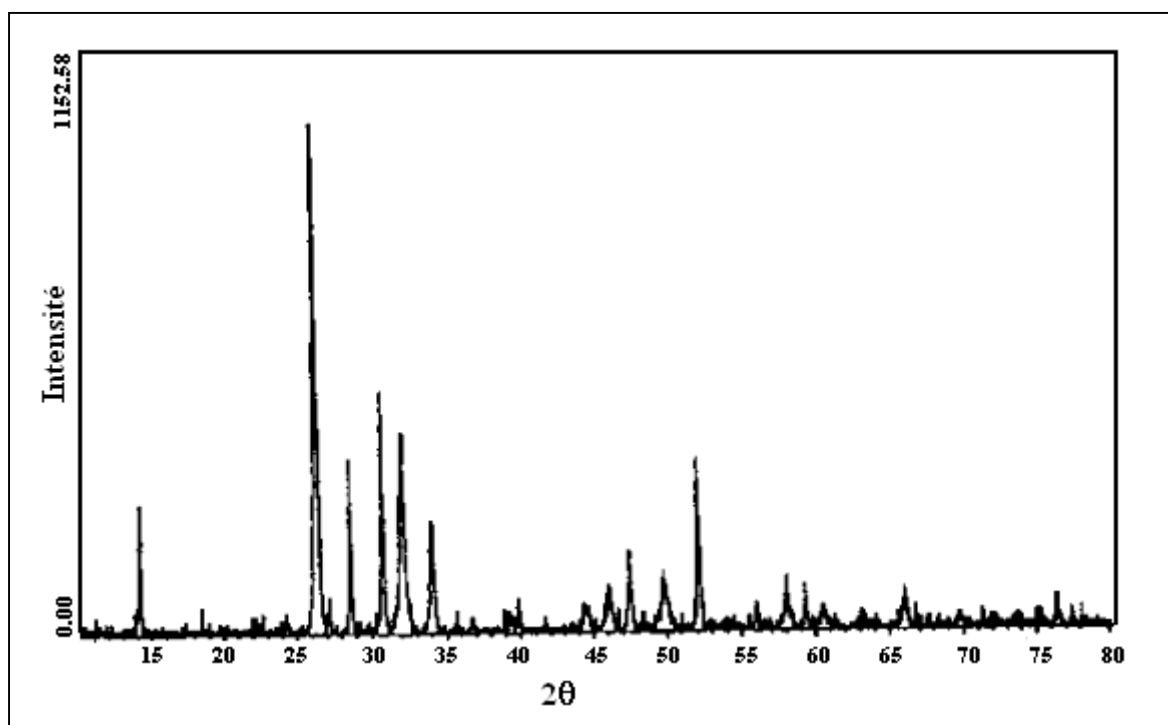


Figure 1 : Diagramme de diffraction X de Pb_3O_4

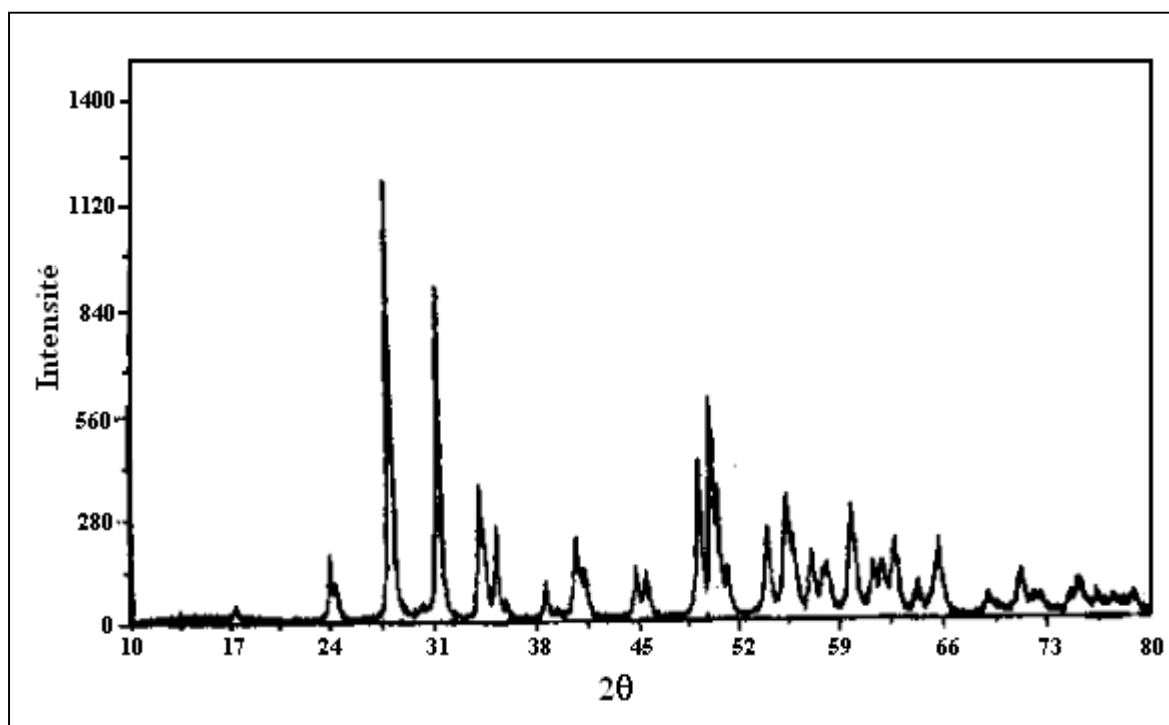


Figure 2 : Diagramme de diffraction X de ZrO₂

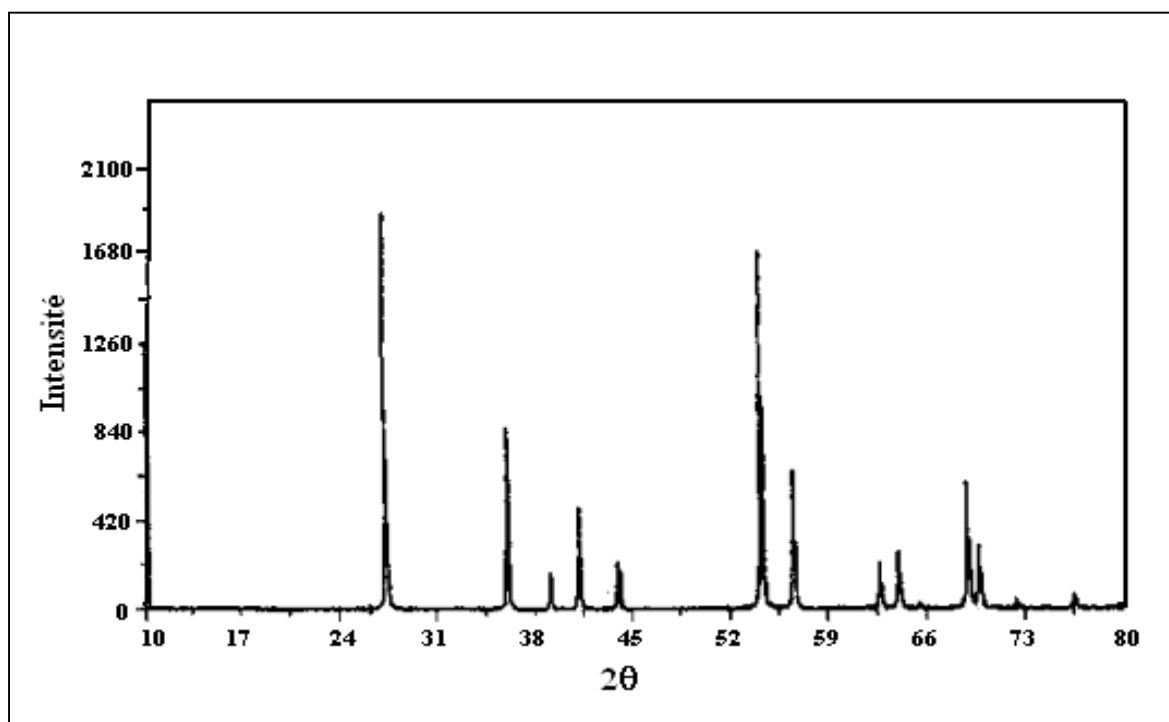


Figure 3 : Diagramme de diffraction X de TiO₂

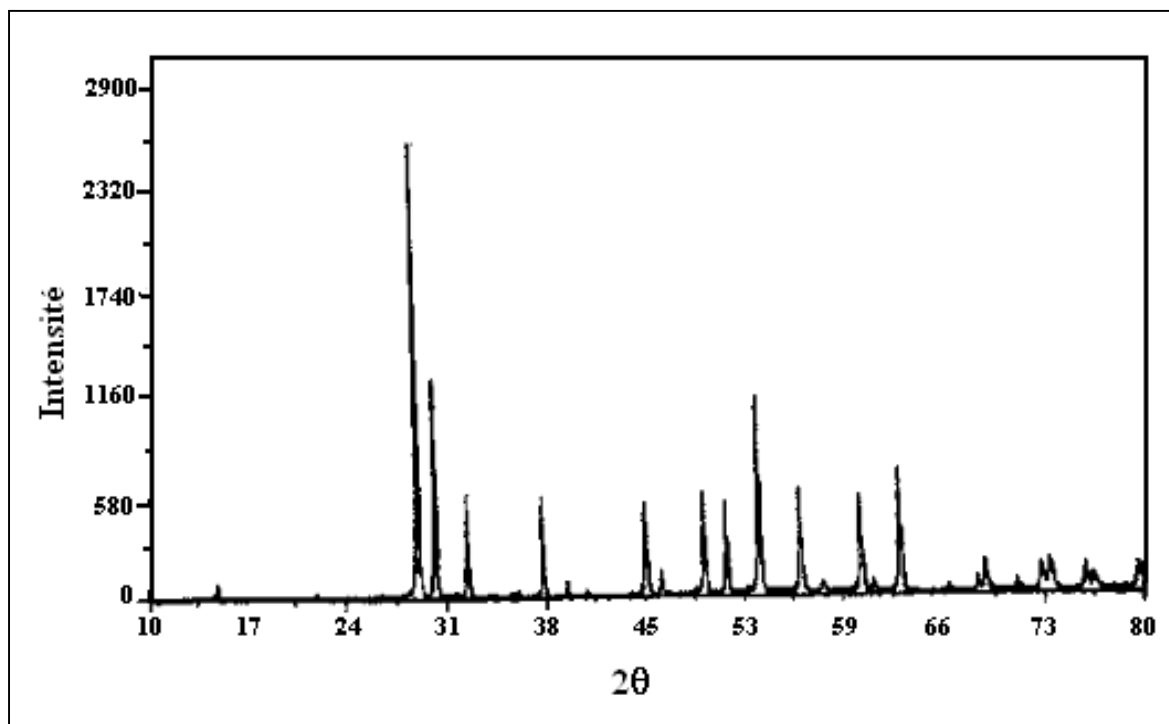


Figure 4 : Diagramme de diffraction X de PbO

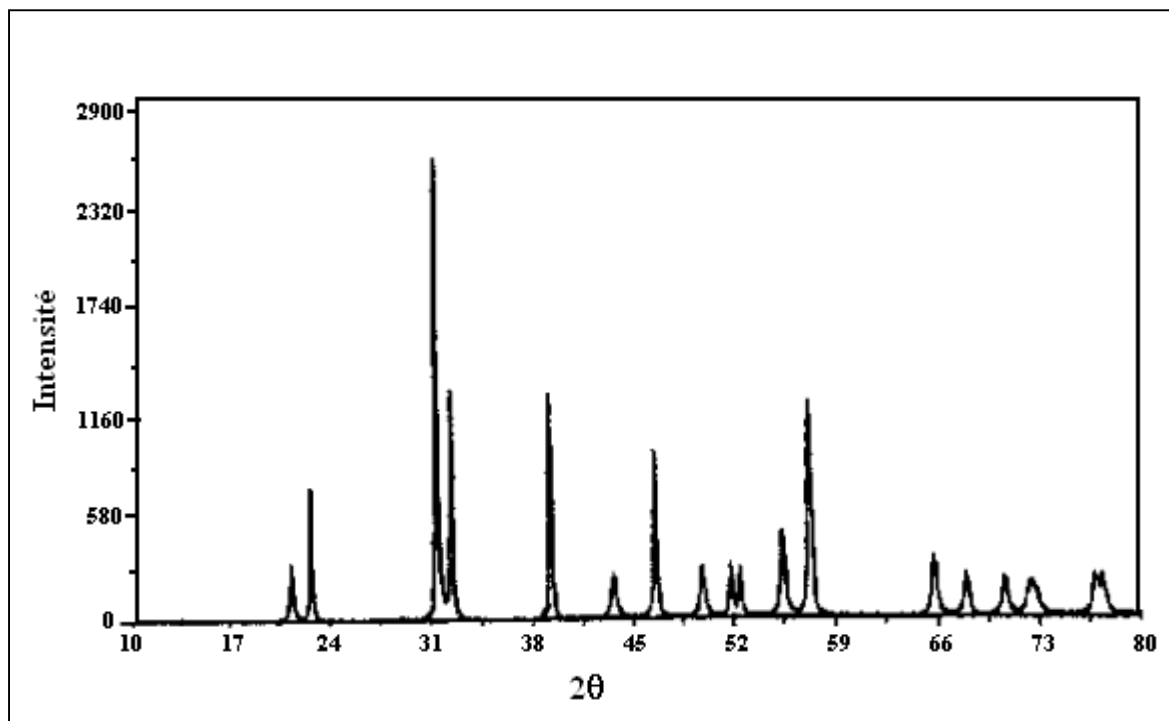


Figure 5 : Diagramme de diffraction X de PbTiO₃

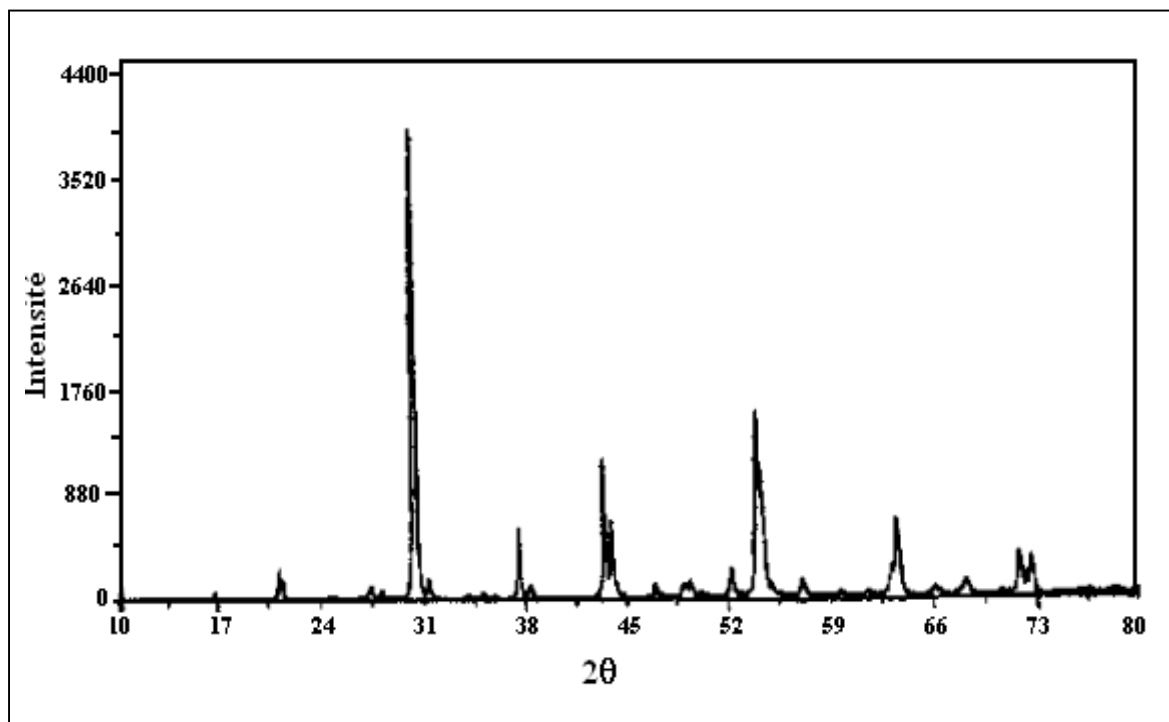


Figure 6 : Diagramme de diffraction X de PbZrO_3

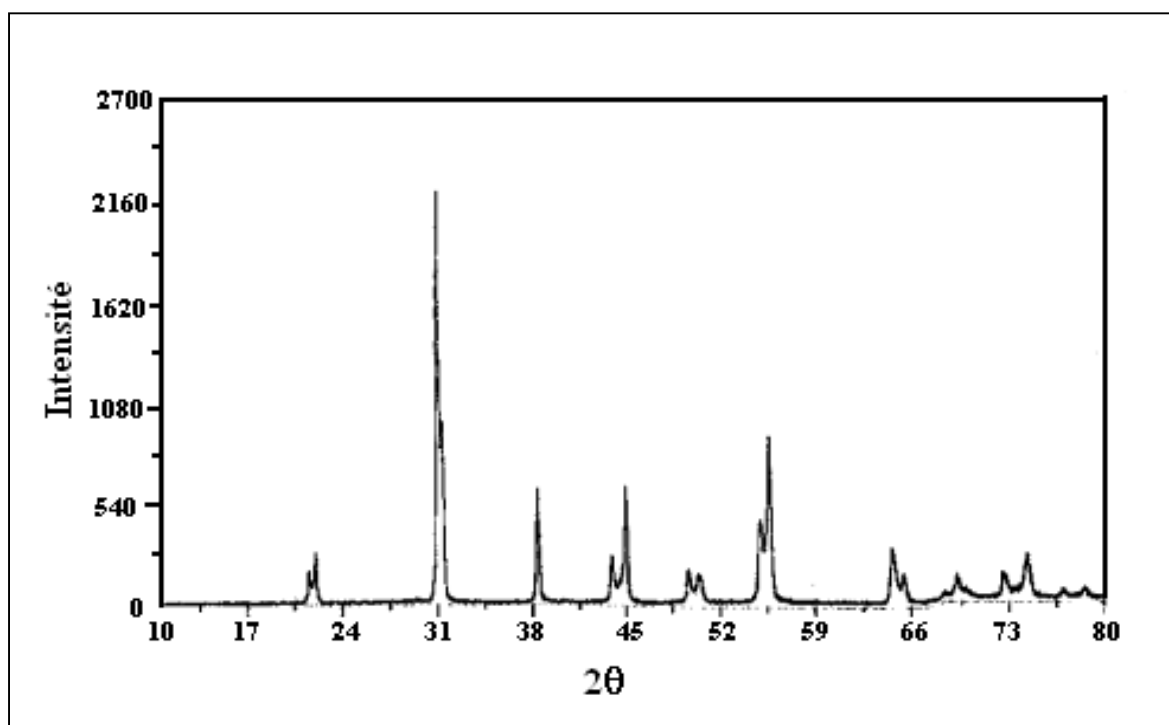


Figure 7 : Diagramme de diffraction X de la solution solide PZT

Les distances interréticulaires et les indices caractéristiques de ces oxydes sont indiqués dans le **tableau 2**.

Tableau 2 : Raies caractéristiques pour chaque phase, utilisée pour l'identification et la séparation des phases initiales et celles qui apparaissent dans le mélange pendant la calcination

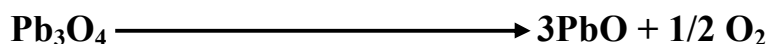
Composé	$d_{hkl}(\text{Å})$	$2\theta(^{\circ})$	(hkl)
Pb₃O₄	3.38	26.35	(211)
	2.9	30.81	(112)
	2.79	32.05	(310)
	2.63	34.06	(202)
	1.76	51.90	(332)
	3.11	28.70	(220)
	1.91	47.57	(213)
	1.83	49.80	(402)
ZrO₂	3.16	28.22	(-111)
	2.84	31.48	(111)
	2.62	34.20	(002)
	3.69	24.10	(011)
	1.82	50.08	(-220)
	1.85	49.20	(022)
	2.54	35.31	(200)
	3.64	24.44	(-110)
TiO₂	3.25	27.42	(110)
	1.69	54.30	(211)
	2.49	36.00	(101)
	2.19	41.20	(111)
	1.62	56.80	(220)
PbO Massicot	3.07	29.07	(111)
	2.95	30.28	(002)
	2.74	32.66	(200)
	2.38	37.77	(210)
	1.72	53.20	(113)
	1.85	49.21	(022)
	1.80	50.68	(220)
	1.64	56.03	(311)
PbO Litharge	3.12	28.60	(101)
	2.81	31.82	(110)
	1.87	48.65	(112)
	1.68	54.60	(211)
	2.51	35.75	(002)
	1.54	60.00	(103)
	1.99	45.55	(200)
	1.56	59.18	(202)

PbTiO₃	2.84	31.50	(101)
	2.76	32.40	(110)
	3.90	22.80	(100)
	2.30	39.14	(111)
	1.61	57.20	(211)
	1.95	46.54	(200)
	4.15	21.40	(001)
	1.66	55.30	(112)
PbZrO₃	2.92	30.60	(122)
	2.94	30.40	(200)
	1.69	54.16	(162)
	2.08	43.50	(240)
	2.39	37.60	(202)
	1.68	54.55	(044)
	2.05	44.15	(004)
	4.15	21.40	(120)
Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃	2.85	31.36	(110)
	2.89	30.91	(100)
	1.66	55.30	(211)
	2.02	44.84	(200)
	2.35	38.27	(111)
	4.04	21.99	(100)
	1.68	54.60	(112)
	4.15	21.40	(001)

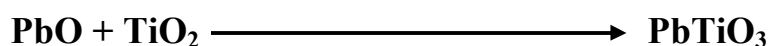
Le diagramme de diffraction des échantillons du mélange étudié, entre la température ambiante (**Figure 8**) et la température de 400°C (**Figure 9**), présente les raies caractéristiques des oxydes de base Pb₃O₄, ZrO₂ et TiO₂. Les oxydes dopants sont de très faibles quantités dans le mélange initial, aucun pic caractéristique n'apparaît sur ce diagramme.

Il est important de noter la disparition partielle puis totale des raies caractéristiques de Pb₃O₄ entre la température de 400°C et 600°C (**Figure 11**), il est à noter aussi, l'apparition des pics caractéristiques de PbO (Litharge) entre 500°C et 700°C (**Figure 13**).

Ces résultats correspondent à la décomposition de Pb₃O₄ en PbO avec un dégagement d'oxygène selon la réaction:

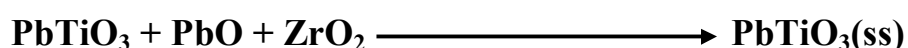


L'analyse des diagrammes de rayons X des échantillons calcinés entre 500°C et 650°C (**Figure 10, 11 et 12**), fait apparaître les raies caractéristiques de titanate de plomb PbTiO₃, suivies par une disparition progressive des raies caractéristiques de TiO₂. La formation de PbTiO₃ est expliquée par la réactivité de l'oxyde de plomb naissant, qui réagit facilement avec TiO₂ selon la réaction:



Il semble donc que la première réaction est de celle de la formation de PbTiO_3 . Nous avons aussi constaté la disparition totale des raies caractéristiques de TiO_2 à 600°C , ce qui confirme la formation complète de titanate de plomb PbTiO_3 .

Les paramètres de la maille tétragonale, a_T et c_T de PbTiO_3 dans les échantillons calcinés à 600 , 650 et 700°C sont calculés à partir des distances interréticulaires expérimentales (d_{200} et d_{002}) correspondants respectivement à a_T et c_T . Les résultats sont donnés dans le **tableau 3**. Cela nous a amené à penser que les faibles quantités de PbO et ZrO_2 entraînent une diffusion dans la maille pérovskite de titanate de plomb pour former la solution solide de PbTiO_3 selon la réaction:

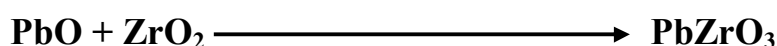


A partir de 700°C , il y a saturation du réseau tétragonale de PbTiO_3 (le rapport c_T/a_T reste inchangé).

Tableau 3 : Les valeurs des paramètres de la maille tétragonale de PbTiO_3

Paramètre (l)	600°C	650°C	700°C
c_T	4.085	4.116	4.115
a_T	3.895	3.909	3.908
c_T/a_T	1.0488	1.0529	1.0529

Le diagramme de poudre obtenu à 650°C indique l'apparition des raies caractéristiques correspondant à la formation de zirconate de plomb PbZrO_3 , mais de faible quantité selon la réaction:



Le diagramme de poudre calcinée à 800°C (**Figure 14**) indique l'apparition des raies caractéristiques correspondant à la formation de la solution solide zirconate titanate de plomb PZT selon la réaction:



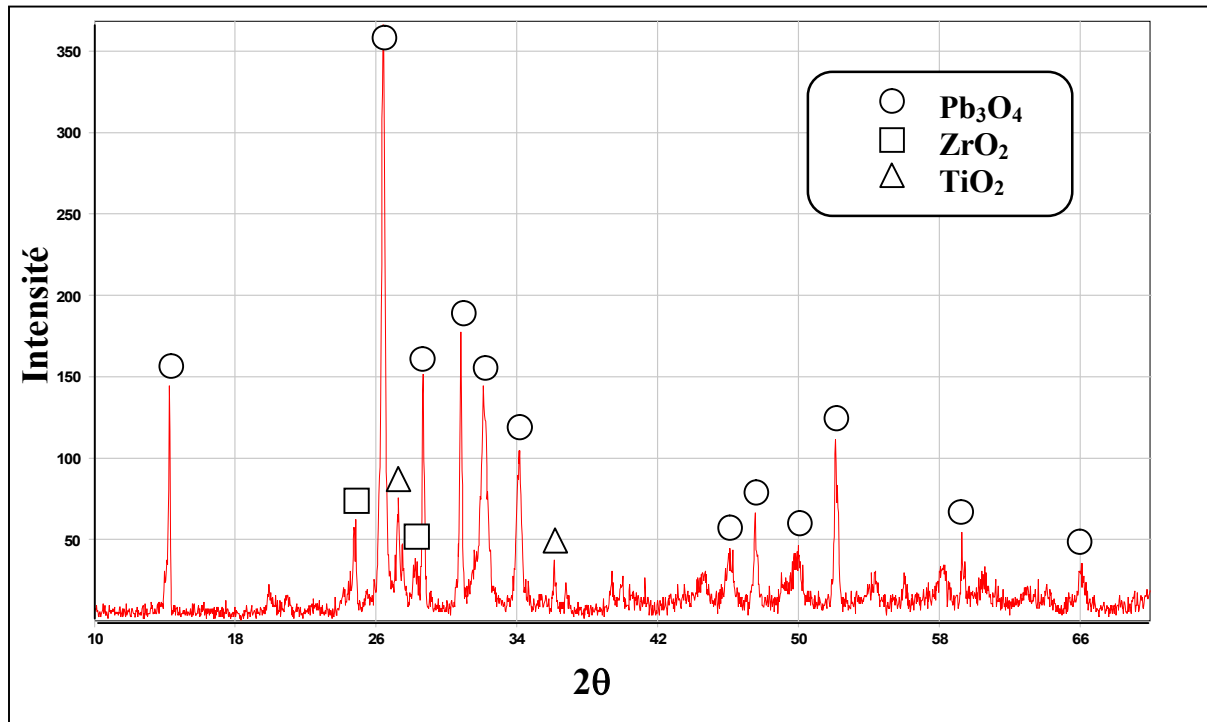


Figure 8 : Diffractogramme de la poudre à la température ambiante

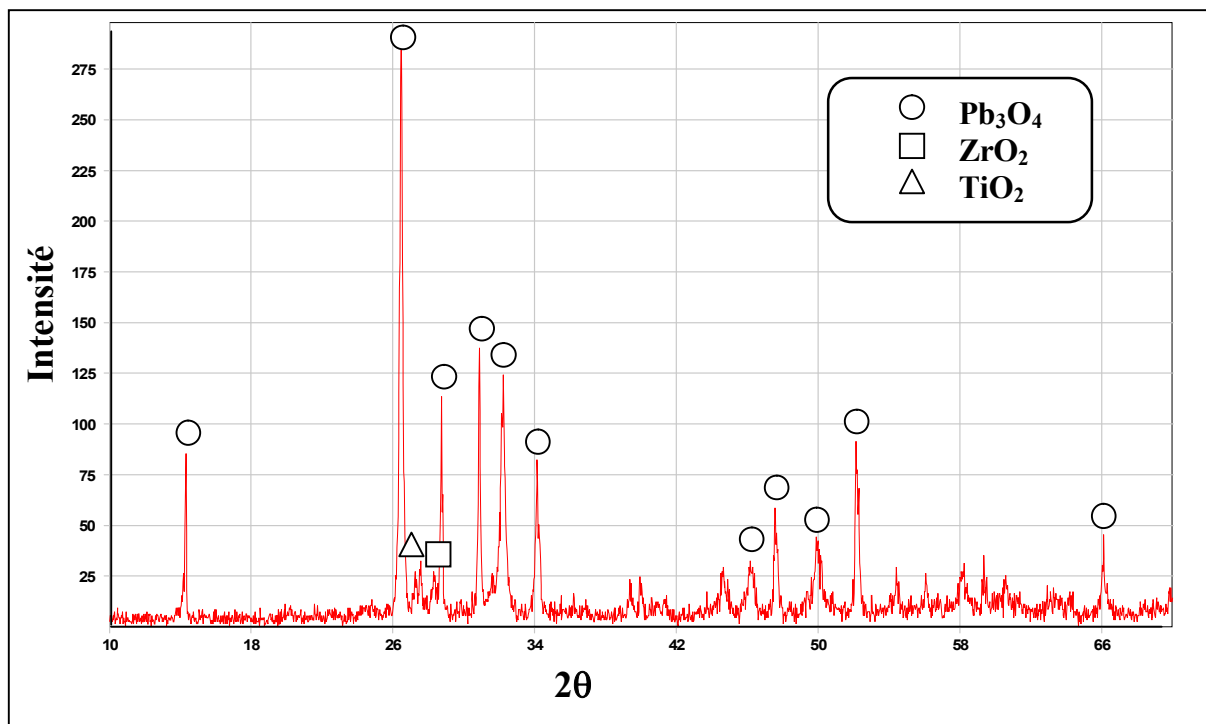


Figure 9 : Diffractogramme de la poudre calcinée à 400°C

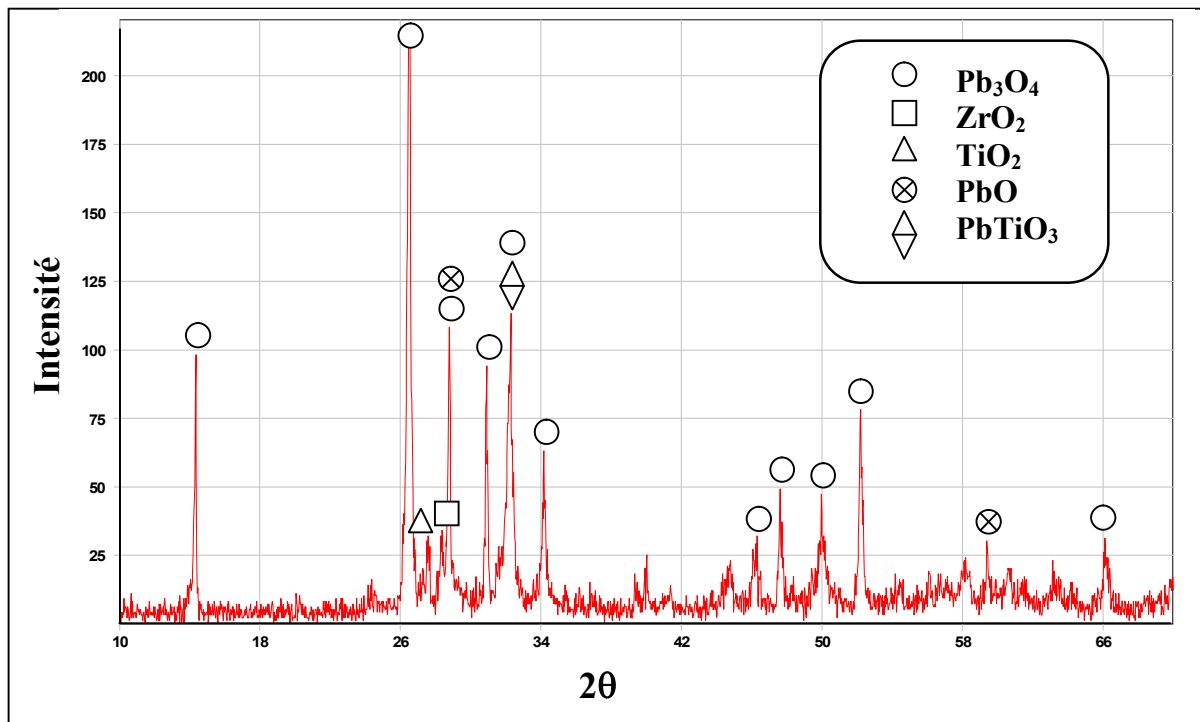


Figure 10 : Diffractogramme de la poudre calcinée à 500°C

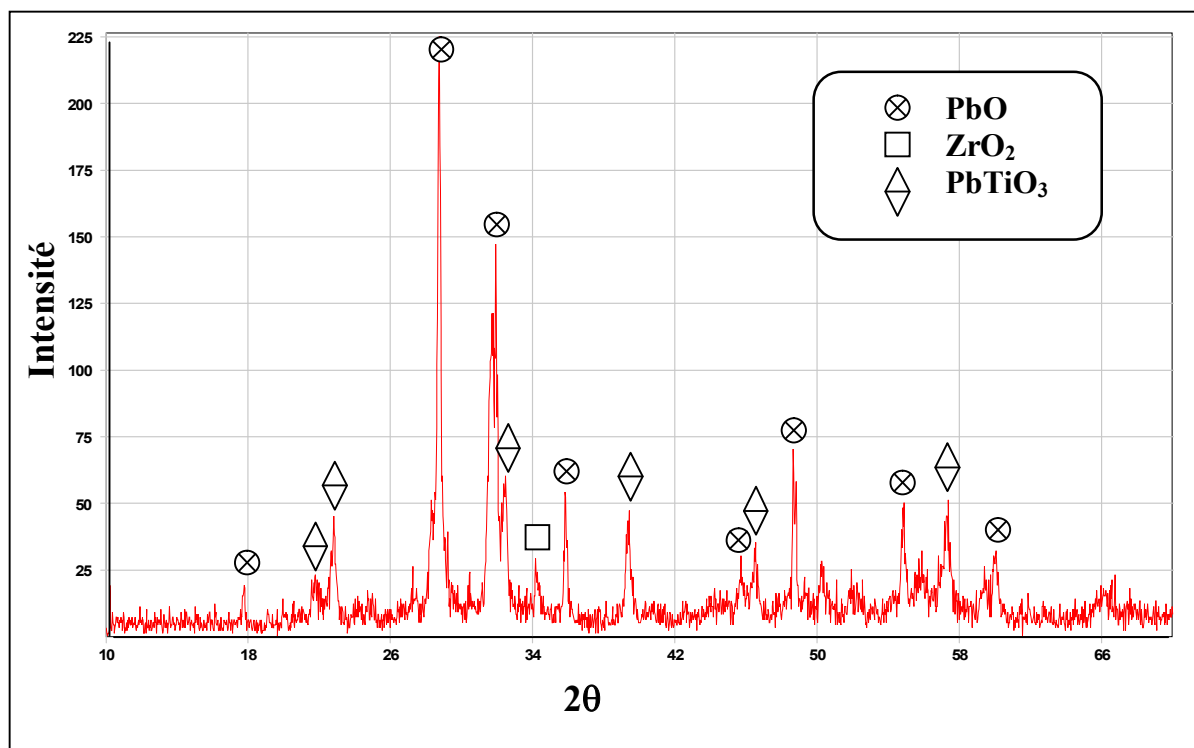


Figure 11 : Diffractogramme de la poudre calcinée à 600°C

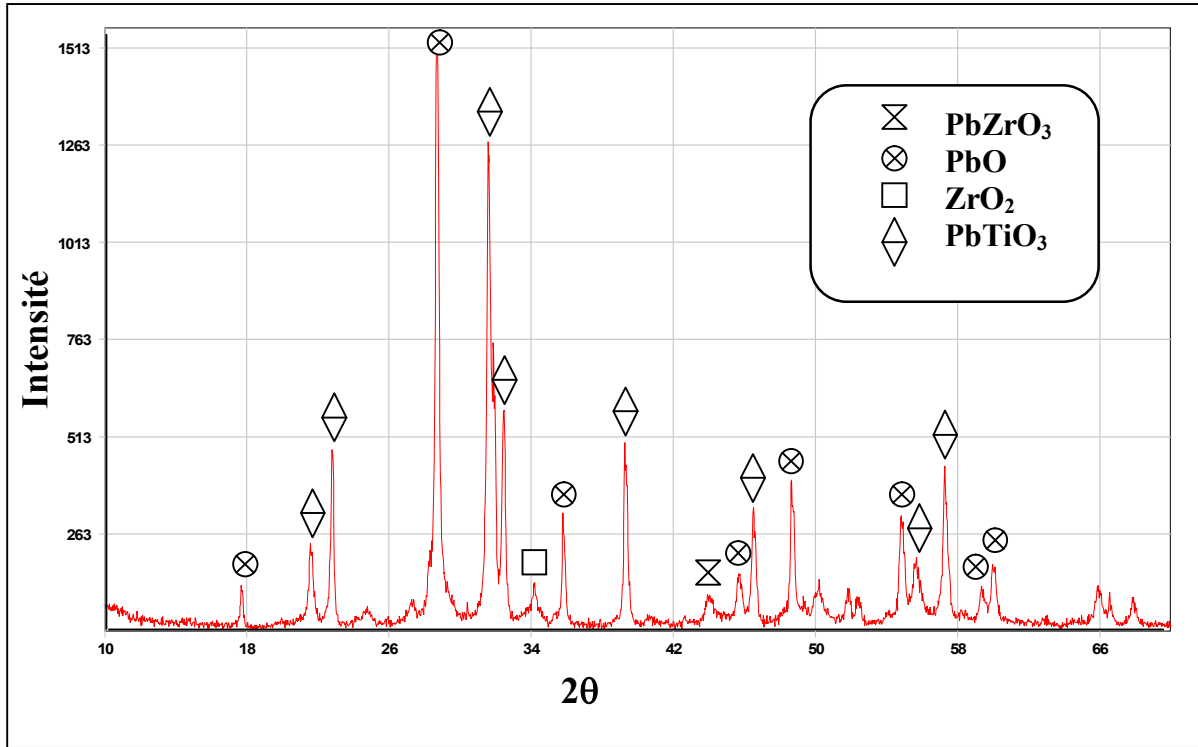


Figure 12 : Diffractogramme de la poudre calcinée à 650°C

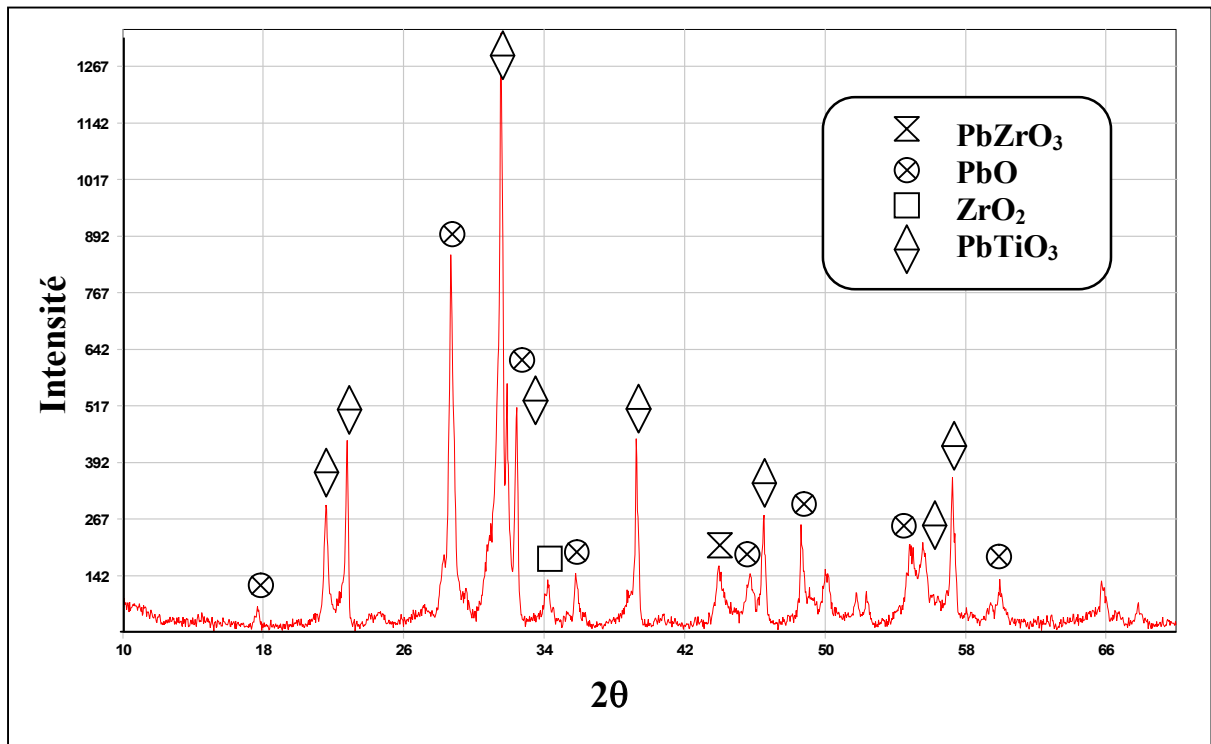


Figure 13 : Diffractogramme de la poudre calcinée à 700°C

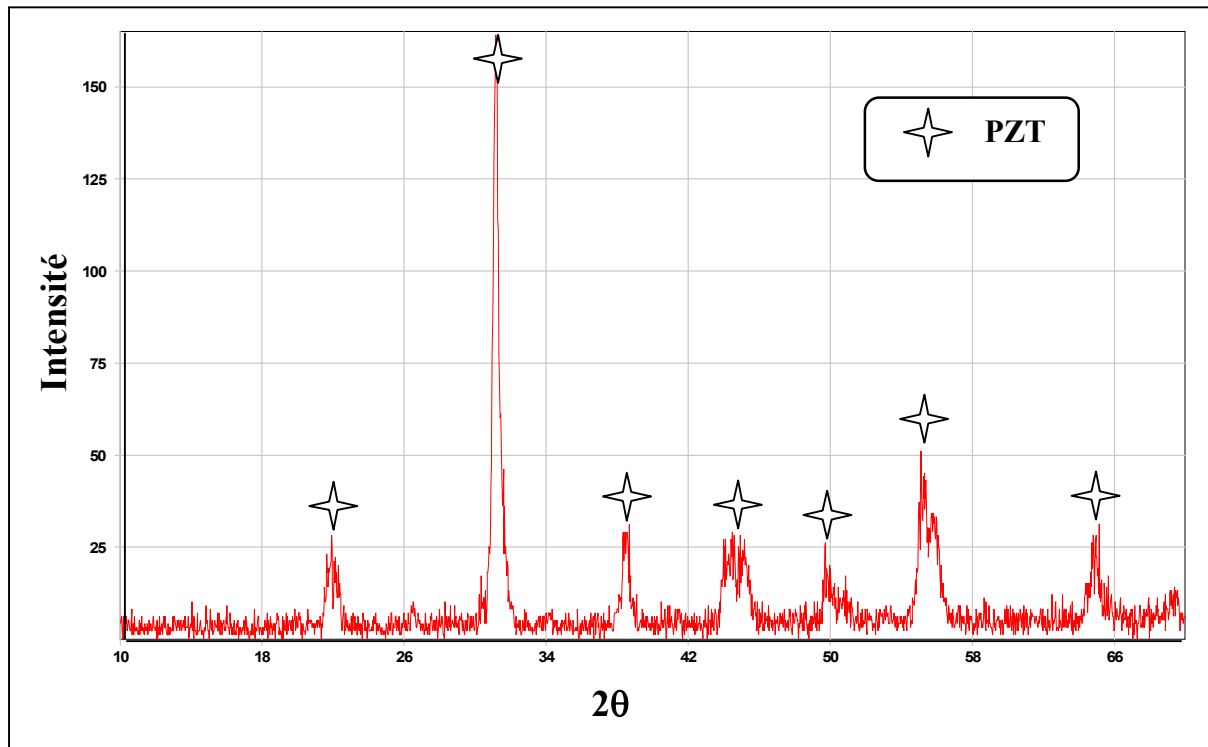


Figure 14 : Diffractogramme de la poudre calcinée à 800°C

Toutes les phases existantes de 400°C à 800°C obtenues à partir de leurs intensités relatives localisées dans les diagrammes de diffraction des rayons X, sont résumées dans le **tableau 4**.

Tableau 4 : Les phases existantes à différentes températures de calcination

Température (°C)	Phases existantes
400	Pb ₃ O ₄ , ZrO ₂ , TiO ₂
500	Pb ₃ O ₄ , ZrO ₂ , TiO ₂ , PbO, PbTiO ₃
600	PbO, ZrO ₂ , PbTiO ₃
650	PbO, ZrO ₂ , PbTiO ₃ , PbZrO ₃
700	PbO, ZrO ₂ , PbTiO ₃ , PbZrO ₃
800	PZT

La composition de la phase des produits de la réaction, a été déterminée par la diffraction de rayons X. Cependant, les différentes phases formées pendant la production du PZT sont caractérisées par une bonne symétrie, par conséquent l'intensité des lignes de la diffraction pourrait être prise pour faire une estimation approximative du progrès de la réaction.

Dans ce cas, l'équation $X_i = K I_i/I_{i0}$ a été utilisée pour calculer la concentration approximative des phases différentes.

- X_i : la concentration de phase.
- I_i : l'intensité de pic de diffraction pour la phase i dans le produit de la réaction.
- I_{i0} : l'intensité pour la même ligne de la diffraction dans la phase pure.
- K : constant.

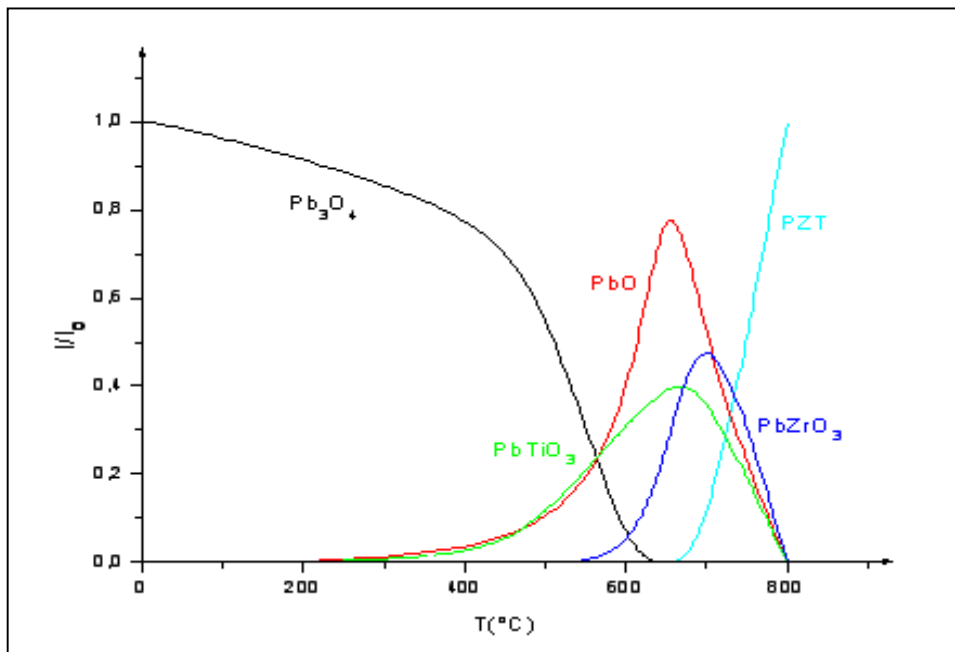


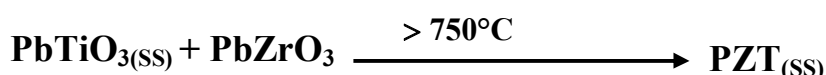
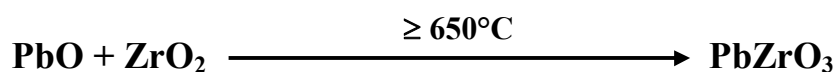
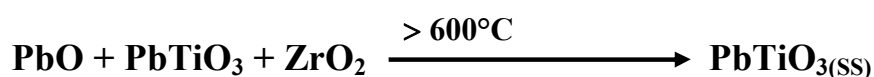
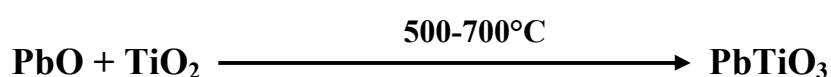
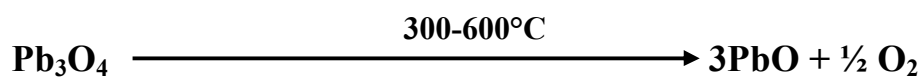
Figure 15 : L'évolution des différentes phases dans le mélange en fonction de la température de calcination

A partir de la Figure 15 et les résultats obtenus par la diffraction des rayons X (tableau 4), on va résumer dans quelques points les différences observées:

- Une diminution dans l'intensité de ligne de diffraction de Pb_3O_4 , donc une décomposition partielle puis totale de Pb_3O_4 à $600^\circ C$.
- La formation de $PbTiO_3$ à $T \geq 500^\circ C$ avec une disparition totale de TiO_2 à $600^\circ C$.
- La formation de $PbZrO_3$ à $T \geq 650^\circ C$.
- La disparition totale de PbO à $T > 700^\circ C$.
- La disparition totale de ZrO_2 à $T > 700^\circ C$.
- A $T > 700^\circ C$, une diminution dans les intensités des lignes de diffraction du $PbTiO_3$ et $PbZrO_3$ a été observée. Notons aussi que cette diminution a été remarquée avec le commencement de la formation de la solution solide PZT.

VI– Conclusion

Les résultats obtenus sur le mécanisme réactionnel de formation de la solution solide $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}, \text{Ti}_x)\text{O}_3$ en présence des oxydes dopants Al_2O_3 , CuO , Sb_2O_3 , ainsi qu'à l'intervalle de température correspondant à chaque étape par la diffraction des rayons X, permettent de proposer cinq séquences réactionnelles du mécanisme:



Dans une manière générale, les résultats ainsi obtenus coïncident avec certains auteurs [19, 20] et en contradiction avec d'autres [4, 18] dans l'étape de formation de PbZrO_3 comme produit intermédiaire qui réagit avec PbTiO_3 pour former la solution solide PZT.

Bibliographie

- [1] **T. Ohno, M. Takahashi, N. Tsubonchi.** J. Jap. Soc. Powder Metall. 20, 1973.
- [2] **T. Yamaguchi, S. H. Sho, M. Maomori, H. Kuno.** Ceramurgia Int. 2, 1976.
- [3] **R. L. Goldberg, S. W. Smith.** Multilayer piezoelectric ceramics for two-dimensional array transducers, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control 41, 1994.
- [4] **L. Smart, E. More.** Introduction à la chimie de solide, Masson, Paris, 1997.
- [5] **A. Boutarfaia.** Study of the solid state reaction and the morphotropic phase boundary in $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$ Ceramics. Ceramics international 27, 2001.
- [6] **Y. Matsuo, H. Sasaki, J. Amer.** Ceram. Soc. 48, 1966.
- [7] **B. V. Hiremath, A. I. Kingon, J. V. Biggers.** Reaction sequence in the formation of lead zirconate-lead titanate solid solution: role of raw materials, Materials research laboratory, the Pennsylvania state university, 1983.
- [8] **D. L. Hankey, J. V. Biggers, J. Amer.** Ceram. Soc. 64, 1981. C-172-C-173.
- [9] **E. Jaren, P. Duran.** Mechanism of the solid state formation of lead zirconate titanate. Journal de physique, Tome 47, n°2, 1986.
- [10] **O. Tomeji and Al.** Perovskite formation process in $\text{Pb}(\text{TiZr})\text{O}_3$ Ceramics Containing SiO_2 , Japan, 1973.
- [11] **T. Yamaguchi, S. H. Sho, M. Hakomori, H. Kuno.** Effect of raw materials and mixing methods on the solid state reactions involved in fabrication of electronic ceramics. Ceramurgia international, Vol. 2, No. 2, 1976.
- [12] **W. M. Speri.** Thermal analysis of processes which occur during the calcining of adulterated and unadulterated lead zirconate-lead titanate, Ph. D Thesis, Rutgers university NJ, 1969.
- [13] **D. L. Hankey, J. V. Biggers.** Solid state reaction in the system $\text{PbO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$. University of Pennsylvania, Materials research laboratory: Ferroelectric materials annual Report, 1978, Appendix 9.
- [14] **S. Mori, H. Mitsuda, K. Date, H. Hioki, T. Miyazawa.** Nath. Tech. Rept. 10, 1964.
- [15] **A. I. Kingon, P.J. Terblanche, J. B. Clark.** Effect of reactant dispersion on formation of PZT solid solutions, Ceramics international, Vol. 8, n° 3, 1982.
- [16] **J. V. Biggers, S. Venkataramani.** Mat. Res. Bull. 13, 1978.

- [17] **S. S. Chandratreya, R. M. Fulrath, J. A. Pask, J. Am. Ceram. Soc.** 64, 1981.
- [18] **A. Boutarfaia, C. Boudaren, A. Mousser, S. E. Bouaoud.** Ceram. Int. 21, 1995.
- [19] **S. Zahi.** Thèse de magister, université de Constantine, 2002.
- [20] **K. Bounab.** Thèse de magister, université de Constantine, 2004.