
CHAPITRE III

ETUDE DE LA FRONTIERE MORPHOTROPIQUE DE PHASE (FMP) DU SYSTEME

$\text{XPbZrO}_3 - \text{YPbTiO}_3 - \text{ZPb}(\text{Al}_{1/5}, \text{Cu}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$

I– Introduction

Actuellement la technologie de fabrication des céramiques de type PZT de structure pérovskite tend à préparer des compositions proches de la frontière morphotropique de phase (FMP) [1, 2], en raison de leurs activités des propriétés diélectriques et piézoélectriques. Et aussi leurs applications comme des matériaux électromécaniques [3, 4], puisque les propriétés électromécaniques de ces céramiques sont maximales autour de la frontière morphotropique de phase (FMP).

La frontière morphotropique de phase (FMP) est considérée d'être une transition pointue, mais dans la pratique le (FMP) à une gamme finie d'excédent de compositions que les phases tétragonale et rhomboédrique coexistent dans la céramique. La largeur du (FMP) a été étudiée par beaucoup d'autres et avérée pour être liée à la distribution hétérogène des cations Zr^{4+} et Ti^{4+} dans l'emplacement B du treillis de pérovskite de type ABO_3 [5, 6]. Les recherches sur le système $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ont montré l'existence presque d'une frontière morphotropique de phase indépendante de la température à $X=0.52-0.53$, ce qui sépare une phase rhomboédrique de tétragonale. Au moyen de diffraction de rayon X, la coexistence des deux phases sur une gamme de compositions autour du (FMP) a été démontrée [7, 8]. Beaucoup d'autres ont suggéré l'existence d'une gamme de compositions où les phases tétragonale et rhomboédrique sont thermodynamiquement stables [5, 9].

Beaucoup de facteurs se sont avérés pour influencer l'irrégularité de composition de PZT près du (FMP), comme la dimension particulaire crue de poudre, la superficie et la pureté. Plus importantes cependant sont les variables de processus telles que la température de calcination et la méthode utilisée pour réduire au minimum la perte de PbO . La volatilité du composant de PbO de PZT à température élevée rend la stoechiométrie difficile à commander. Un excès ou une insuffisance de PbO peut dégrader les propriétés électromécaniques intrinsèques [10].

Dans ce chapitre, on décrit la frontière morphotropique de phase et les méthodes de sa caractérisation dans le système $\text{XPbZrO}_3\text{-YPbTiO}_3\text{-ZPb}(\text{Al}_{1/5},\text{Cu}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$. Ensuite nous allons déterminer la région biphasée (rhomboédrique, tétragonale) par la méthode d'addition géométrique, et enfin nous allons envisager l'étude de quelques caractéristiques physiques de ces matériaux tels que la densité, la porosité et les paramètres de maille en fonction de la température de frittage.

II– Travaux antérieurs

La largeur de la zone morphotropique n'est pas bien établie et plusieurs auteurs proposent différents diagrammes. Le diagramme de phase (composition-température) de la solution solide PZT et décrit par Jaffe et Al [11].

En 1970, Isupov a établi l'existence possible d'une région étendue de la composition de la frontière morphotropique de phase où les deux phases tétragonale et rhomboédrique (T+R) coexistent simultanément. Cela se déduit de la **Figure 1**. Cette figure indique que la structure tétragonale est stable sur la rangée de la composition de $X=0$ à $X=X_T$ et la structure rhomboédrique de $X=X_R$ à $X=1$ ou $X_R < X_T$ [9, 12].

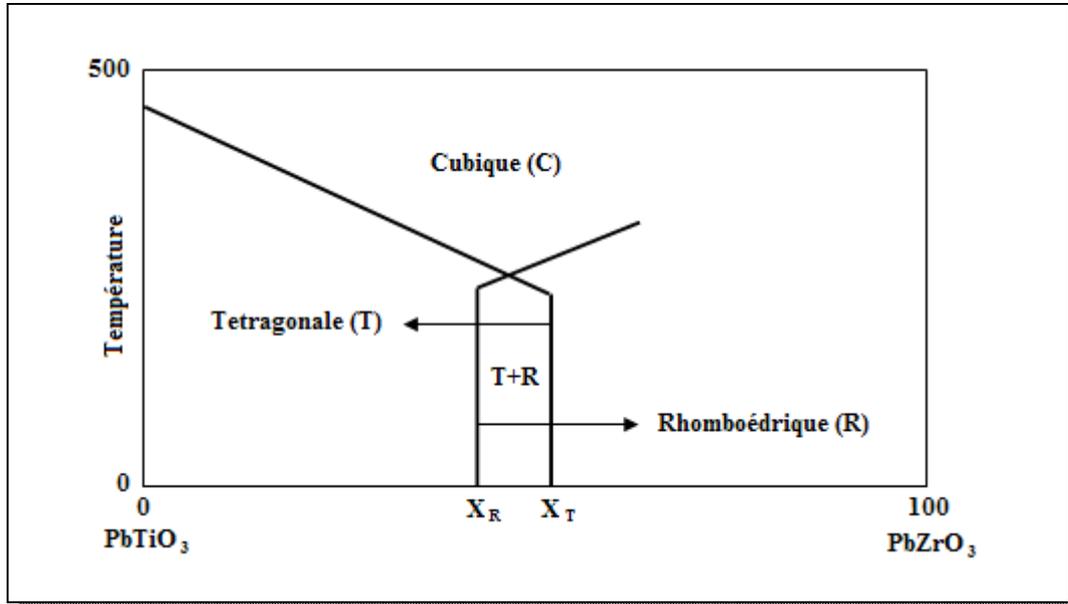


Figure 1 : Diagramme de phase du système binaire $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ selon Isupov

Ari-Gur et Benguigui [5, 9] ont trouvé que $X_T < X_R$. Ces derniers ont montré que la coexistence de deux phases entre les deux compositions limites : $X_T = 0.49$ et $X_R = 0.64$, où la quantité de chaque phase peut être déduite par la loi de Levier (**Figure 2**).

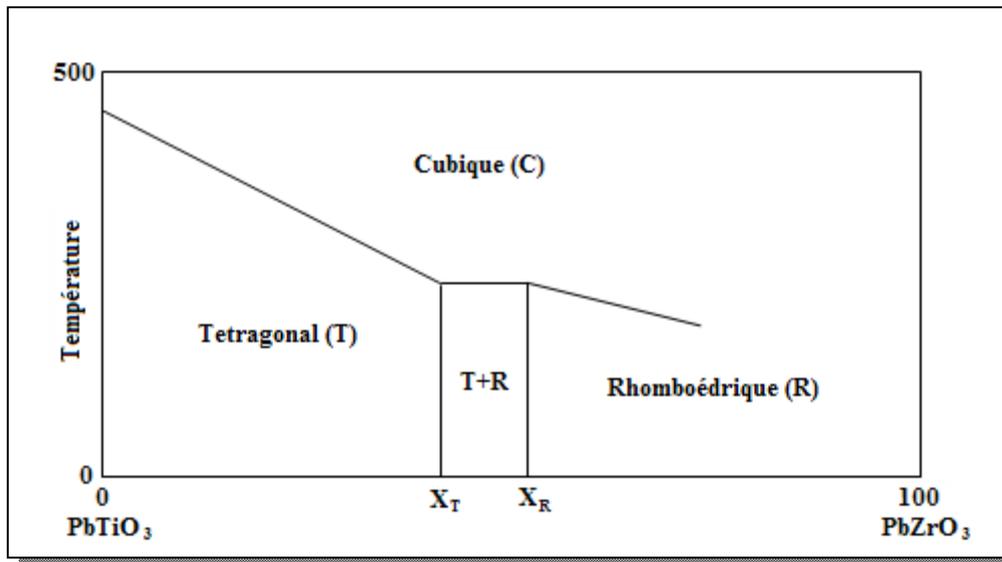


Figure 2 : Diagramme de phase du système binaire $PbTiO_3 - PbZrO_3$ selon Ari-Gur

Kakegawa et Al [9] ont montré que la coexistence des deux phases est due à la fluctuation de la composition locale du rapport Zr/Ti, parce que la structure cristalline (tétraogonale/rhombéoédrique) est sensible aux petites variations de X autour de la composition de la FMP. Ils ont trouvé que la structure tétraogonale est apparue à une composition inférieure à $X = 0.53$, et la structure rhombéoédrique à une composition supérieure à $X = 0.54$.

Mishra [13, 14] pour sa part, propose un diagramme où la FMP correspond à un mélange biphasique quadratique/rhombéoédrique avec un taux de zirconium compris entre 49 et 55%.

A. Boutarfaia et Al [17, 18], ont mené une étude exhaustive des céramiques du système ternaire. A l'aide de la méthode de diffraction des rayons X, la coexistence des phases tétraogonale/rhombéoédrique a été observée sur une rangée de compositions autour de cette frontière. Ils ont montré que la phase tétraogonale peut être formée jusqu'à $X_T < 0.44$, en même temps la phase rhombéoédrique devient stable pour $X_R > 0.45$. Les phases tétraogonale et rhombéoédrique coexistent à $X = 0.44-0.45$.

III– Méthodes de caractérisation

La structure cristallographique de la céramique piézoélectrique de type PZT au dessous de la température de Curie T_C se présente sous la forme de deux phases, l'une tétragonale (T) correspondant à la PZT riche en $PbTiO_3$, leur spectre caractéristique est identique à celui de la **Figure (3b)** où la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002), l'autre rhomboédrique (R) correspondant à la composition de PZT riche en $PbZrO_3$ est identique à celui de la **Figure (3a)** où la raie (200) reste inchangée.

Le triplet de raies caractéristique d'un mélange de deux phases tétragonale et rhomboédrique (T+R) où les intensités relatives aux raies : (002) T et (200) T d'une part et (200) R d'autre part. (**Figure 3c**).

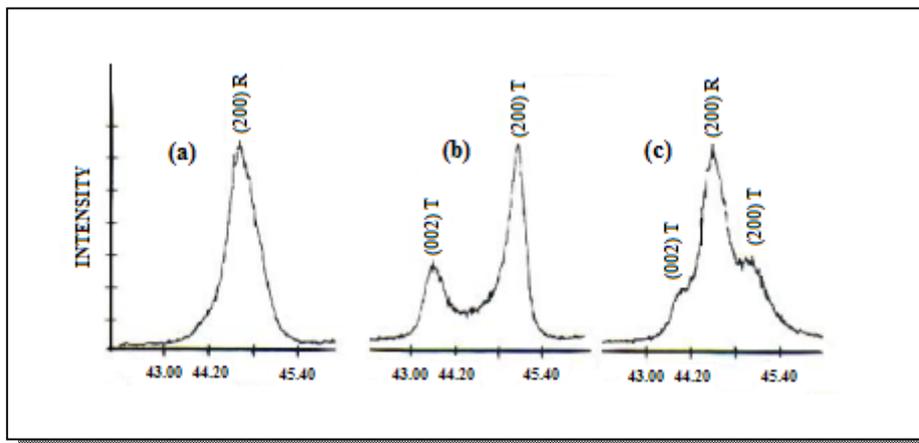


Figure 3 : Spectres de diffraction typiques des phase tétragonale (T), rhomboédrique (R) et tétragonale - rhomboédrique (T+R)

Pour déterminer la frontière morphotropique de phase, nous avons fait appel à l'analyse par diffraction de rayon X. Les spectres de diffraction typiques de $XPbZrO_3$ - $YPbTiO_3$ - $ZPb(Al_{1/5}, Cu_{1/5}, Sb_{3/5})O_3$ sont illustrés par les figures (3a) (3b) (3c). Nous pourrions les comparer par la suite aux spectres de diffractions obtenues des différents mélanges. Le domaine d'existence de ces phases a été étudié dans la rangée $42^\circ < 2\theta < 46^\circ$.

L'allure des raies diffractées où coexistent les deux phases, peut être représentée par trois types :

- L'allure qui présente trois maximums, **Figure 4a**.
- L'allure qui présente deux maximums, **Figure 4b**.
- L'allure qui présente un maximum et un point d'inflexion, **Figure 4c**.

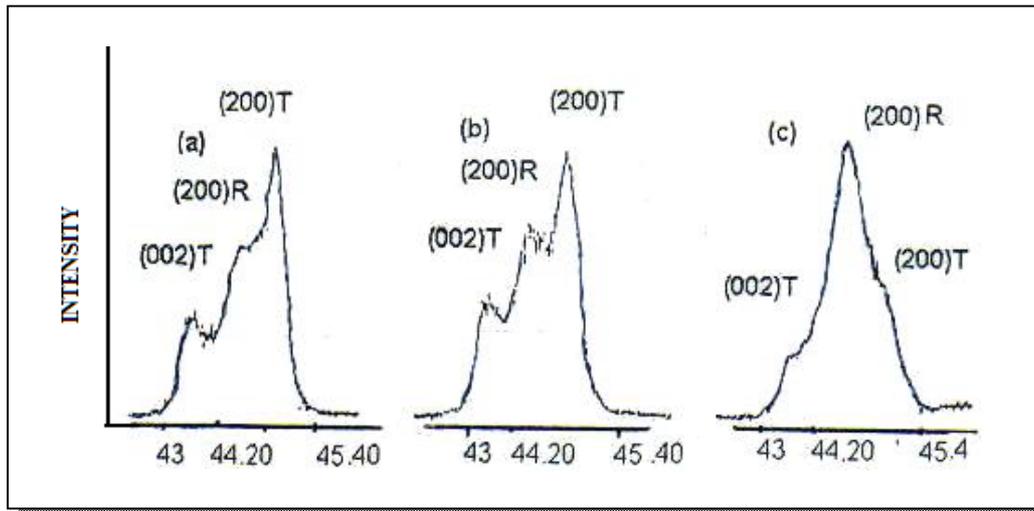


Figure 4 : Différents allures des spectres de diffraction (XRD) typiques des phases tétragonale - rhomboédrique (T+R)

IV– Procédures expérimentales

IV-1- Choix de la composition

L'objet principal est l'étude partielle de la frontière morphotropique de phase (FMP), séparant les deux phases dans la solution solide XPbZrO_3 - YPbTiO_3 - $\text{ZPb}(\text{Al}_{1/5}, \text{Cu}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$ avec $X+Y+Z = 100\%$. On fait varier le rapport Zr/Ti et maintenir Z constant pour chaque section. Nous limiterons notre étude expérimentale à deux sections qui ont été choisies sur la base des résultats obtenus antérieurement. Le **tableau 1** résume toutes les compositions testées.

Tableau 1 : Série d'échantillons préparés

Echantillon	%(PbZrO ₃)	%(PbTiO ₃)	Pb(Al _{1/5} , Cu _{1/5} , Sb _{3/5})O ₃
1	51	44	5
2	50	45	5
3	49	46	5
4	47	48	5
5	45	50	5
1	47	43	10
2	46	44	10
3	45	45	10
4	44	46	10
5	43	47	10
6	41	49	10

IV-2- Préparation des échantillons

Les échantillons de la solution solide XPbZrO_3 - YPbTiO_3 - $\text{ZPb}(\text{Al}_{1/5}, \text{Cu}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$ ont été préparés à partir des oxydes Pb_3O_4 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , CuO et Sb_2O_3 , selon la même mode opératoire du chapitre II. La température de calcination est de l'ordre de 1180°C . La calcination se fait dans un milieu riche en PbZrO_3 , ce composé jouant le rôle d'empêcheur de volatilisation de PbO .

IV-3- Méthode d'analyse

L'étude de la frontière morphotropique de phase dans la solution solide XPbZrO_3 – YPbTiO_3 – $\text{ZPb}(\text{Al}_{1/5}, \text{Cu}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$ s'est basée principalement sur la technique de diffraction des rayons X. Nos échantillons ont été caractérisés dans le laboratoire de cristallographie de l'Université de Constantine à l'aide d'un diffractomètre D500 SIEMENS utilisant le rayonnement $\text{K}\alpha$ du cuivre ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha} = 1,5406\text{\AA}$).

Les phases des compositions de PZT-ACS ont été identifiées par leurs raies caractéristiques (002), (200) tétragonale et (200) rhomboédrique. Les acquisitions se font par comptage pas à pas dans un domaine angulaire $40^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, avec un pas de 0.03 à la température ambiante. Les diagrammes obtenus ont été analysés à l'aide de la chaîne de programmes DIFFRAC-AT.

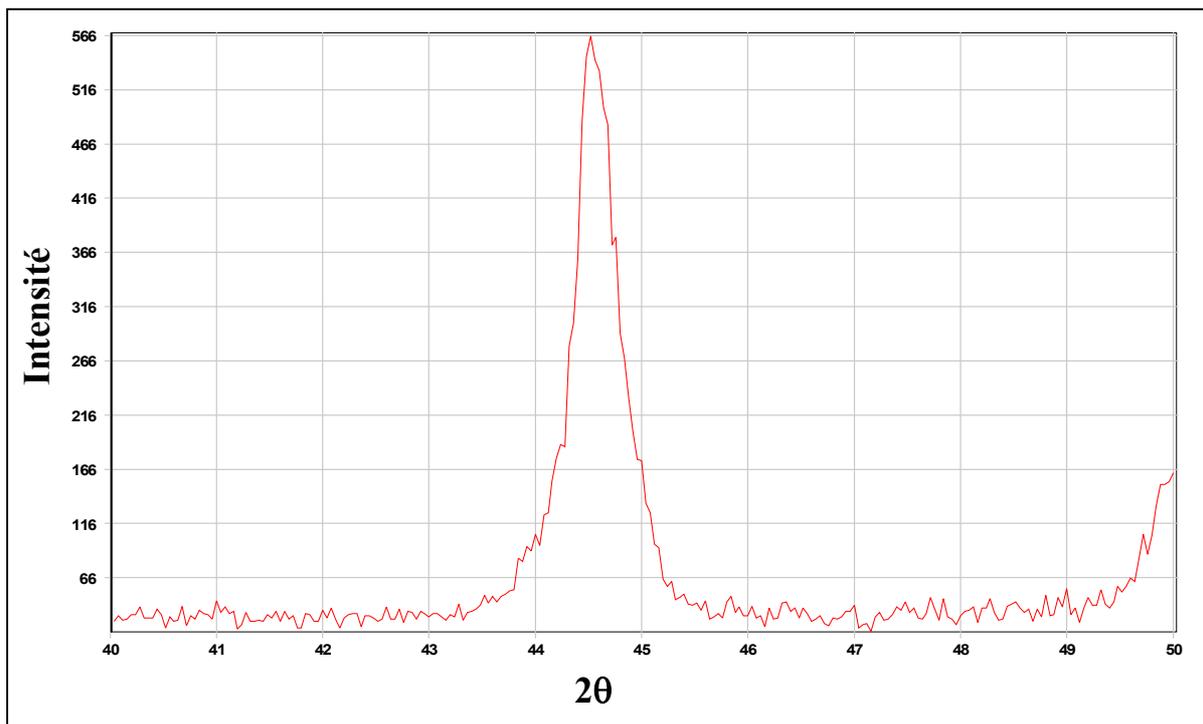
Les trois raies (002)_T, (200)_T et (200)_R nous permettent de calculer à partir des angles de diffraction que nous mesurons sur les spectres, les paramètres a_T et c_T de la structure tétragonale et a_R pour la structure rhomboédrique.

V- Résultats et discussion

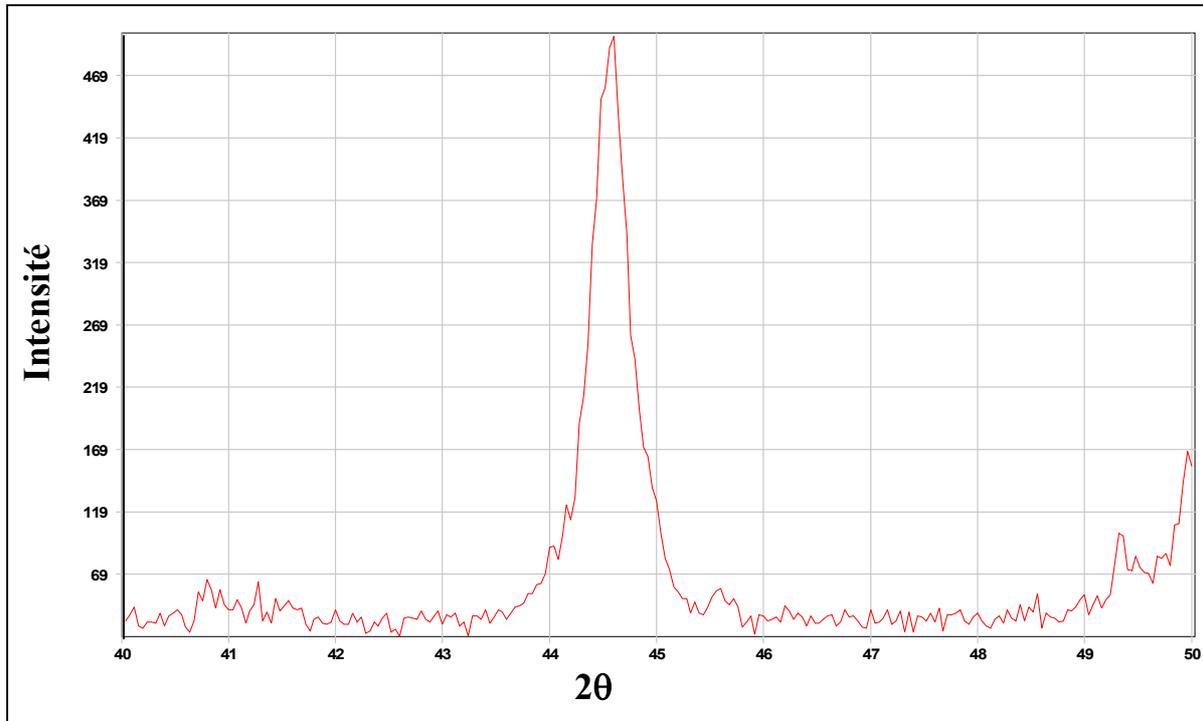
V-1- Etudes cristallographiques

La coexistence de la frontière morphotropique de phase (tétragonale/rhomboédrique) est due d'abord à la variation de la composition du rapport Zr/Ti , ensuite aux variations des compositions microscopiques produites dans les matériaux de structure pérovskite, qui ne peuvent pas fournir une vraie homogénéité dans les solutions solides.

Les résultats des rayons X concernant la délimitation de la zone de coexistence des phases rhomboédrique/tétragonale à la température de frittage 1180°C , sont représentés dans les **Figures (5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 et 13)** et résumés dans le **tableau 2**.



*Figure 5 : Diffractogramme de la poudre (section 1 n°1)
à la température 1180°C*



*Figure 6 : Diffractogramme de la poudre (section 1 n°2)
à la température 1180°C*

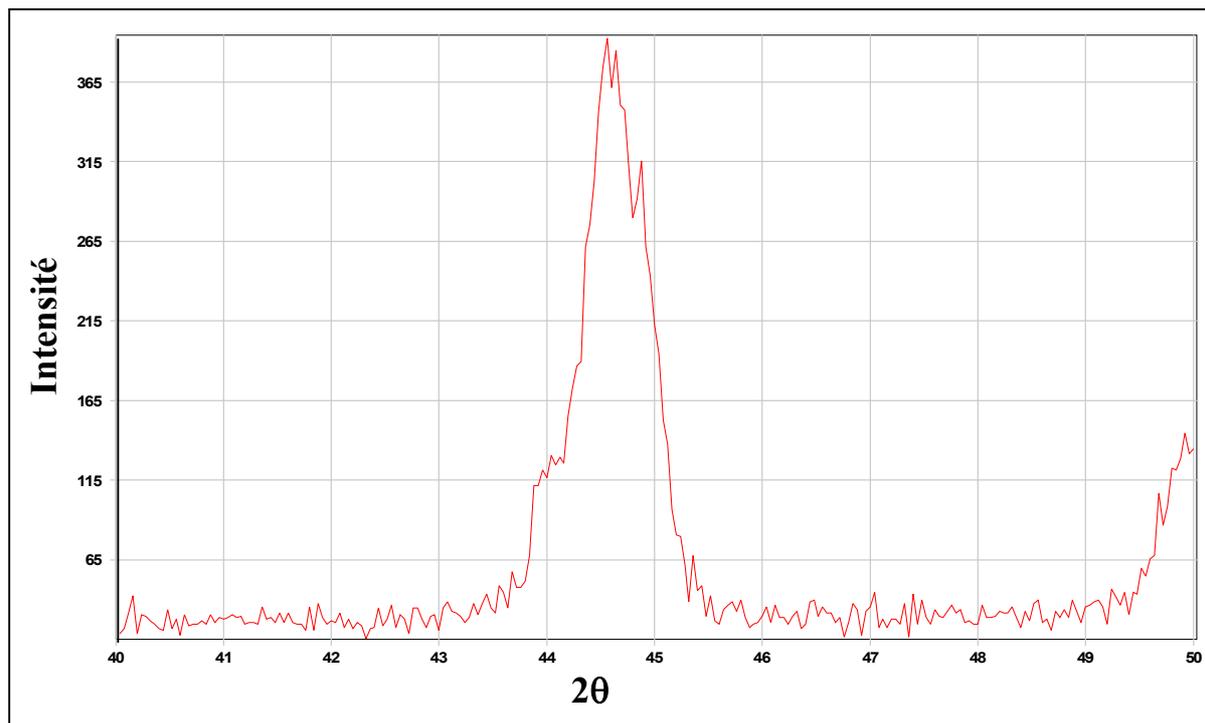


Figure 7 : Diffractogramme de la poudre (section 1 n°3) à la température 1180°C

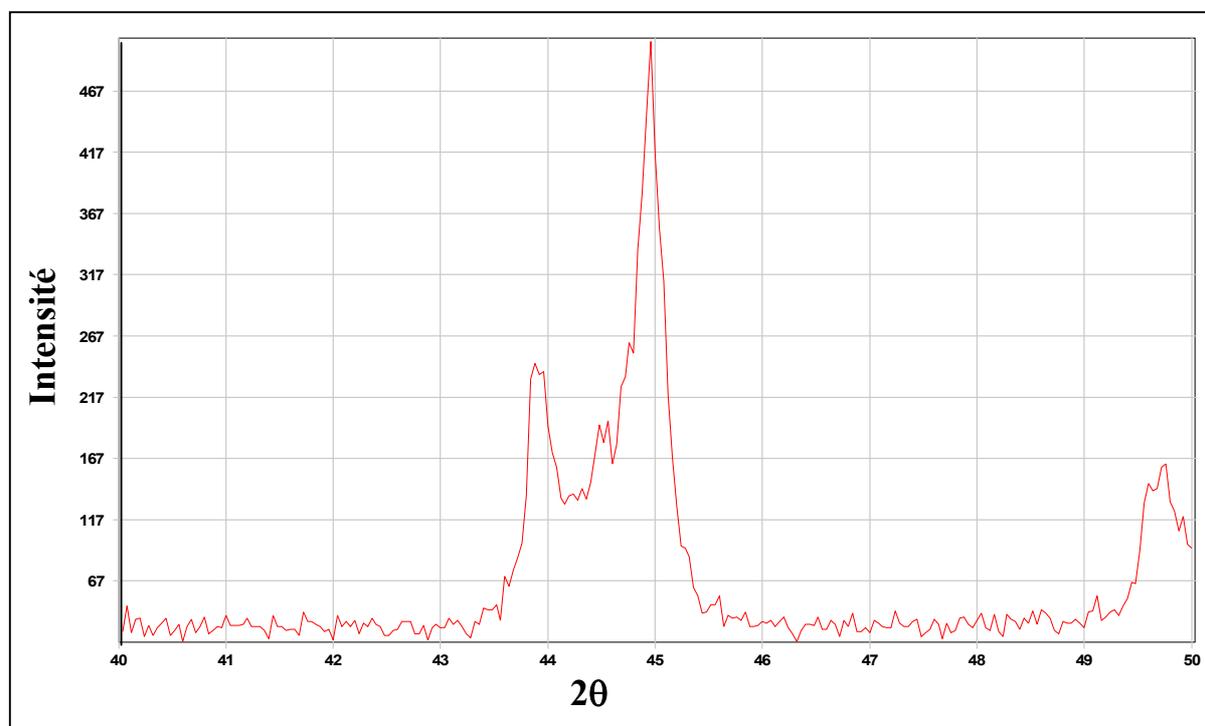


Figure 8 : Diffractogramme de la poudre (section 1 n°4) à la température 1180°C

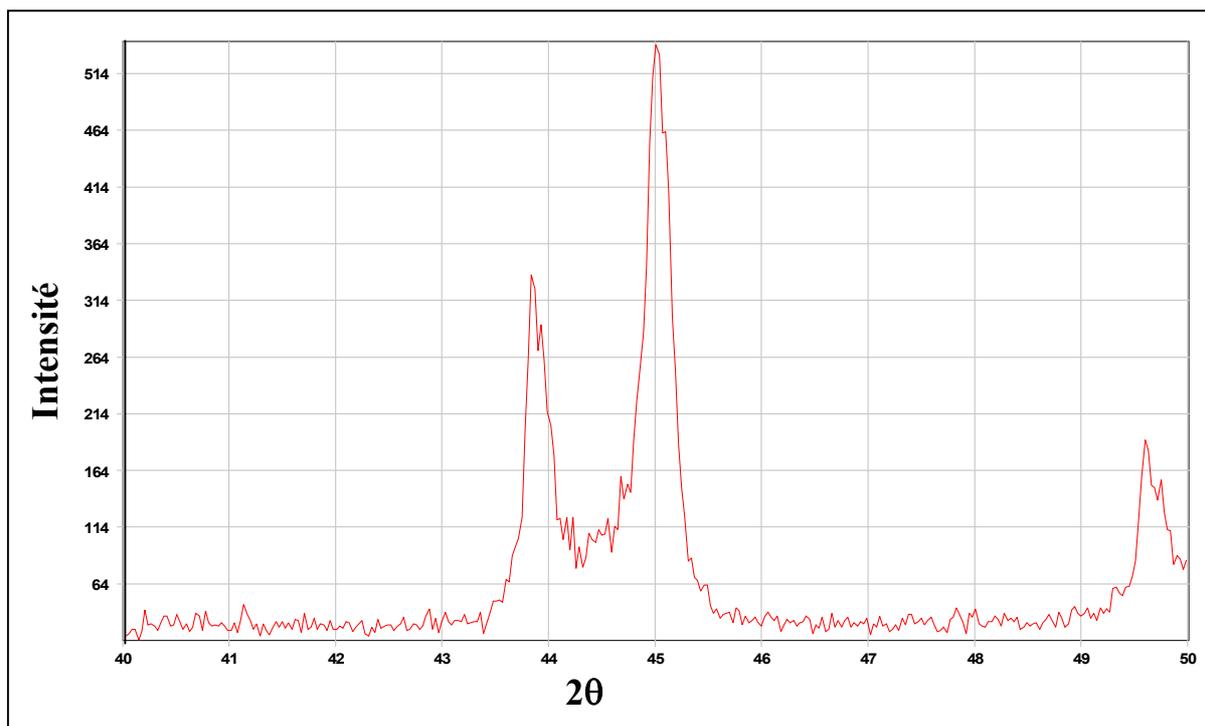


Figure 9 : Diffractogramme de la poudre (section 1 n°5) à la température 1180°C

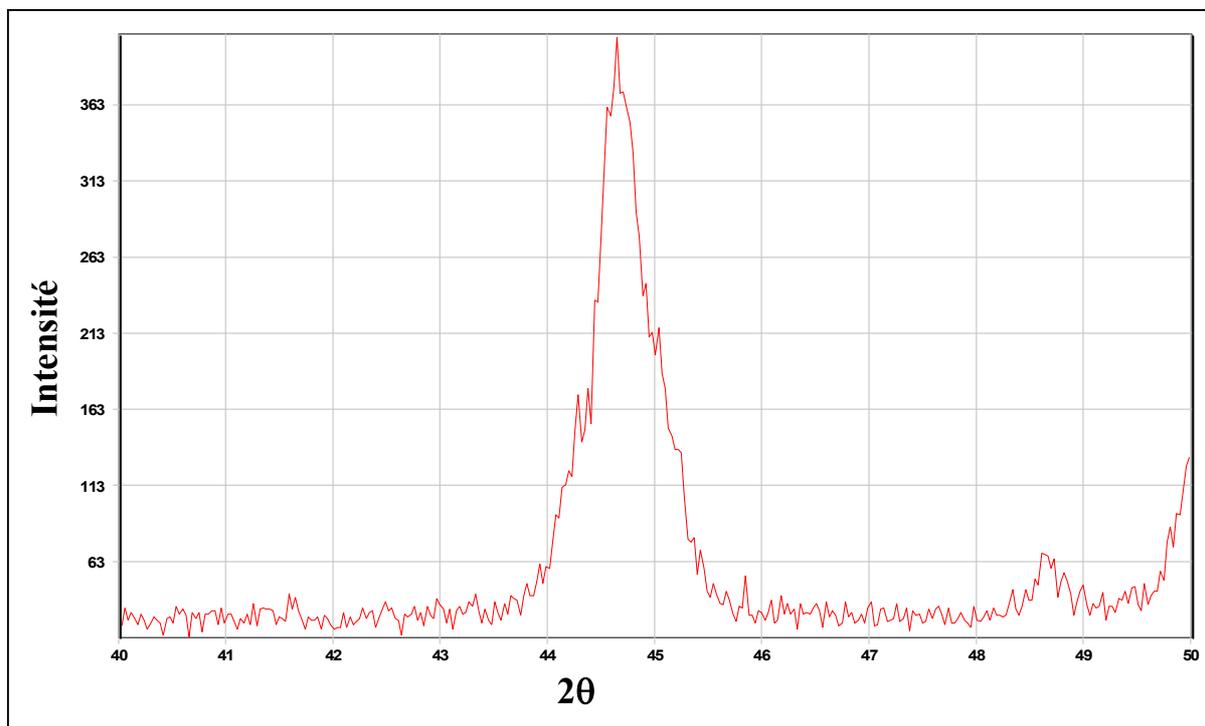
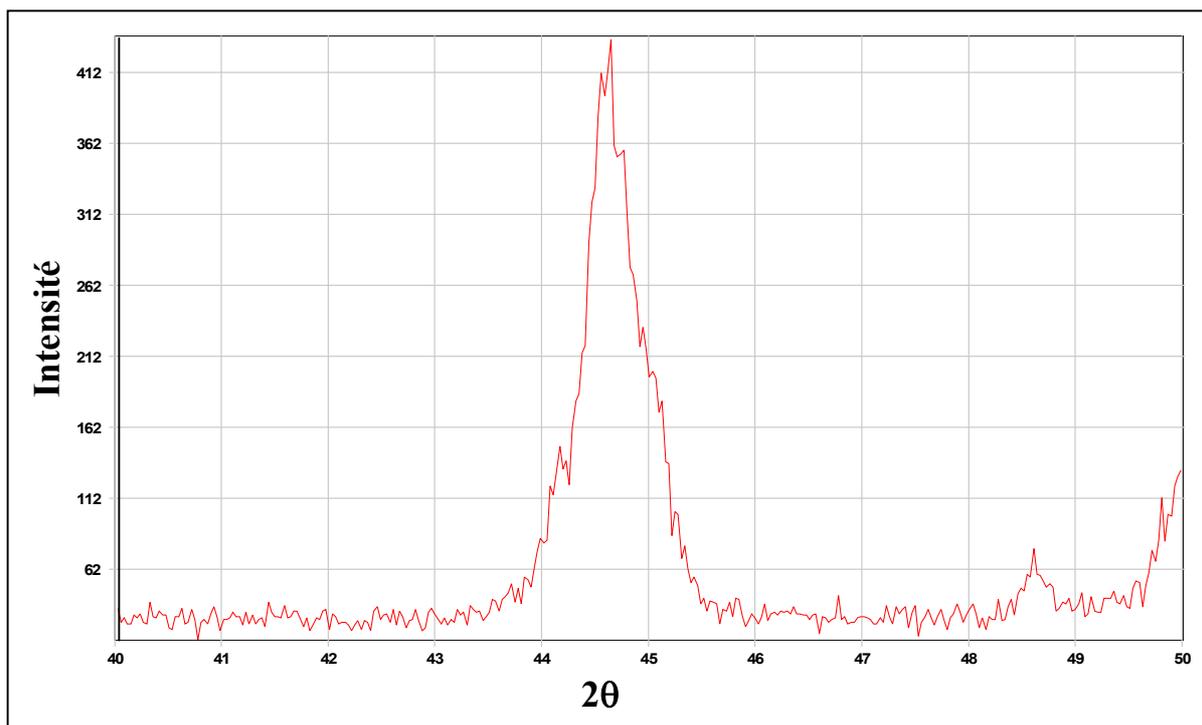
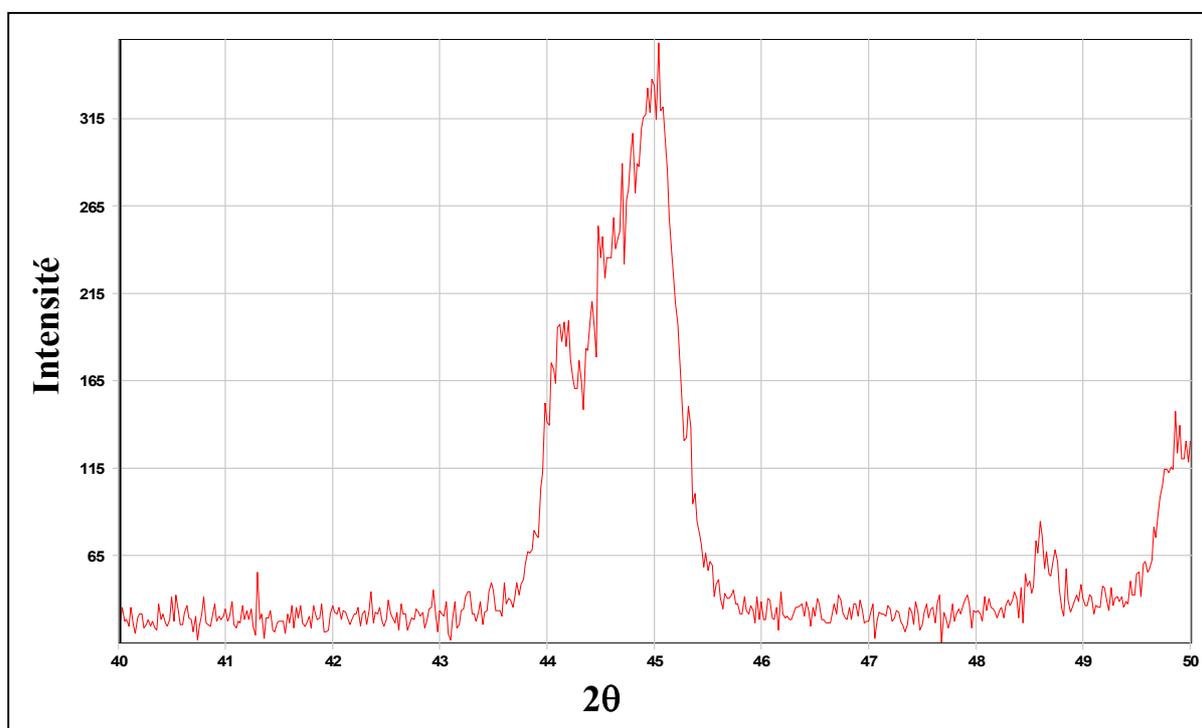


Figure 10 : Diffractogramme de la poudre (section 2 n°1) à la température 1180°C



*Figure 11 : Diffractogramme de la poudre (section 2 n°2)
à la température 1180°C*



*Figure 12 : Diffractogramme de la poudre (section 2 n°5)
à la température 1180°C*

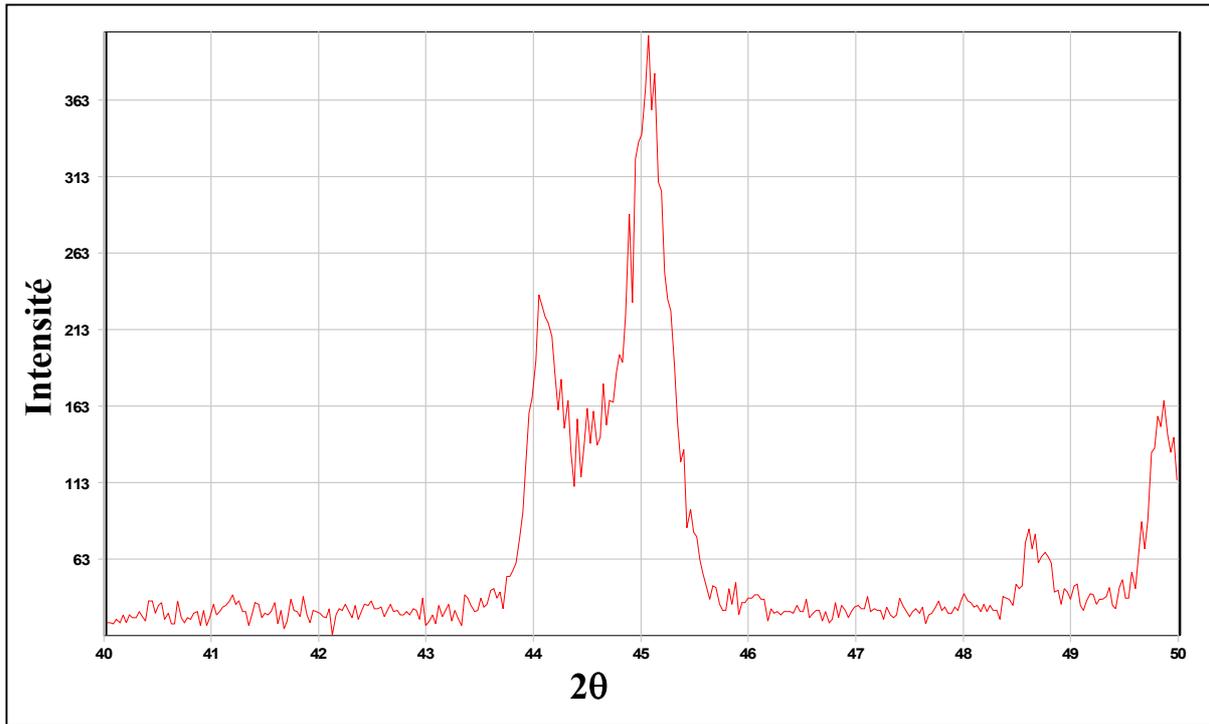


Figure 13 : Diffractogramme de la poudre (section 2 n°6) à la température 1180°C

Tableau 2 : Nature des phases cristallographiques

N° Section	Echantillon N°	1180°C
Section I	1	R
	2	R
	3	T+R
	4	T+R
	5	T
Section II	1	R
	2	T+R
	3	T+R
	4	T+R
	5	T+R
	6	T

Il est connu qu'à haute température la phase T+R est stable et que cette stabilité demeure aux basses températures. Nos analyses ont été limitées à la seule température 1180°C. La transition de la phase rhomboédrique à la phase tétragonale est observée avec l'augmentation de la concentration de PbTiO_3 .

Dans la première section, à la température 1180°C, les deux phases coexistent à une composition proche de la phase morphotropique à $X = 45-50$. Nous allons effectuer la même étude sur la deuxième section, les deux phases coexistent à une composition proche de la phase morphotropique à $X = 41-47$.

Les raies caractéristiques des échantillons frittés à hautes températures (1180°C) deviennent plus étroites et bien résolues. Ceci est expliqué par l'augmentation de la taille des grains pendant le frittage, cette augmentation a engendré une accentuation de la diffusion et l'homogénéisation relative de la composition locale dans le matériau.

La **Figure 14**, montre une représentation isotherme du système ternaire: $XPbZrO_3$ - $YPbTiO_3$ - $ZPb(Al_{1/5},Cu_{1/5},Sb_{3/5})O_3$ à la température 1180°C pour les deux sections.

A partir des limites de la zone de coexistence, les compositions situées à droite sur le diagramme de la figure 14, sont de structure tétragonale. Ceux qui sont à gauche sont de structure rhomboédrique, quelle que soit la température de synthèse.

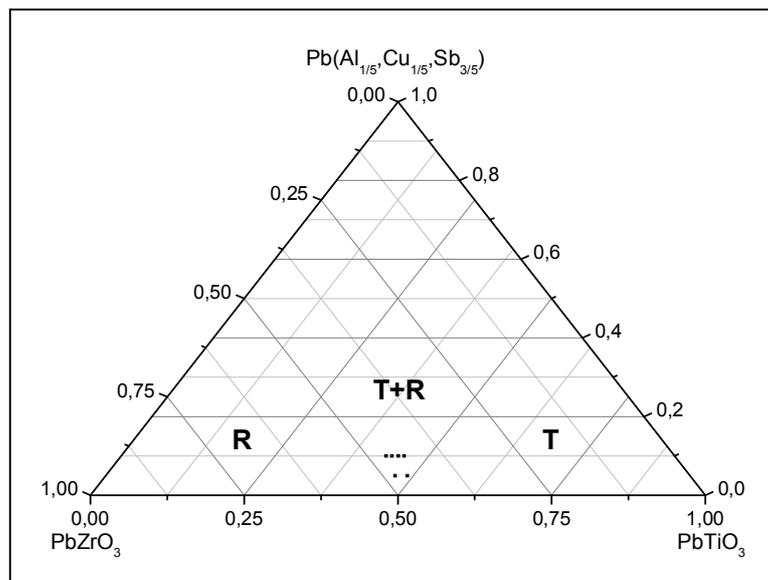


Figure 14 : Diagramme isotherme à 1180°C dans le système ternaire: $XPbZrO_3$ - $YPbTiO_3$ - $ZPb(Al_{1/5},Cu_{1/5},Sb_{1/5})O_3$

V-2- La concentration à l'intérieur de la zone de coexistence des phases

L'analyse par addition géométrique de l'ensemble des trois raies du spectre d'un échantillon de la zone de coexistence, nous permet d'estimer la quantité de chaque phase pour chaque échantillon. Cette analyse ne sera valable que si le pouvoir de diffraction des deux phases est le même. Cette condition est relativement vérifiée dans notre cas, vu que les deux phases dérivent d'une même structure pérovskite.

Les quantités des deux phases ferroélectriques sont liées à la concentration X. la détermination des quantités relatives des deux phases % T et % R est établie à l'aide des pics caractéristiques de ces deux phases I(200)R, I(200)T et I(002)T.

$$\%R = \frac{I(200)R}{I(200)R + I(200)T + I(002)T} \times 100$$

$$\%T = 100 - \%R$$

Les résultats expérimentaux des différentes phases (T et R) calculés à la température 1180°C, sont résumés dans le **tableau 3**.

Tableau 3 : Pourcentage de chaque phase

Section N°	Echantillon N°	X	% R	% T
Section I	1	51	100	0
	2	50	100	0
	3	49	46.85	53.15
	4	47	26.02	73.98
	5	45	0	100
Section II	1	47	100	0
	2	46	44.32	55.68
	3	45	-	-
	4	44	-	-
	5	43	32.40	67.60
	6	41	0	100

Nous remarquons que lorsque la valeur de X diminue, la quantité de la phase rhomboédrique R diminue, alors que la quantité de la phase tétragonale T augmente. La valeur moyenne X' des deux phases tétragonale et rhomboédrique a été déterminée à partir de la règle de LEVIER [5].

$$\frac{W_T}{W_R} = \frac{X_R - X'}{X' - X_T}$$

Avec:

- W_R : quantité de la phase rhomboédrique (% R).
- W_T : quantité de la phase tétragonale (% T).
- X_T, X_R : concentrations limites de la zone morphotropique.
- X' : concentration moyenne à l'intérieur de la zone morphotropique.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant:

N° Section	X	W_T/W_R	X'	X' moyen
Section I	49	1.1345	47.3425	46.8217
	47	2.8432	46.3010	
Section II	46	1.2563	43.6592	43.3016
	43	2.0864	42.9440	

Les résultats obtenus des quantités des deux phases tétragonale et rhomboédrique % T, % R calculés ci-dessus montrent qu'il y a une concentration moyenne où les deux phases coexistent simultanément.

V-3- Etude de la variation des paramètres

V-3-1- L'évolution des paramètres en fonction des compositions

A partir des raies caractéristiques, on peut déterminer les paramètres de maille et le rapport de distorsion c_T/a_T . A $T = 1180^\circ\text{C}$, nous avons varié la concentration de Zr dans la gamme $41 \leq X \leq 47$. Dans cette région les paramètres de maille sont très sensibles à la variation de la composition. L'évolution des paramètres de maille du système ternaire $\text{XPbZrO}_3 - \text{YPbTiO}_3 - \text{ZPb}(\text{Al}_{1/5}, \text{Cu}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$ avec $41 \leq X \leq 47$ et $Z = 10$ en fonction de la composition illustrée par **Figure 15**.

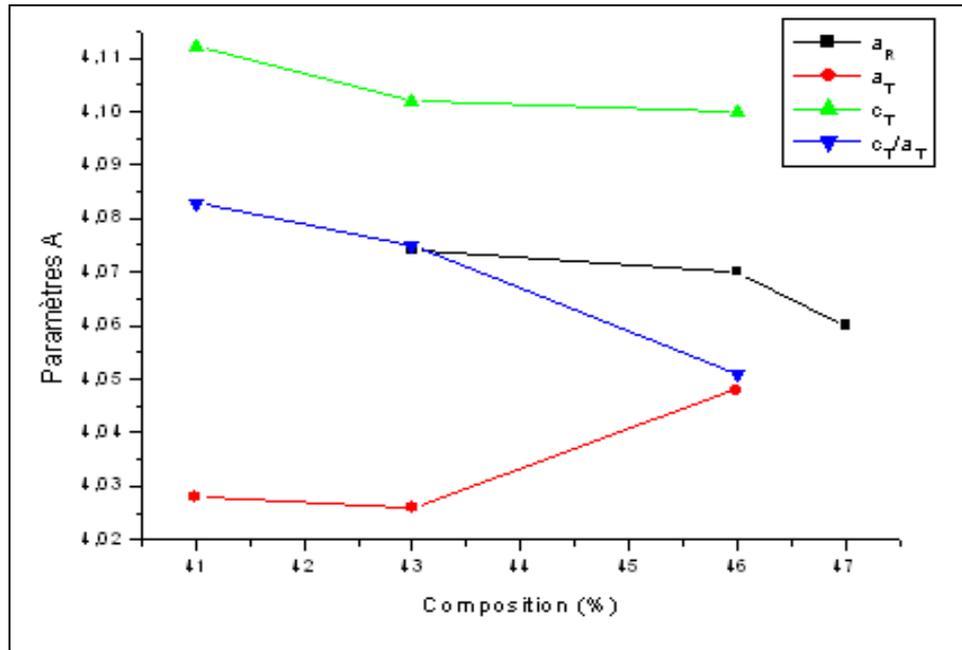


Figure 15 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition

Dans la phase tétragonale, le paramètre a_T augmente et c_T diminue quand la concentration de Ti diminue. La variation des paramètres calculée dans ce matériau peut être reliée à la distorsion de la structure tétragonale pérovskite c_T/a_T qui diminue, lorsque la concentration de Zr croît. Le paramètre a_R diminue avec l'augmentation de concentration de Zr.

V-4- Evolution de la densité en fonction de la température

L'étude de la densité est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage optimale. La qualité du matériau augmente avec l'élévation de la densité et celle-ci augmente à son tour avec l'accroissement de la température de frittage. La température optimale de frittage est déterminée à partir du diagramme de la densité en fonction de la température. La densité maximale correspond au produit de meilleure qualité. La densité des pastilles frittées est déterminée à l'aide d'un pycnomètre. La **Figure 16** montre la variation de la densité de composition $0.47\text{PbZrO}_3 - 0.48\text{PbTiO}_3 - 0.05\text{Pb}(\text{Al}_{1/5}, \text{Cu}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$ en fonction de la température de frittage. Nous constatons qu'il y a une augmentation de la densité jusqu'à 7.825 g/cm^3 à la température 1180°C , donc la température optimale de frittage est à 1180°C . A cette température la densité représente 92.82% de la densité théorique.

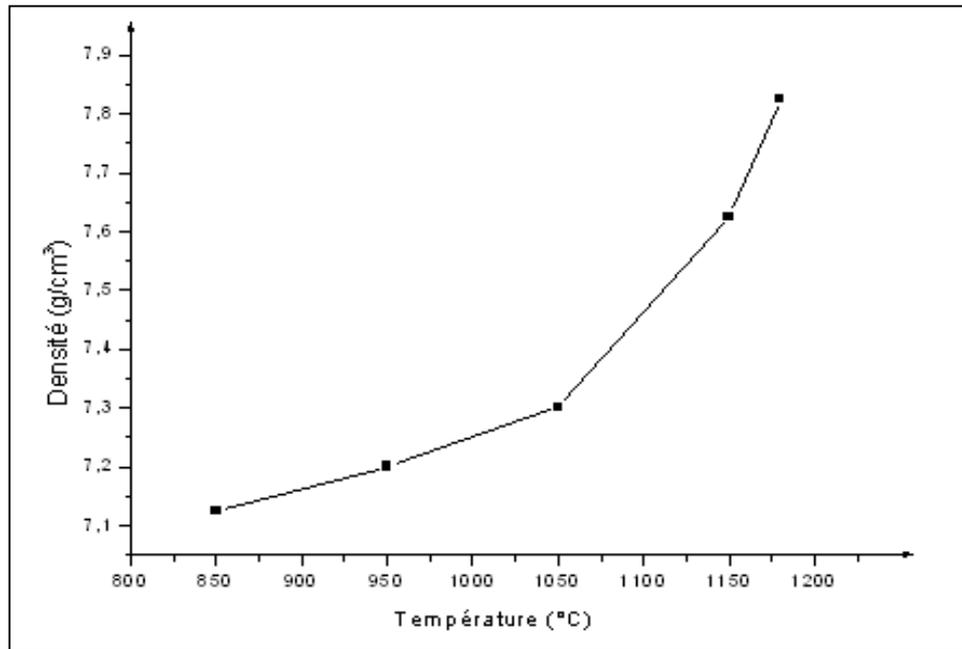


Figure 16 : Evolution de la densité en fonction de la température de frittage

V-5- Evolution de la porosité en fonction de la température

La porosité est donnée par la relation:

$$P = 1 - \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{the}}}$$

- P : la porosité.
- ρ_{exp} : densité expérimentale de la composition.
- ρ_{the} : densité théorique.

Le suivi de la variation de la porosité en fonction de la température de frittage est rapporté sur la courbe de la **Figure 17**. Nous constatons que l'allure de la porosité est l'inverse de l'allure de la densité, elle diminue jusqu'à un minimum qui correspond à la densité maximale.

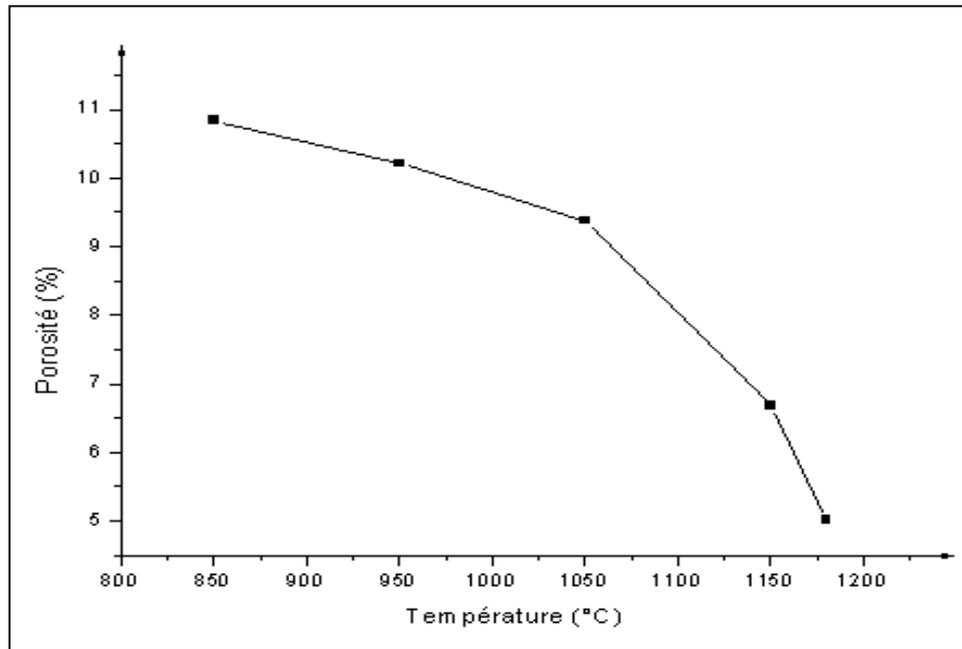


Figure 17 : Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage

VI- Conclusion

Cette partie de notre étude a permis de déterminer la frontière morphotropique de phase, dans le système ternaire de formule $\text{XPbZrO}_3 - \text{YPbTiO}_3 - \text{ZPb}(\text{Al}_{1/5}, \text{Cu}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$ où $X+Y+Z = 100\%$; $41 \leq X \leq 51$, $43 \leq Y \leq 50$, $Z = 5, 10\%$. Les compositions de la solution solide PZT ont été préparées selon les méthodes conventionnelles de synthèse thermique des mélanges d'oxydes.

Les structures cristallographiques des céramiques PZT ont été caractérisées par leurs spectres RX. Il se trouve que la frontière morphotropique (FMP) est une région dont la largeur dépend de la température de frittage. A partir de l'analyse des spectres des rayons X de ces compositions, nous avons montré la coexistence de la phase tétragonale et rhomboédrique par l'observation d'un triplet correspond au raies caractéristiques (200) T, (002) T et (200) R.

L'effet de la température de frittage sur la densité et la porosité a été étudié afin d'optimiser la température de frittage optimale qui correspond à la valeur maximale de la densité et à la porosité minimale, car à cette température (1180°C) le matériau est de bonne qualité. Les paramètres de maille sont aussi influencés par la variation de la composition Zr/Ti.

Bibliographie

- [1] **T. Yamaguchi, S. H. Sho, M. Maomori, H. Kuno.** *Ceramurgia Int.* 2, 1976.
- [2] **A. Boutarfaia, S. E. Bouaoud.** *Ceram. Inter.* 22, 1998.
- [3] **B. Jaffe, R. Cook, H. Jaffe.** Academic press, Landon, New York, 1971.
- [4] **A. I. Kingon, P. J. Terblanche, J. B. Clark.** *Ceramics Inter.* 8, 1982.
- [5] **P. Ari-Gur, L. Benguigui.** *Solid state commun.* 15, 1974.
- [6] **S. A. Mabud.** *J. Appl. Cryst.* 13, 1980.
- [7] **K. Kakegawa, K. Arai, Y. Sasaki, T. Tomizawai.** *J. Am. Ceram. Soc.* 71, 1988.
- [8] **K. Kakegawa, J. Mohri, S. Shirasaki, K. Takahashi.** *J. Am. Ceram. Soc.* 24, 1982.
- [9] **K. Kakegawa, J. Mohri, K. Takahashi, H. Yamamura, S. Shirasaki.** *Solid state commun.* 24, 1977.
- [10] **S. Zahi, R. Bouaziz, N. Abdessalem, A. Boutarfaia.** *Ceram. Inter.* 29, 2003.
- [11] **B. Jaffe, W. R. Cook Jr, M. Jaffe.** *Piezoelectric ceramics.* Academic Press, London, New York, 1971.
- [12] **V. A. Isupov.** *Solid state commun.* 17, 1975.
- [13] **S. K. Mishra, A. P. Singh, D. Pandey.** Thermodynamic nature of phase transitions in $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics near the morphotropic phase boundary. I. structural studies. *Philos. Mag.*, 1997, Vol. 76, n°2.
- [14] **S. K. Mishra, A. P. Singh, D. Pandey.** Thermodynamic nature of phase transitions in $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics near the morphotropic phase boundary. II. Dielectric and piezoelectric studies. *Philos. Mag.*, 1997, Vol. 76, n°2.