

CHAPITRE III

ETUDE DU MECANISME REACTIONNEL

III-1. INTRODUCTION

La céramique type zirconate titanate de plomb a été étudiée largement pendant les décennies dernières [1-2]. Les poudres PZT ont été préparées par processus de la réaction qui utilise des oxydes comme matières initiales.

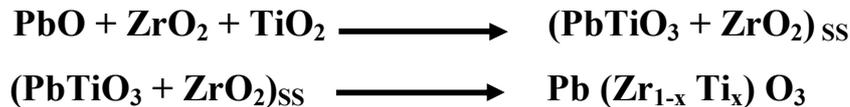
Le titanate de baryum est connu depuis longtemps par son grand constant diélectrique [3]. Plusieurs additifs appropriés sont utilisés en vue d'améliorer et/ou de modifier ses propriétés: Sr pour diminuer la température critique T_C ($<120^\circ\text{C}$), Pb pour l'augmenter [3], Ce et Nb pour augmenter la constante diélectrique et la polarisation spontanée [4]. Plusieurs auteurs ont étudié l'effet de Ca sur la structure et les propriétés diélectrique de BT. *Berlincourt et al* [5] ont montré que l'ajout de Ca provoque une légère modification de la température critique T_C . Ensuite *Z.Q.Zhuang et al* ont trouvé que l'ajout de Ca élargit le pic de curie tout en le déplaçant vers la température ambiante et ce pour une augmentation de la concentration en Ca 0% à 5-6% [5-6].

Dans ce chapitre, le but principal consiste à étudier les séquences réactionnelles de formation de la solution solide PZT de structure perovskite en présence de dopant Ca. Nous présentons la préparation et les différentes étapes de la réaction de formation de la solution solide. Puis nous détaillerons les différentes techniques d'analyse appliquées à ce composé, nous commencerons d'abord par la diffraction des rayons x, en suite l'analyse thermique différentielle (ATD), analyse thermogravimétrique (ATG) et finalement analyse calorimétrique différentielle (DSC). Ces études nous aide à d'accumuler le maximum d'information sur ces matériaux.

III-2. TRAVAUX ANTERIEURS

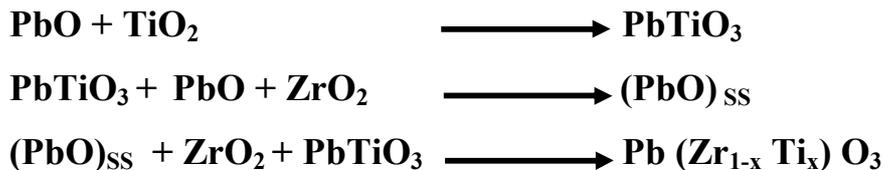
Les mécanismes de formation de la solution solide $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ont fait l'objet d'un nombre important de travaux:

- ❖ Mori et al [7] ont proposé un mécanisme en deux étapes:

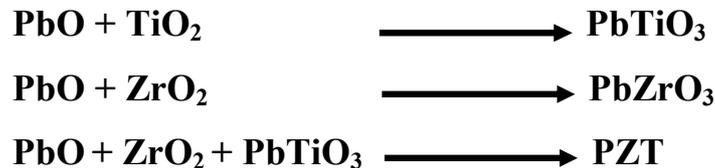


- ❖ Matsuo et Sasaki [8] ont reporté la formation de PbTiO_3 a suivi par la réaction avec ZrO_2 pour former un solution solide intermédiaire PZT, qui s'homogénéise avec l'augmentation de la température pour former la solution solide PZT.

- ❖ Speri [9] à proposé un processus en trois étapes:

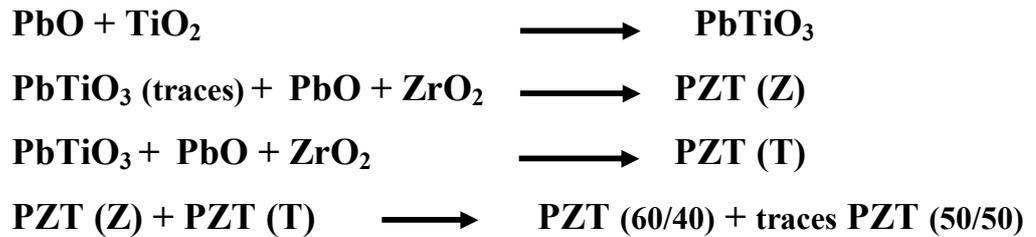


- ❖ Venkatarmany et Biggers [10] ont proposés un processus en trois étapes:



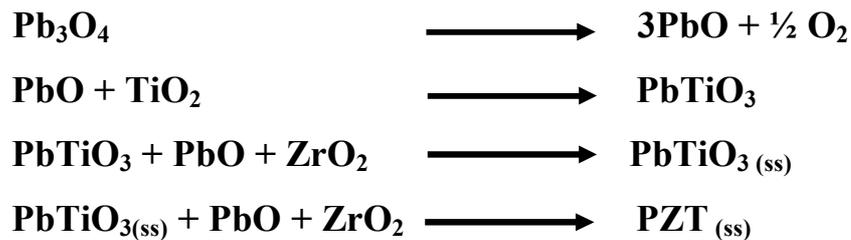
- ❖ Hankey et Biggers [11] ont présenté les même séquences mais avec des températures différentes dans chaque étape. Ils ont aussi montré que la température nécessaire pour la formation de la PZT dépend fortement du rapport de concentration Zr/Ti dans le mélange initial.

- ❖ Hirmath et al [12] ont utilisé un mélange initial de composition $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.6}, \text{Ti}_{0.4})\text{O}_3$. Ils ont montré que la seule formation de PbTiO_3 comme produit intermédiaire aux températures n'excèdent pas 600°C , et la formation ultérieure de la solution solide de PZT (Z) et PZT (T). Les différentes étapes comme suit:

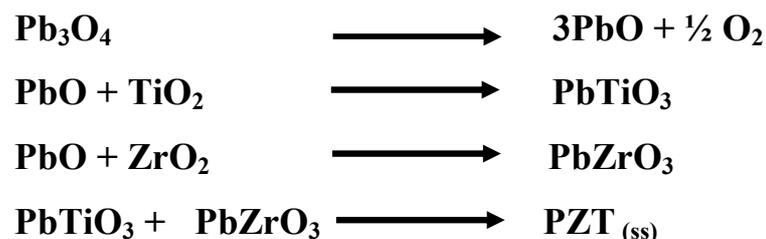


Homogénéisation

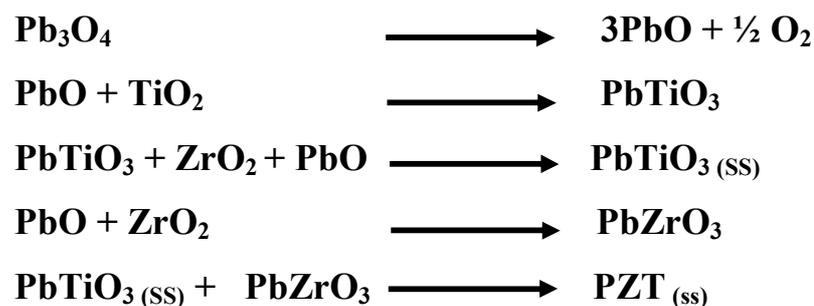
- ❖ Récemment Chandratreya et al [13] ont présenté les mécanismes de la réaction de la formation de la solution solide de PZT. Ils ont noté que la formation de PbTiO_3 a lieu entre $450\text{-}600^\circ\text{C}$ et la formation PZT au dessus 700°C . La formation PbZrO_3 n'a pas été détectée.
- ❖ Boutarfaia, Boudaren et Benhamideche [14-15-16] ont préparé une série des céramiques PZT avec les différents dopants et ont montré que le schéma réactionnel d'une manière générale est le suivant:



- ❖ Makhloufi [17] a trouvé une autre forme de mécanisme:



- ❖ Enfin Zahi [18] a proposé un processus à cinq étapes:



III-3. PREPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Deux échantillons de la solution solide : $\text{Pb}_x \text{Ca}_{1-x} (\text{Zr}_{0.3}, \text{Ti}_{0.7}) \text{O}_3$ avec $x = 0.9$ et 0.8 ont été préparé à partir d'un mélange d'oxyde dont les taux de puretés sont indiqués dans le tableau 1.

Tableau 1:
Les taux de la pureté des oxydes de base.

Pb_3O_4	TiO_2	ZrO_2	CaO
98 %	99.9 %	98 %	99 %

Les produits de départ sont soigneusement homogénéisés pendant trois heures en milieu acétonique dans un bécher par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique. Puis séchées dans une étuve à température 120°C pendant deux heures. La poudre est broyée dans un mortier en verre pour obtenir une granulométrie la plus fine possible. Après cela, nos mélanges sont compactés dans un moule sous forme de pastille à l'aide d'une presse manuelle. Les pastilles obtenues sont séchées de nouveau à une température de l'ordre 50°C pendant 30 minutes.

Ces échantillons sont traités à l'air libre à des températures allant de : 300°C à 1150°C et par pas de 50°C , dans un four programmable de marque "**Nabertherm 60 L programmable**" qui permet d'atteindre 1200°C . La vitesse de chauffage utilisé $4^\circ\text{C}/\text{min}$ et le temps de maintien est de deux heures, le refroidissement des matériaux se fait lentement. L'organigramme de la figure 1 rassemble les différentes étapes de la préparation des céramiques PZT. Tous les composés obtenus ont été caractérisé par les diagrammes de diffraction des rayons X obtenu à l'aide d'un diffractomètre **D500**.

Remarque : A partir de température supérieur à 800°C en utilise un creuset en corindon surmonté d'un couvercle en corindon, et la calcination ou frittage se fait sous atmosphère de PbO .

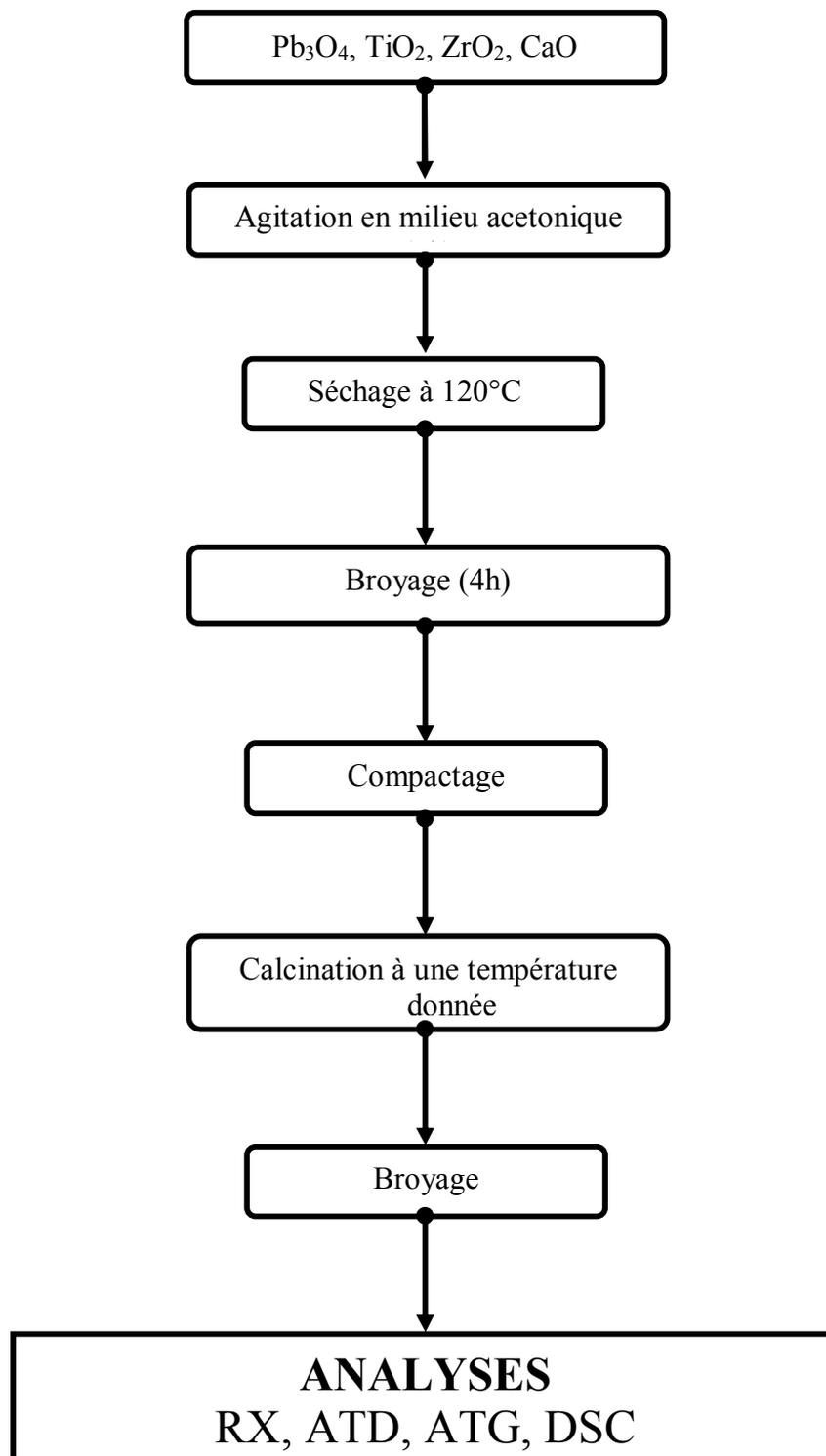


Figure 1:
Organigramme de la préparation des céramiques.

III-4. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Afin de suivre de façon précise l'évolution de nos mélanges dont la composition est $\text{Pb}_{0.9} \text{Ca}_{0.1} (\text{Zr}_{0.3}, \text{Ti}_{0.7}) \text{O}_3$ en fonction de la température, nous avons procédé à une étude qualitative par diffraction des rayons X des oxydes de base utilisées Pb_3O_4 , TiO_2 , ZrO_2 et CaO . Les raies des spectres correspondants sont identiques à celles relevées sur les fiches A.S.T.M N°89-1947, 65-1156, 83-0809, 28-0775, et confirment les oxydes Pb_3O_4 , TiO_2 , ZrO_2 et CaO respectivement (figures : 2-3-4-5).

L'examen des intensités des raies caractéristiques de Pb_3O_4 et TiO_2 dans le diagramme d'un échantillon non fritté et celles des échantillons frittés aux températures de 350°C et 450°C (figures : 6 et 7) montre une variation des quantités relatives de ces oxydes. Le tableau 2 montre la diminution progressive des intensités des pics caractéristiques de Pb_3O_4 entre la température 350°C et 650°C.

Tableau 2:
Les variations de l'intensité des oxydes Pb_3O_4 et TiO_2
en fonction de la température.

	350°C	450°C	500°C	550°C	650°C
Pb_3O_4 (Intensité en %)	90	80	70	30	-
TiO_2 (Intensité en %)	50	30	10	-	-

Il faut signaler que les raies caractéristiques de Pb_3O_4 ne sont plus observées dans Les diagrammes des échantillons frittés à partir de 650°C. Ceci est dû à la décomposition de Pb_3O_4 en PbO , avec un dégagement de la chaleur :



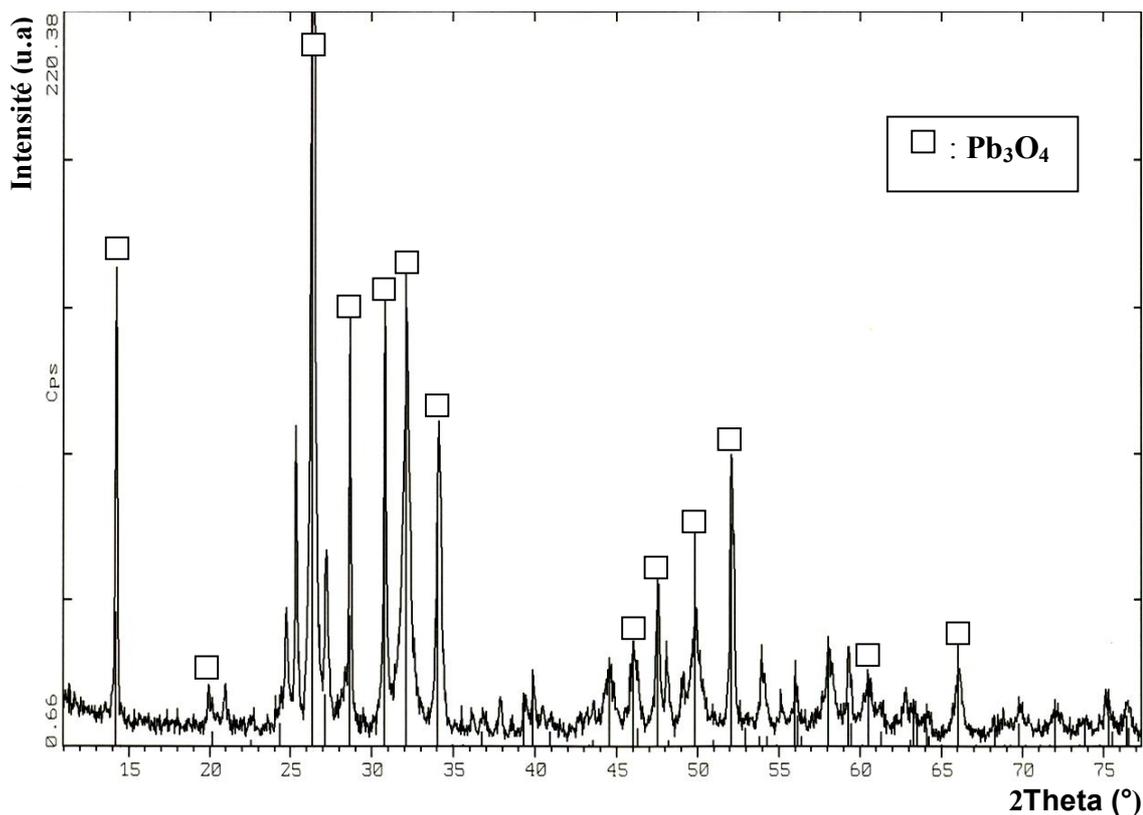


Figure 2: Diagramme de diffraction par la poudre de Pb_3O_4 .
ASTM N° 89-1947

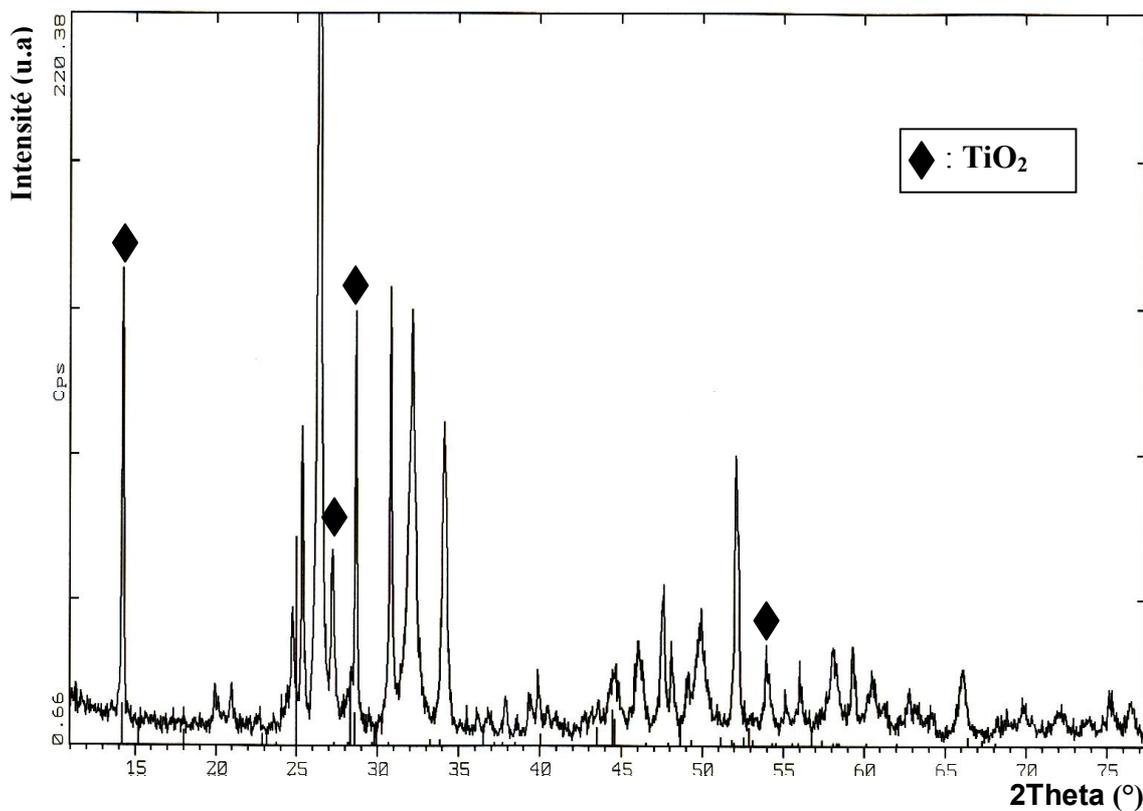


Figure 3: Diagramme de diffraction par la poudre de TiO_2 .
ASTM N° 65-1156

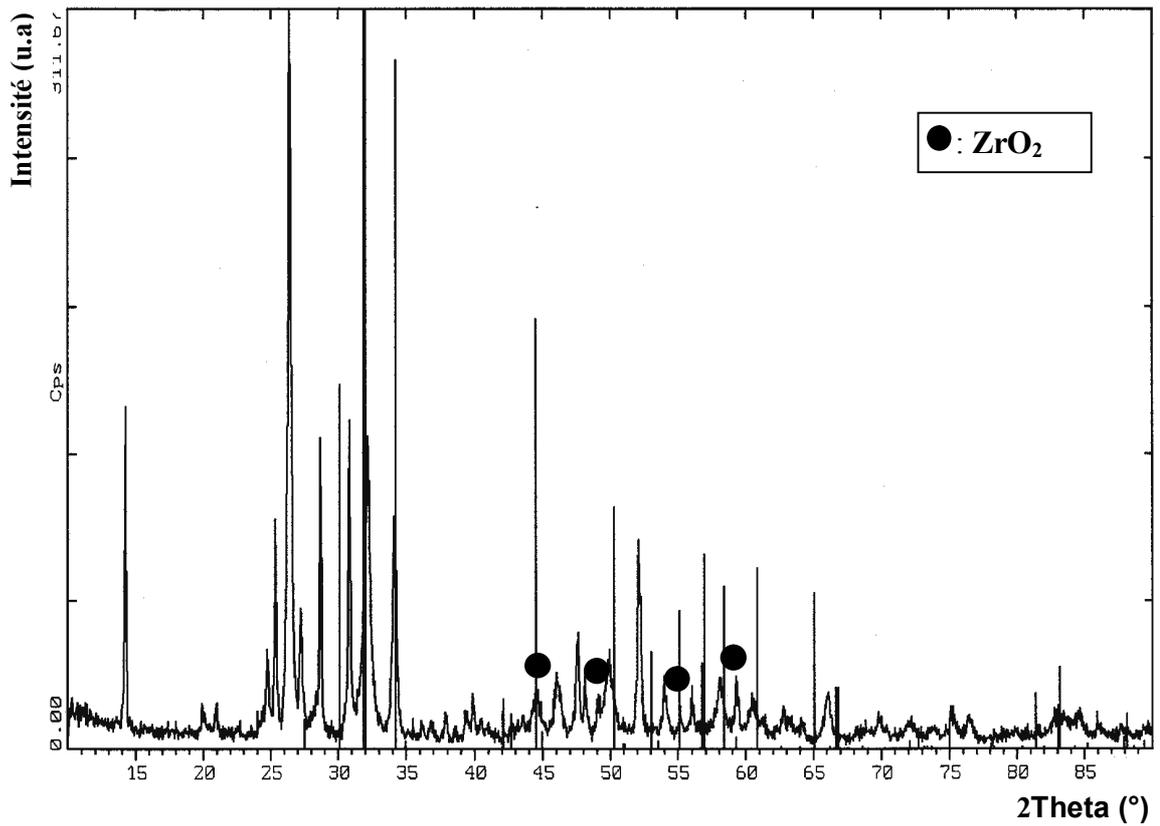


Figure 4: Diagramme de diffraction par la poudre de ZrO₂.
ASTM N° 83-0809

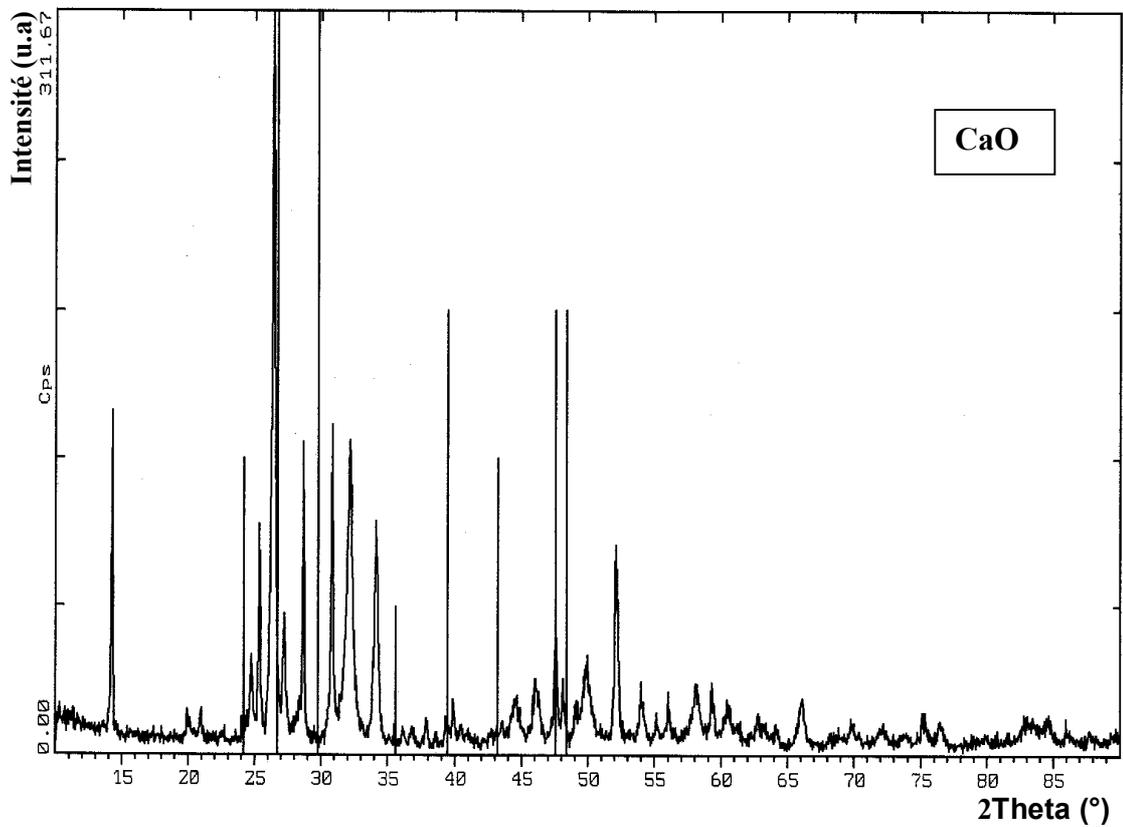


Figure 5: Diagramme de diffraction par la poudre de CaO.
ASTM N ° 28-0775

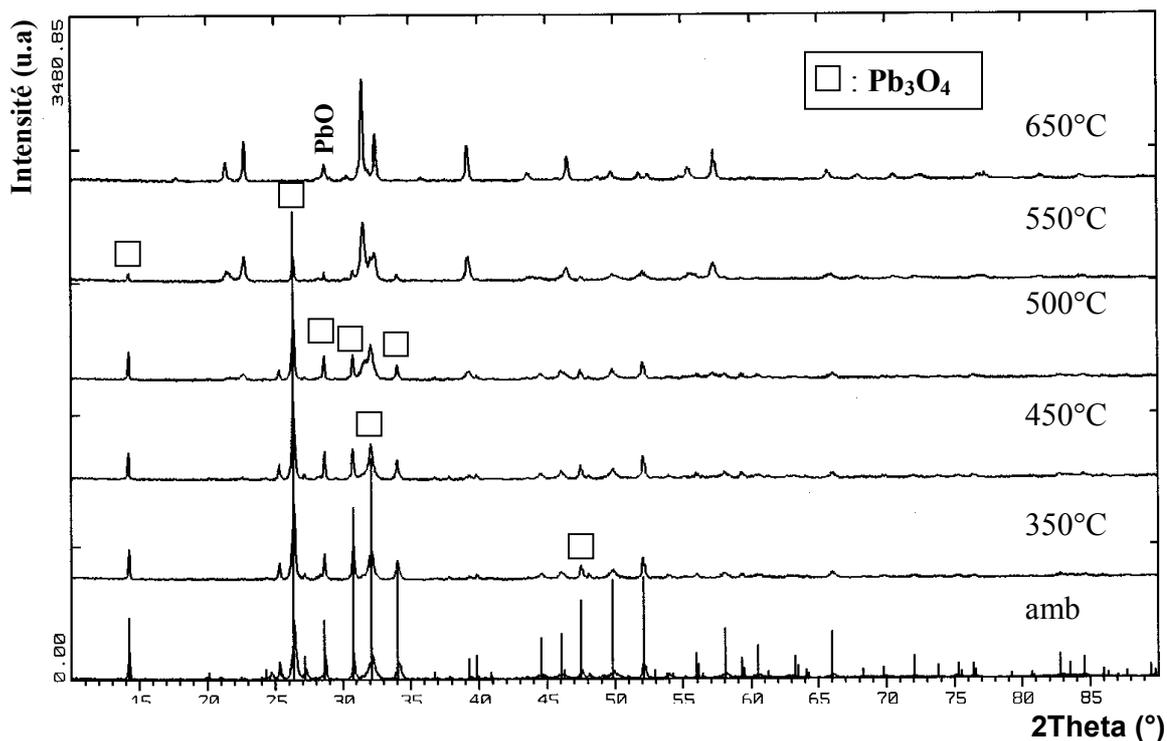


Figure 6: Diagramme de diffraction par la poudre du composé $\text{Pb}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{Zr}_{0.3}, \text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ montre la Variation de l'intensité de l'oxyde Pb_3O_4 en fonction de la température.

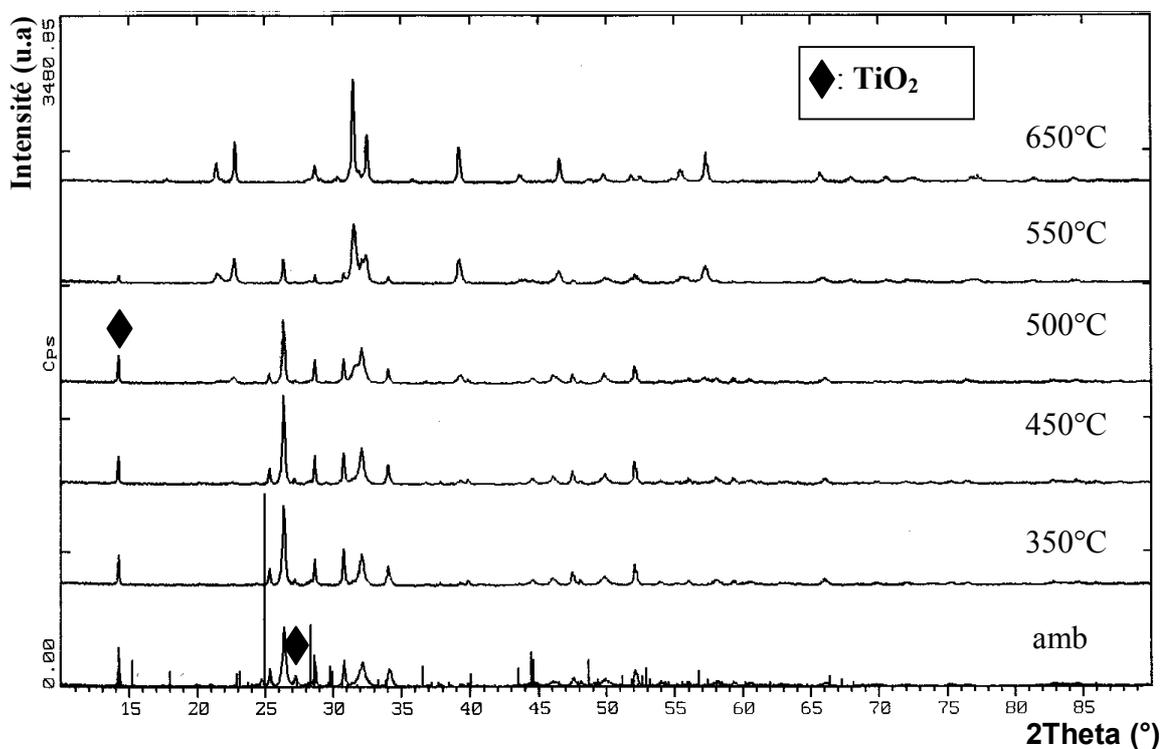


Figure 7: Diagramme de diffraction par la poudre du composé $\text{Pb}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{Zr}_{0.3}, \text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ montre la Variation de l'intensité de l'oxyde TiO_2 en fonction de la température.

Par analogie avec d'autres travaux [7-18], il apparaît que la première réaction doit être entre l'oxyde de plomb et l'oxyde de titane. En effet, nous avons observé sur le diagramme de poudre l'apparition des raies caractéristiques de titanate de plomb PbTiO_3 à partir de 500°C (figure : 8). A cette température le PbO naissant réagit avec TiO_2 présent dans le mélange pour former le titanate de plomb PbTiO_3 selon la réaction suivante :

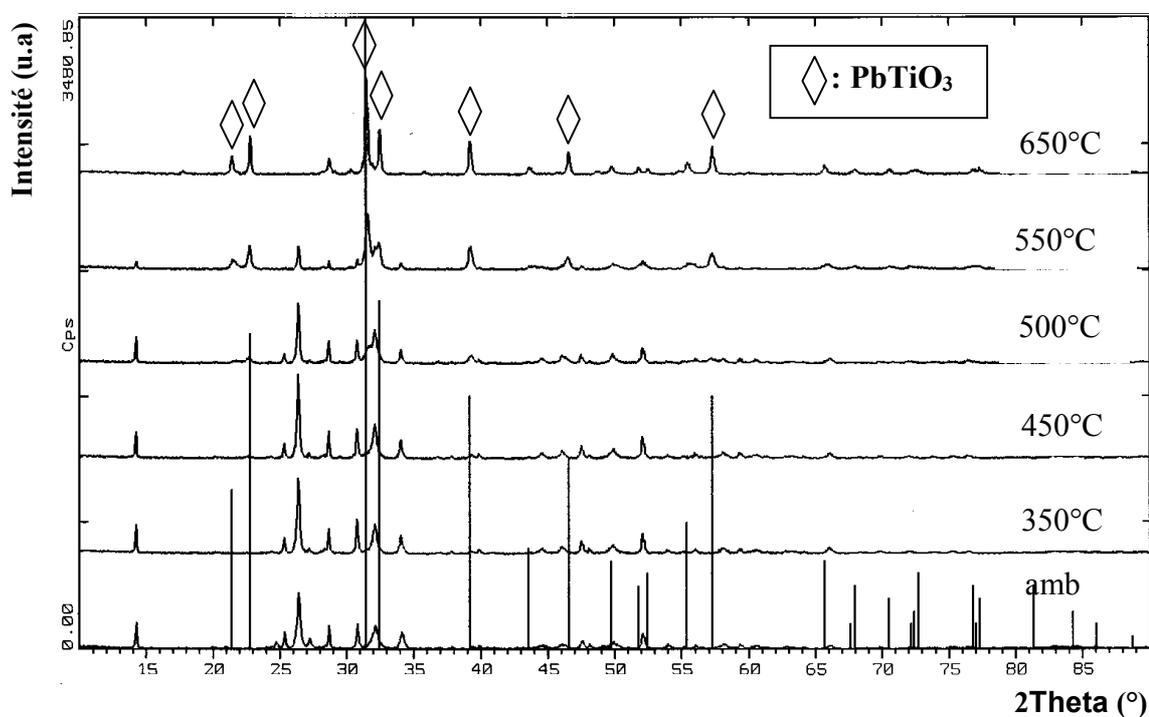


Figure 8: Variation des raies caractéristiques de PbTiO_3 en fonction de la températures.

Ces résultats sont confirmés par l'étude de la courbe d'analyse thermique différentielle ATD et analyse thermogravimétrique ATG (figure 9). La première perte de masse est située entre 200°C et 400°C . Cette perte caractérisée par le pic endothermique à 280°C correspondant à la décomposition de Pb_3O_4 (ATD) selon la réaction (1). La seconde perte localisée entre 500°C et 650°C correspond à la décomposition complète de Pb_3O_4 .

Pour la formation de PbTiO_3 on observe sur le spectre ATD le début de formation est à température 450°C jusqu'à la formation complète à 630°C (pic exothermique), réaction 2. A partir d'analyse calorimétrique différentielle DSC (figures : 10-11) il y'a trois pics endothermique à une vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{min}$: 276°C , 348°C et 430°C confirme la décomposition de Pb_3O_4 mais à une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ on constate un pic exothermique à 470°C qui concerne le PbTiO_3 .

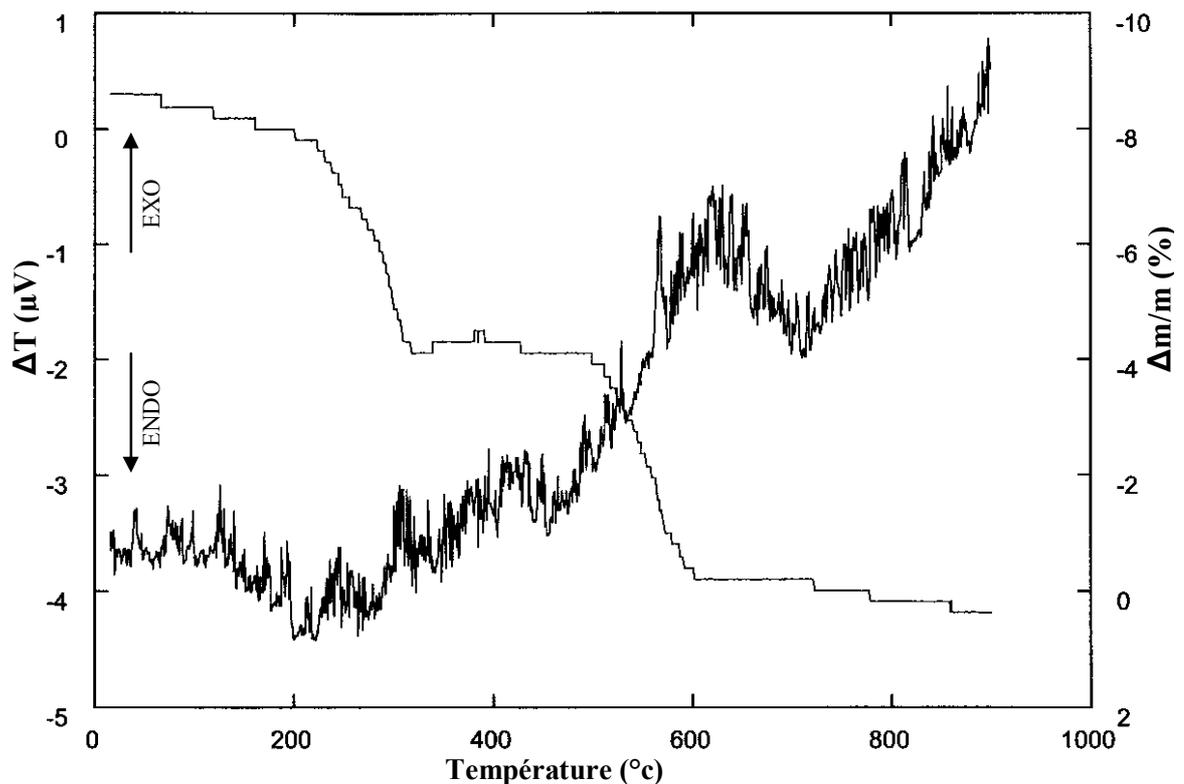


Figure 9: Courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) et de thermogravimétrie (ATG) du composé $\text{Pb}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{Zr}_{0.3}, \text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$.

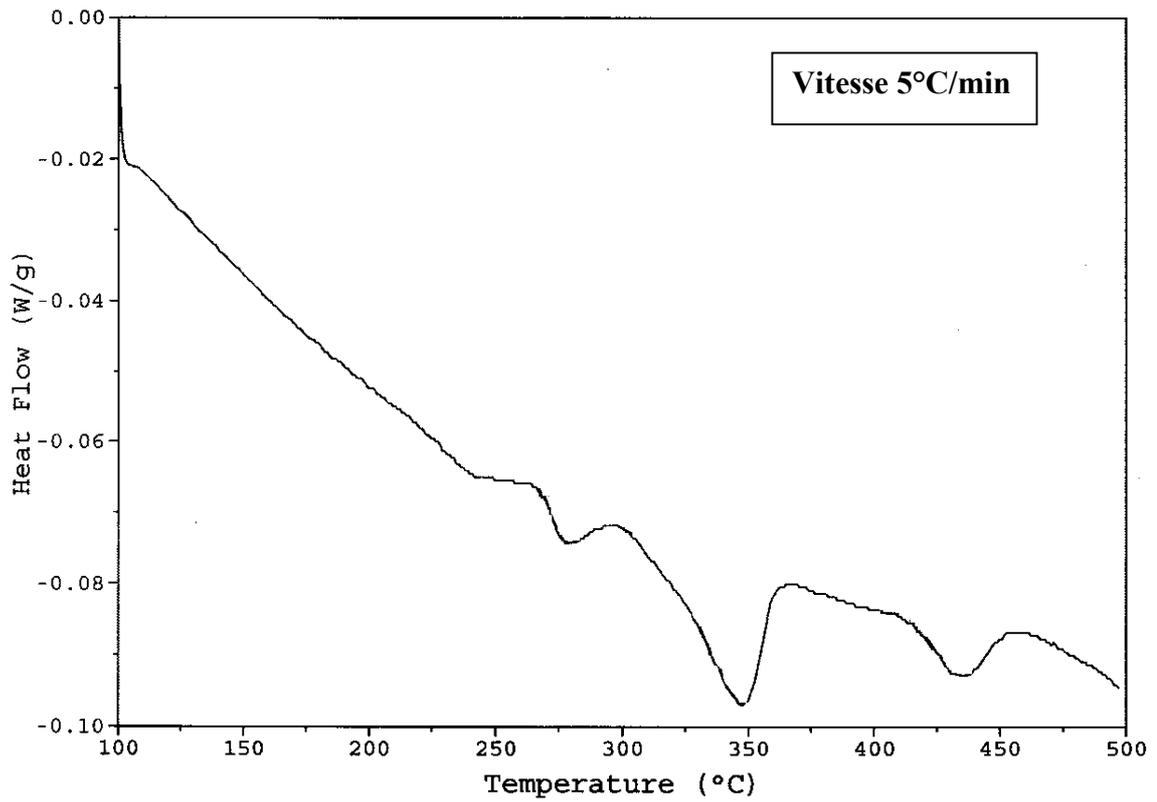


Figure 10: Courbe d'analyse calorimétrique différentielle (DSC) du composé $\text{Pb}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ (vitesse 5°C/min).

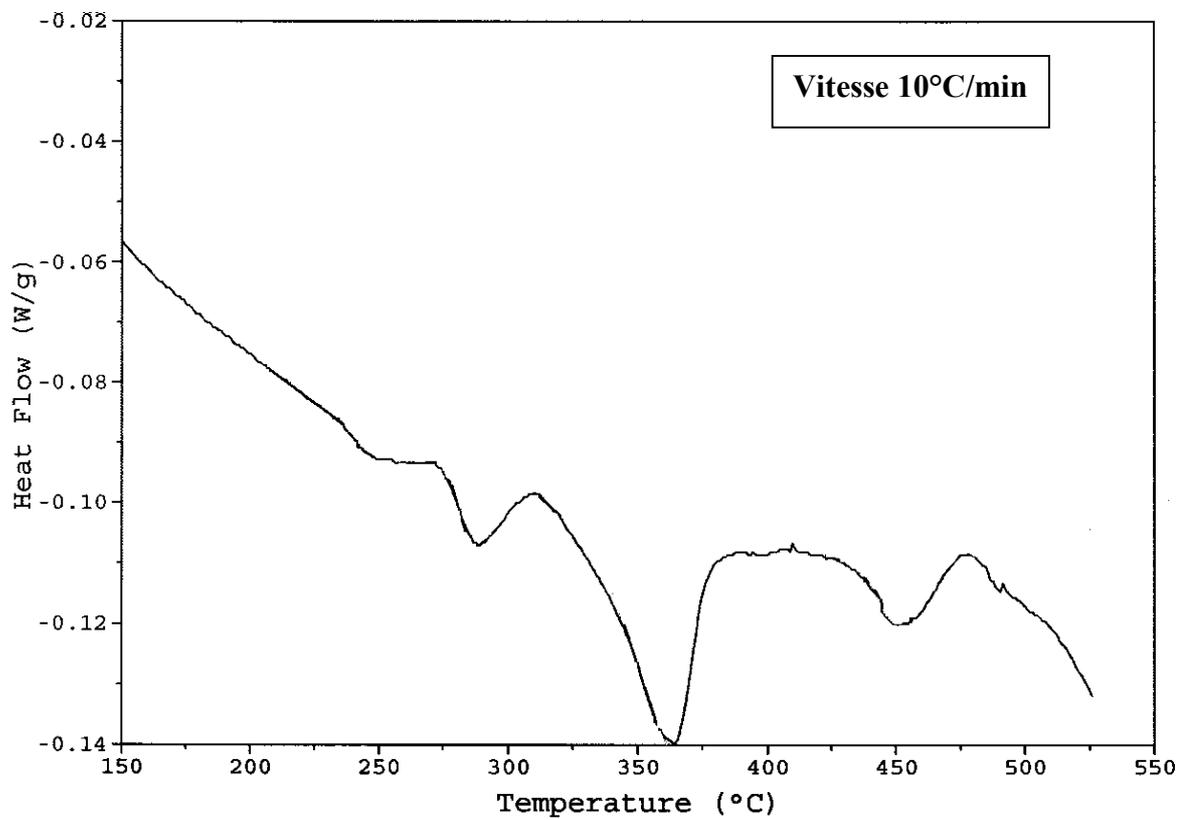


Figure 11: Courbe d'analyse calorimétrique différentielle (DSC) du composé $\text{Pb}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ (vitesse 10°C/min).

La figure -12 montre la présence des raies caractéristiques de PbZrO_3 à 650°C , selon la réaction (3), mais de faible quantité:



Aucune raie relative de PbZrO_3 n'est observée sur les diagrammes de poudre calcines supérieur à 750°C . L'absence de cette raie peut être attribuée à la composition de base qui est riche en titane.

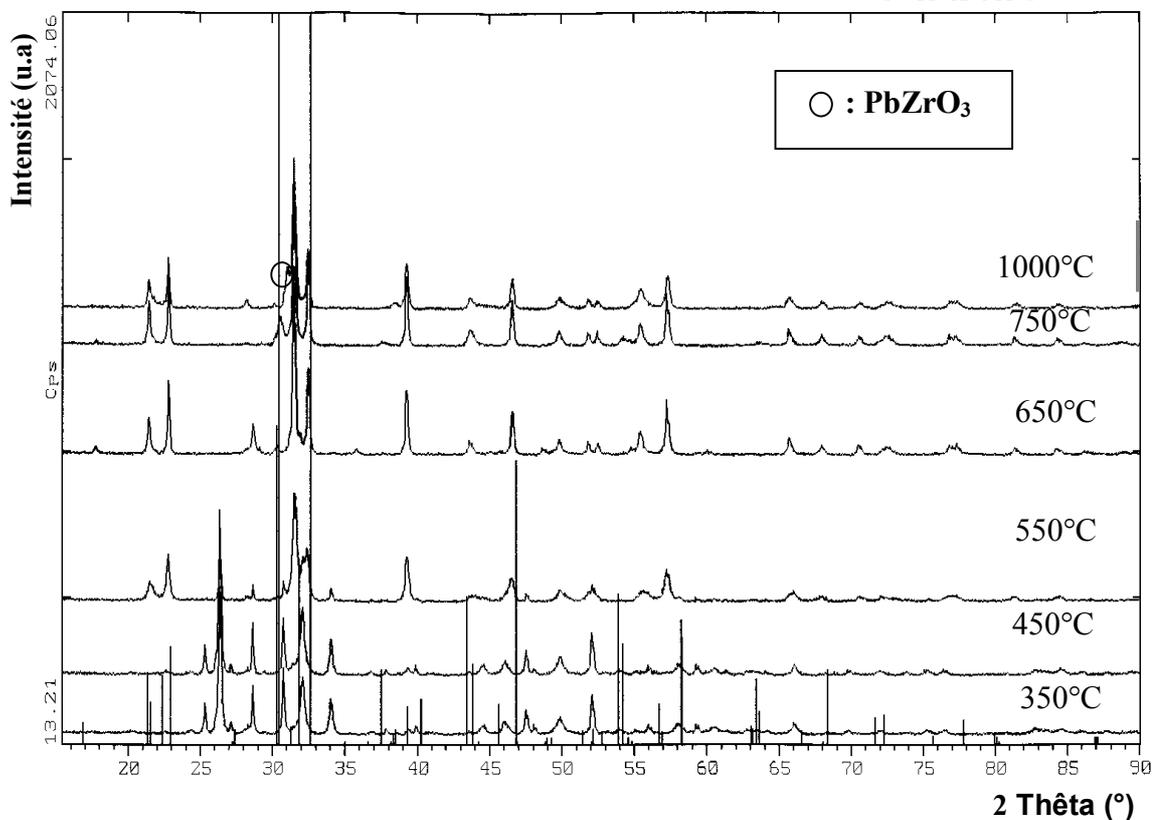


Figure 12: Raies caractéristique de PbZrO_3 en fonction de la températures.

Entre $600\text{-}650^\circ\text{C}$, la formation de la solution solide de titanate de plomb PbTiO_3 (ss) peut être expliquée par la variation des paramètres, c_T et a_T de la structure tétragonale de PbTiO_3 en fonction de la température de calcination (tableau3) d'une part et par la stabilité des quantités de PbO et ZrO_2 d'autre part.

Tableau 3:
La variation des paramètres de maille de PbTiO₃ en fonction de la température de calcination.

T (°C)	500	550	650
a _T (Å)	3.997	3.982	3.969
c _T (Å)	4.177	4.194	4.226
c _T /a _T	1.045	1.053	1.064

Ceci nous amené a penser qu'une faibles quantité de PbO et ZrO₂ diffusent dans le titanate de plomb pour donner une solution solide de PbTiO₃ (ss) selon la réaction 4:



La formation de zirconate de plomb et celle de la solution solide de titanate de plomb conduit à la formation de la PZT (figure : 13). Ceci est confirmé par l'analyse thermique différentielle située à 700°C – 900°C. La dernière étape de la réaction de la formation de PZT est la suivante:



La formation de la solution solide zirconate titanate de plomb (PZT) à basse température peut s'expliquer par la présence du dopant (CaO).

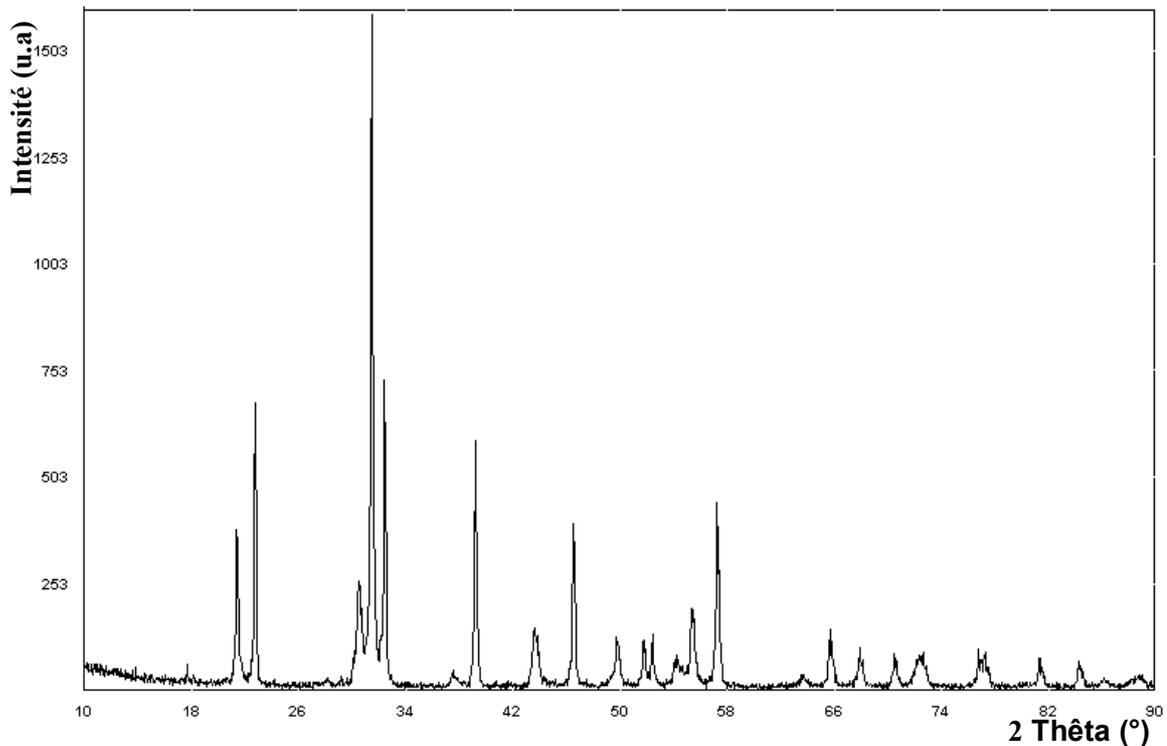


Figure 13: Diagramme de diffraction par la poudre de la solution solide Pb_{0.9}Ca_{0.1}(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃ calcinée à 750°C.

Au delà de 850°C on observe la formation de la solution solide PZT riche en PbTiO₃ (figure : 14). Ceci explique par la teneur de TiO₂ (70%) dans la composition de notre composé. Il faut noter que l'homogénéisation de la solution solide PZT-Ca est liée à la température de frittage. En effet l'échantillon fritté à 1000°C est plus homogène et stable que celui calciné à 750°C.

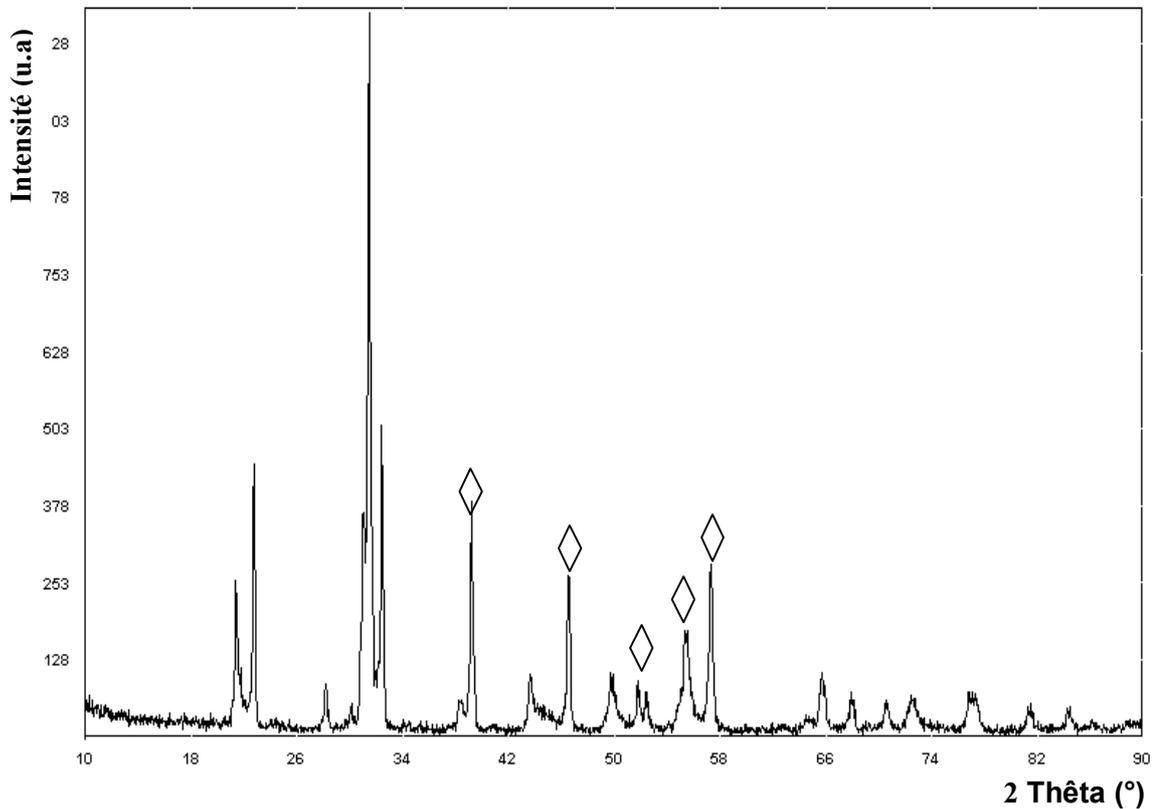
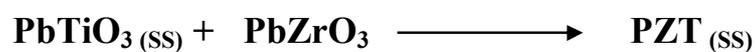
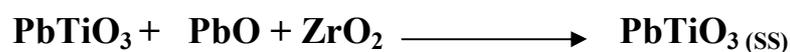
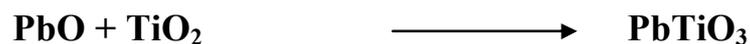
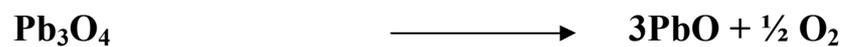


Figure 14: Diagramme de diffraction par la poudre du composé Pb_{0,9}Ca_{0,1}(Zr_{0,3},Ti_{0,7})O₃ calcinée à 1000°C.

Les séquences réactionnelles du mécanisme de formation de la solution solide **PZT-Ca** sont les suivantes:



Afin de relever l'effet de la quantité du dopant CaO, une comparaison systématique des diagrammes de diffraction des rayons X (figure: 15-16) pour les compositions: $\text{Pb}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}(\text{Zr}_{0.3}, \text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ et $\text{Pb}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{Zr}_{0.3}, \text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ on constate que la formation de PbTiO_3 , PbZrO_3 et PZT dans l'échantillon 0.8 rapide que l'échantillon 0.9. Ceci est confirmé par l'analyse thermique (figures 17-18-19) par exemple dans le spectre ATD un pic endothermique à 270°C correspondant le début de décomposition de Pb_3O_4 et pour PbTiO_3 le début de formation à température 400°C. A partir d'analyse calorimétrique différentielle on voit que un pic exothermique à 470°C dans la vitesse 5°C/min, mais dans l'échantillon 0.9 ne observe pas ce pic.

Cette étude montre que la formation de la solution solide de la PZT-Ca à lieu à 700°C pour la première composition, ce qui prouve que l'augmentation de la quantité du dopant (CaO) influe inversement sur la température de formation de la PZT.

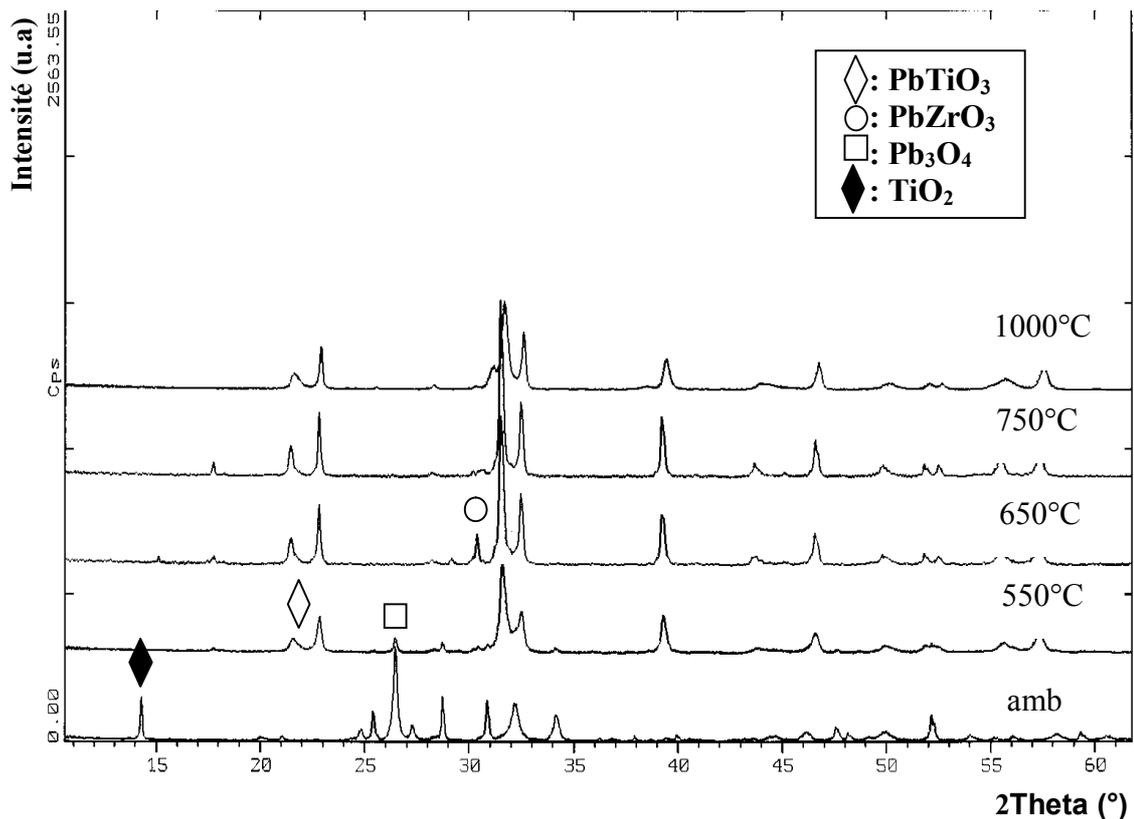


Figure15: Diagramme de diffraction par la poudre du composé $\text{Pb}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}(\text{Zr}_{0.3}, \text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ à différentes températures.

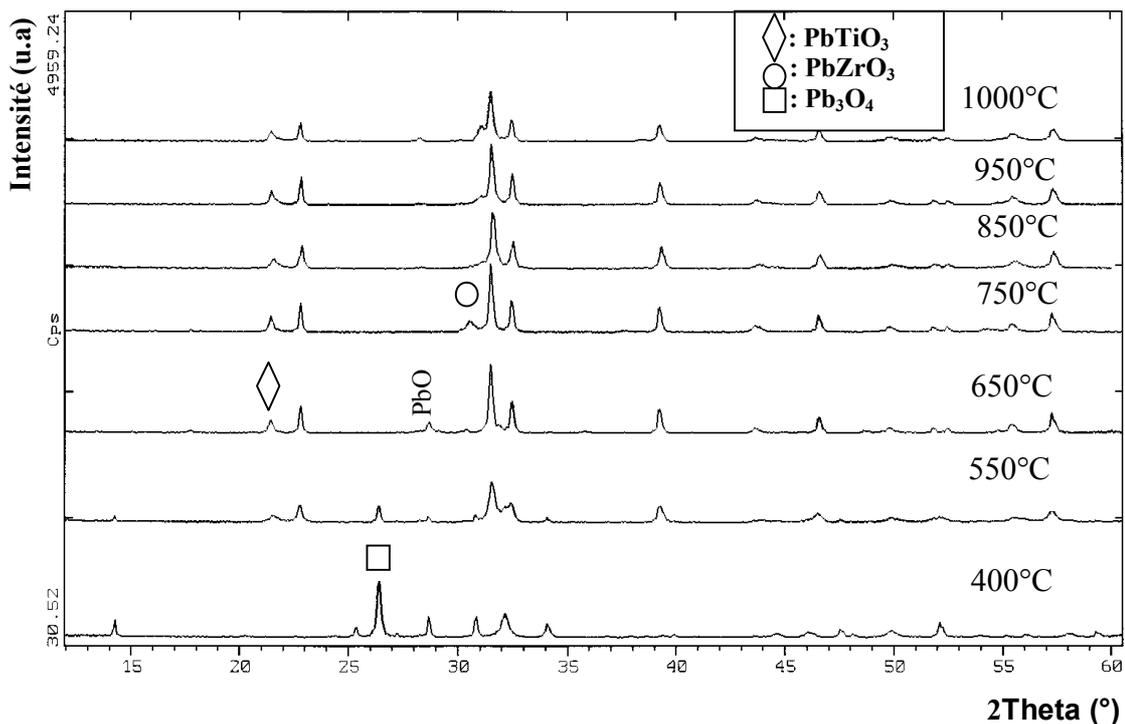


Figure 16: Diagramme de diffraction par la poudre du composé $\text{Pb}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{Zr}_{0.3}, \text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ à différentes températures.

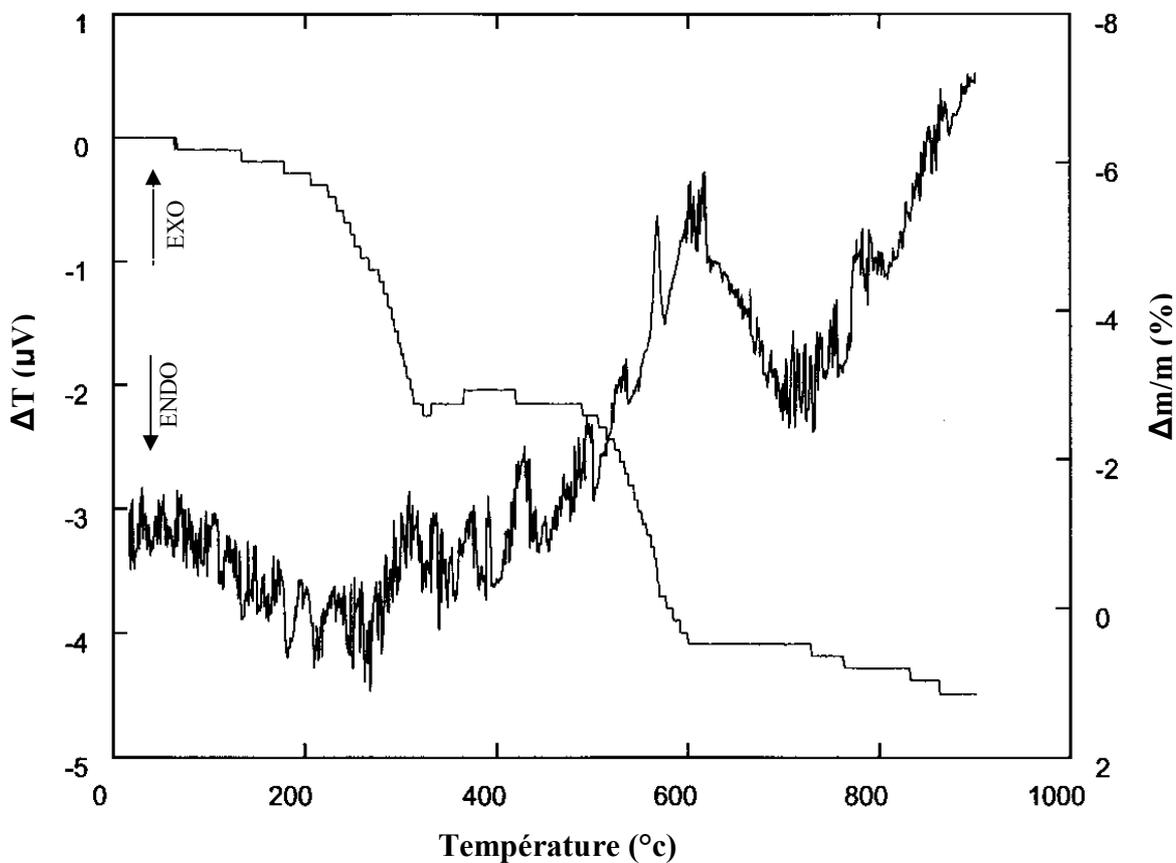


Figure 17: Courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) et de thermogravimétrie (ATG) du composé $\text{Pb}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}(\text{Zr}_{0.3}, \text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$.

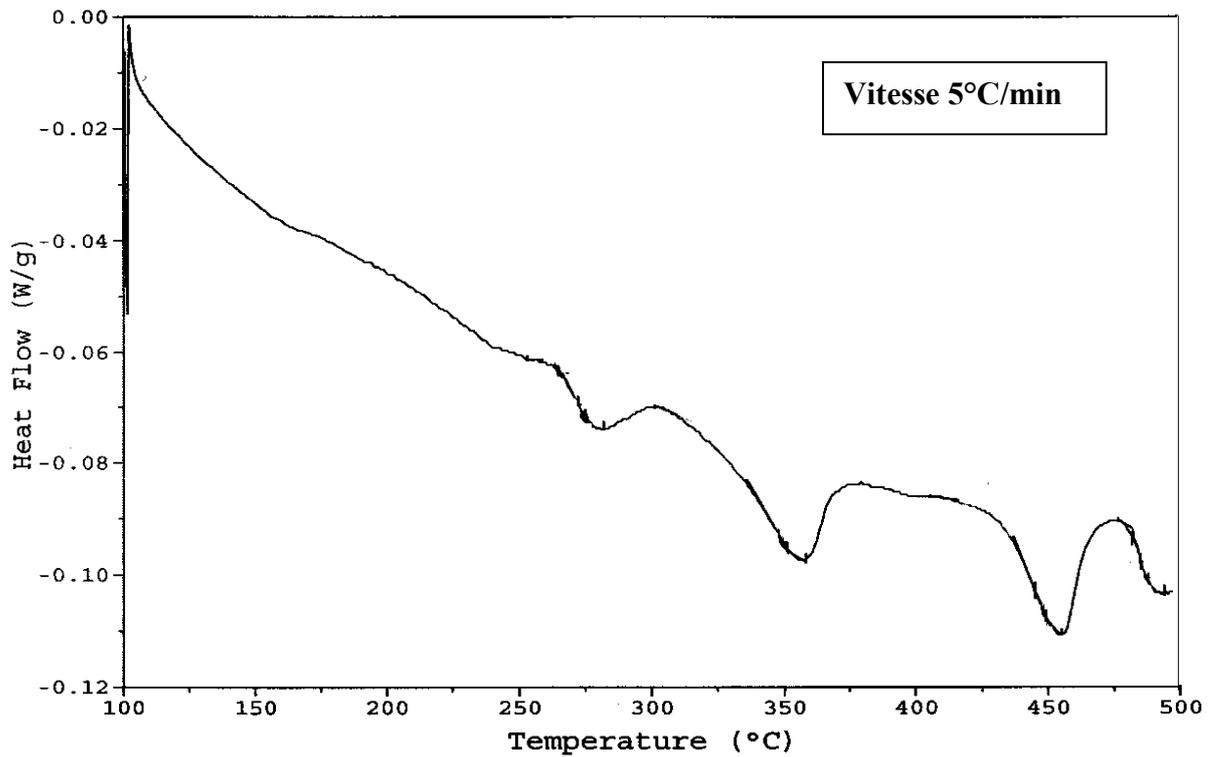


Figure 18: Courbe d'analyse calorimétrique différentielle (DSC) du composé $\text{Pb}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ (vitesse $5^\circ\text{C}/\text{min}$).

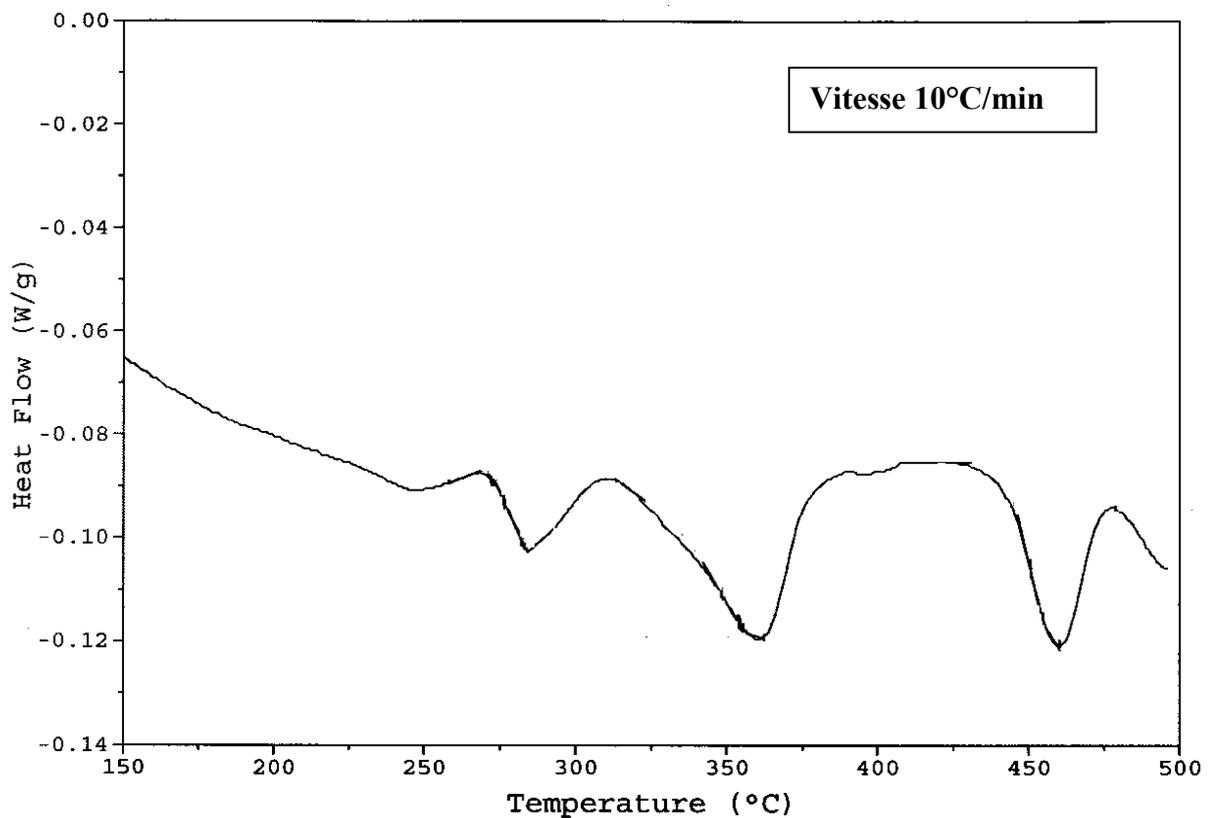


Figure 19: Courbe d'analyse calorimétrique différentielle (DSC) du composé $\text{Pb}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ (vitesse $10^\circ\text{C}/\text{min}$).

III-5. CONCLUSION

Le mécanisme de formation de la solution solide zirconate-titanate de plomb PZT, dopée par CaO, a été étudié à l'aide de plusieurs techniques expérimentales telles que la diffraction des rayons X, la méthode d'analyse thermique (ATD), l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse calorimétrique différentielle (DSC).

Il faut noter les points essentiels suivants pour la formation de la solution solide PZT:

- ❖ Diminution progressive des intensités des pics caractéristiques de Pb_3O_4 entre les températures 300°C et 600°C et disparition totale de ces pics au-delà de 650°C.
- ❖ L'apparition progressive des pics caractéristiques de PbO au-dessus de la température 500°C, et leur diminution progressive au-dessus de 700°C.
- ❖ L'apparition progressive des pics caractéristiques de $PbTiO_3$ à 450°C et formation totale à 630°C.
- ❖ L'apparition appréciable des pics caractéristiques de la solution solide $PbZrO_3$ à 650°C.
- ❖ Formation de la solution solide $PbTiO_3$ entre 600-650°C.
- ❖ Ce n'est qu'à 750°C qu'apparaît la solution solide PZT qui s'homogénéise aux températures plus élevées.

La comparaison entre les deux compositions $Pb_{0.9}Ca_{0.1}(Zr_{0.3}, Ti_{0.7})O_3$ et $Pb_{0.8}Ca_{0.2}(Zr_{0.3}, Ti_{0.7})O_3$ par l'effet de la quantité du dopant CaO en trouve que:

- ❖ La présence de dopant CaO entraîne une augmentation de la température de formation de $PbTiO_3$.
- ❖ L'augmentation de la quantité du dopant (CaO) provoque une diminution de la température de formation de la solution solide de la PZT-Ca.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. Jaffe, R. Cookjr et H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, 115, 123, Academic, Press, London and New York, (1971).
- [2] A. Ballato, *Piezoelectricity: Old Effect, New Thrusts. Ultrason. Ferroelectric. Freq. Control*, 42 (5) (1995) 916-925.
- [3] G. H. Haertling, *J. Am. Ceramic. Society*, 82 [4] 797-818 (1999).
- [4] Z.Q. Zhuang, M.P Harmer *Mat. Res. Bull. Vol. 22* pp.1329-1335 (1987).
- [5] G. H. Haertling, *Piezoelectric and Electro optic Ceramics*; pp135-225 in *Ceramic Material for Electronic*. Edited by R. C Buchaman Marsel et Dukker, New York (1986).
- [6] Lh. Kadira, Ab. Elmesbahi, S. Sayouri, M. Zenkouar, M. Kellati, Ab. Kherbache, A. Outzourhit, M. Elaatmani et L. Tayebi, *Elaboration, par voie Sol Gel, et Caractérisation de Matériaux Diélectriques, à Structure Peroviskite, de Titanate de Baryum et de Calcium Dopés an Lanthane $La_y(Ba_{1-x}Ca_x)_{1-y}TiO_3$, LBCT)*, Maroc, (2002).
- [7] S. Mori, H. Mitsuda, K. Date, Y. Hioki and T. Miyazawa, *Nat. Tech. Rept (Matsustrita Elec Ind Co Osaka)*. 10, (1964), 32.
- [8] Y. Mastsuo and H. Sasaki, *J. Am. Ceram. Soc. Vol 48 N°6* (1965), 289.
- [9] W. M. Speri, *Ph. D. Thesis, Rutgers, University* (1969).
- [10] S. Venka Taraman and J.V. Biggres, *J. Am. Ceram. Soc. Vol, 59N°4*, (1980), 462.
- [11] D. L. Hankey, J. V. Biggers, *J. Am. Ceram. Soc, C-172*, (1981), 172.
- [12] B. V. Hiremath, A. I. Kingon and J. V. Biggers, *J. Am. Ceram. Soc, Vol 66 N°11*(1983), 790.
- [13] S.Chandratreya, K. M. Fultrah and J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc. Vol 64 N°7*(1981)422.
- [14] A. Boutarfaia, *Thèse de Magister, Université de Constantine*, (1992).
- [15] C. Boudaren, *Thèse de Magister, Université de Constantine*, (1992).
- [16] C. Benhamideche, *Thèse de Magister, Université de Constantine*, (1998).
- [17] R. Makhloufi, *Thèse de Magister, Université de Biskra*, (2000).
- [18] S. Zahi, *Thèse de Magister, Université de Constantine*, (2002).