



ISSN : 2350-0743

www.ijramr.com



International Journal of Recent Advances in Multidisciplinary Research

Vol. 02, Issue 10, pp.0801-0807, October, 2015

## RESEARCH ARTICLE

### ELABORATION ET CARACTÉRISATION DES COMPOSÉS DE STRUCTURE PÉROVSKITE DE FORMULE $Pb(X_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ (X= LA, MG, MN, CA, CU, BI ET V)

\*Lamiaie Mrharrab, Yahya Ababou, Salaheddine Sayouri and Abdelhalim Elbasset

Département de Physique, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, Faculté des Sciences D-M, B.P.1796, Fès-Atlas Maroc

#### ARTICLE INFO

##### Article History:

Received 19<sup>th</sup> July 2015

Received in revised form

02<sup>nd</sup> August, 2015

Accepted 16<sup>th</sup> September, 2015

Published online 31<sup>st</sup> October, 2015

##### Keywords:

$Pb(X_{0.20}, Ti_{0.80})O_3$ ,  
spectroscopie De Diffraction des Rayons  
X, Spectroscopie Infrarouge,  
Spectroscopie Raman,  
Phase Cristalline.

#### ABSTRACT

Des échantillons de  $Pb(X_{0.20}, Ti_{0.80})O_3$  (X= Lanthane, Magnésium, Manganèse, Calcium, Cuivre, Bismuth et Vanadium) ont été élaborés par la voie solide conventionnelle. Les températures de calcination, pour les différents échantillons élaborés, ont été choisies dans l'intervalle [800 °C, 900 °C]. La durée de calcination a été de 4 heures. La caractérisation par spectroscopie de diffraction des rayons X montre l'effet de l'élément dopant sur la phase cristalline, la température de calcination et la taille des cristallites des poudres fines élaborées. Les caractérisations par spectroscopie infrarouge et par spectroscopie Raman confirment la formation de la phase pérovskite, tandis que la microscopie électronique à balayage reflète la forme et la taille des grains obtenues après frittage à 1000 °C durant 4 heures.

#### INTRODUCTION

Les matériaux de structure pérovskite, dont dérive le titanate de plomb (PT), présentent un grand intérêt en raison de l'existence de phase ferroélectrique et de leur structure relativement simple, qui permet de modifier leur propriétés physiques par plusieurs substitutions possibles. PT cristallise dans la phase tétragonale et présente plusieurs propriétés physiques, tel que la ferroélectricité la pyroélectricité et la piézoélectricité, ce qui le rend très utile pour diverses applications. Les propriétés physiques de PT, de structure cristalline  $ABO_3$ , sont très sensibles au dopage (substitution) en site A ou en site B. Fadil et coll. ont publié une étude détaillée sur les propriétés du PT dopé au Mg et au LN (Fatima Zahra Fadil, 2012), Abba et ses coll. se sont intéressés aux céramiques de type PZT de formule  $Pb_{1-y}La_y[Zr_xTi_z(Mo_{1/3}In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}O_3$  (Abba Malika, 2013). De nombreuses études ont eu trait à l'effet du dopage de PT par Ca et/ou La (Elmesbahi, 2006), K et Nb (Abderrazak Bouzid, 2002), etc. Notons que, en particulier, le dopage de la phase morphotrope de PZT a pris un grand intérêt faisant l'objet de plusieurs travaux de recherche (Emmanuel DEFAÏ, 1999 ; Diouma KOBOR, 2005 ; Li Jin, 2011). Le but du présent travail est d'étudier les différentes phases cristallines du matériau PT, qui peuvent exister, en fonction de l'élément substituant en site B et pour un pourcentage fixe (20 %).

Dans notre étude, qui se veut une sorte de mise au point, les éléments de substitution ont été le lanthane, le magnésium, le manganèse, le calcium, le cuivre, le bismuth et le vanadium.

#### MATERIEL ET METHODE S

Les échantillons PT et PXT (X = La, Mg, Mn ; Ca, Cu, Bi, V) ont été préparés par la voie solide conventionnelle. Les oxydes utilisés, en l'occurrence  $PbO$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $V_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  et  $Bi_2O_3$ , ont été de pureté supérieure ou égale à 99.0 %. Les échantillons PXT ont été synthétisés selon la formule  $Pb(X_{0.20}Ti_{0.80})O_3$ . Un excès de 10 % de l'oxyde de plomb a été ajouté pour compenser son éventuelle volatilisation lors de l'étape de recuit. L'organigramme de la 'Figure 1' présente les différentes étapes suivies lors de l'élaboration de nos échantillons.

#### RESULTATS ET DISCUSSION

Les diffractogrammes relatifs aux échantillons PXT0.20, schématisés dans la 'Figure 2', montrent l'effet de dopage de PT sur sa phase cristalline, sa température de calcination ainsi que sur la qualité structurale des poudres obtenues. Le spectre DRX correspondant à l'échantillon PT pur (Fig. 2a) confirme la cristallisation complète de la poudre dans la phase pérovskite pure, sans phase secondaire. La phase pérovskite est de type quadratique suite à l'identification des 12 pics présents entre 20° et 60° (Rapport, 1999).

\*Corresponding author: **Lamiaie Mrharrab**,

Département de Physique, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah,  
Faculté des Sciences D-M, B.P.1796, Fès-Atlas Maroc.

**Tableau 1. Température de cristallisation, paramètres a et c et phase cristalline des échantillons PT pur et dopé**

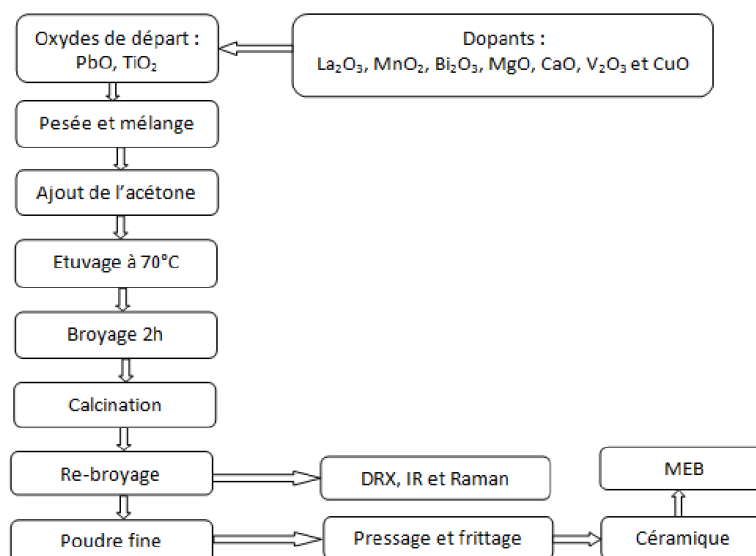
Echantillon	Température de calcination (°C)	Paramètre de maille ( $10^{-10}$ m)	Phase cristalline
PT	800	a = 3.8999 ; c = 4.1600	Tétraгонаle
Pb (Ca, Ti) O <sub>3</sub>	900	a = 3.8900 ; c = 4.1310	Tétraгонаle
Pb (Cu, Ti) O <sub>3</sub>	800	a = 3.8949 ; c = 4.0910	Tétraгонаle
Pb (V, Ti) O <sub>3</sub>	800	a = 3.9000 ; c = 4.1400	Tétraгонаle
Pb (Bi, Ti) O <sub>3</sub>	> 850	a = 3.8950 ; c = 4,0840	Tétraгонаle
Pb (Mg, Ti) O <sub>3</sub>	900	a = 3,9150 ; c = 4,1000	Tétraгонаle
Pb (La, Ti) O <sub>3</sub>	900	a = b = c = 3,9400	Cubique
Pb (Mn, Ti) O <sub>3</sub>	800	a = 3,9099 ; c = 4,1619	Tétraгонаle

**Tableau 2. Rayons atomique et de covalence pour les différents dopants**

Atome	Rayon de covalence ( $10^{-12}$ m)	Rayon atomique ( $10^{-12}$ m)	c/a
T	160	176	1.0666
Ca	176	194	1.0619
Cu	132	128	1.0503
V	153	171	1.0615
Bi	148	143	1.0485
Mg	141	150	1.0472
Mn	139	161	1.0644

**Tableau 3. Largeur à mi-hauteur du pic (101) et taille de grains des échantillons PT pur et PT dopé**

Echantillon	Largeur à mi-hauteur (°)	Taille de grains ( $10^{-6}$ m)
PT	0.133	0.039
Pb (Ca, Ti) O <sub>3</sub>	0.357	0.023
Pb (Cu, Ti) O <sub>3</sub>	0.782	0.011
Pb (V, Ti) O <sub>3</sub>	0.221	0.037
Pb (Bi, Ti) O <sub>3</sub>	0.969	0.009
Pb (Mg, Ti) O <sub>3</sub>	0.391	0.02
Pb (La, Ti) O <sub>3</sub>	0.442	0.018



**Fig. 1. Organigramme du mode opératoire utilisé dans l'élaboration des échantillons PXT**

Comme il est illustré par les deux spectres de DRX de la (Fig. 2a) commentée plus haut, la poudre de l'échantillon PT pure a été calcinée à 800 °C et à 900 °C durant 4 heures, montrant ainsi ca bonne qualité structurale. Afin de vérifier l'effet de l'augmentation de la température de calcination sur la qualité de la poudre obtenue, nous avons procédé à déterminer les paramètres de maille ; le rapport  $c/a$  pour l'échantillon calciné

à 800 °C est égal à 1.0694 et de 1.0642 pour celui calciné à 900 °C. Vu que la distorsion du réseau du PT limite l'utilisation de ce dernier dans les secteurs de l'électronique et des microélectroniques (Fatima Zahra FADIL, 2012). L'échantillon traité à 900 °C, dont le coefficient est le plus faible, est le plus qualifié pour les applications. Par conséquent, pour PT dopé, les températures de calcination ont été choisies proches de celle de PT pur ; elles varient pour les différents échantillons de 800

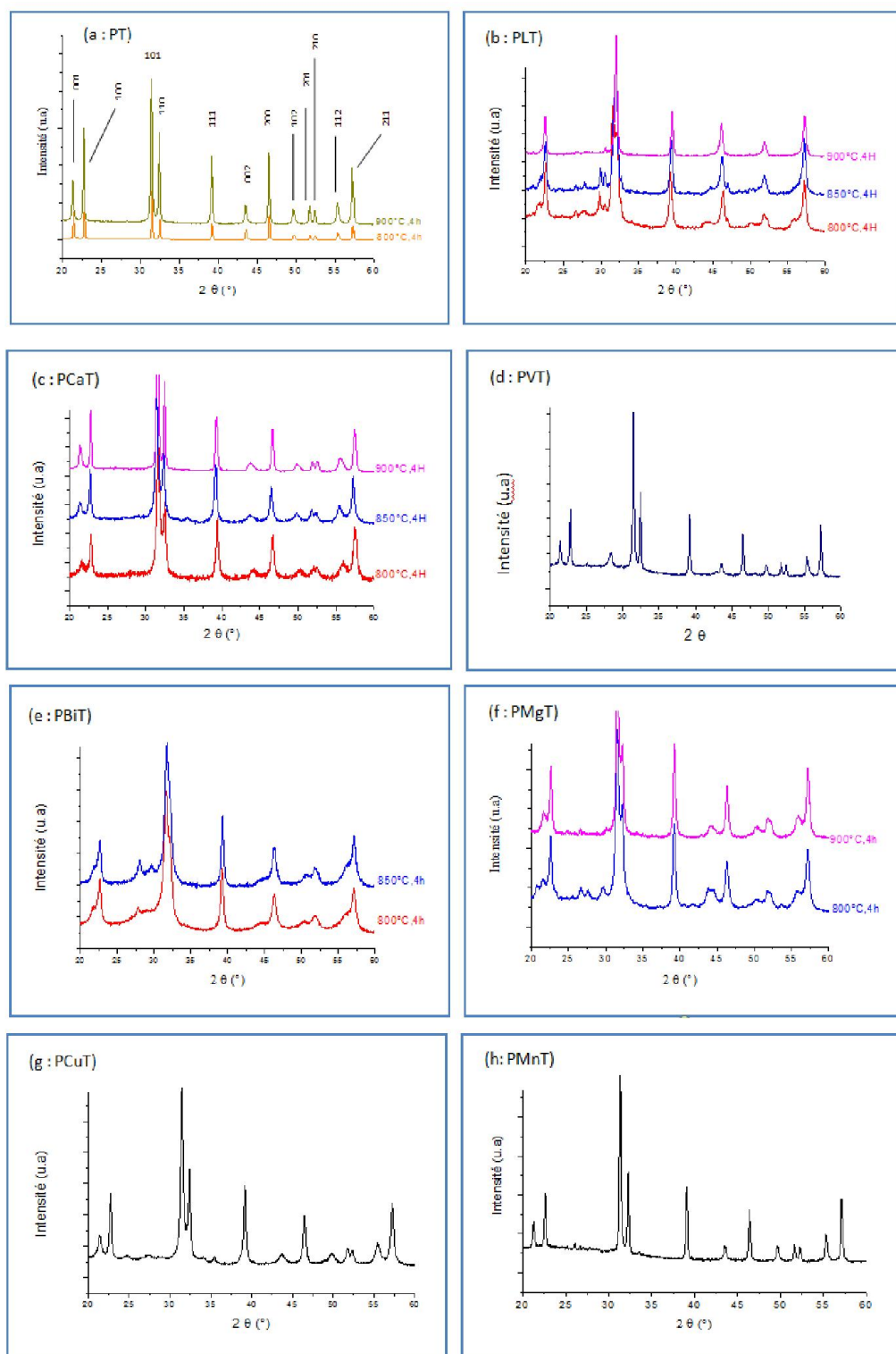


Fig. 2. Spectre de diffraction des rayons X des poudres PT et PXT calcinées à différentes valeurs de température durant 4 heures

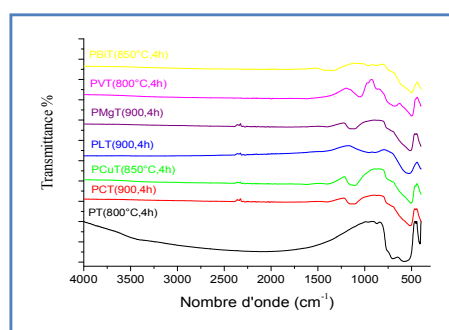
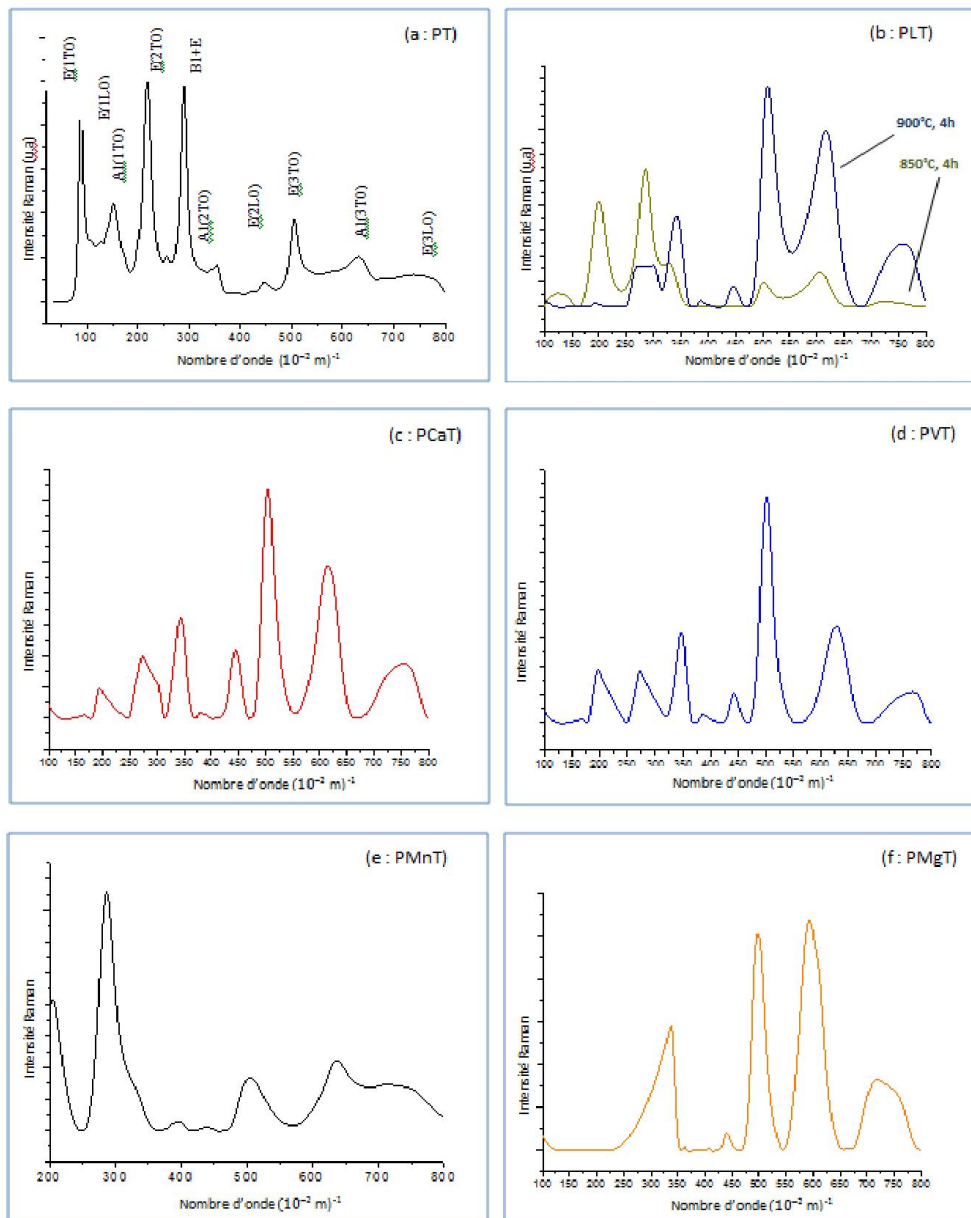


Fig. 3. Spectres infrarouges des échantillons PXT

°C à 900 °C pour une durée de 4 heures. La 'Figure 2b' reproduit les diffractogrammes enregistrés sur les poudres PLT, traitées à différentes températures.

Nous pouvons constater également que la poudre PCuT est de moins bonne cristallinité par rapport au PT pur; les pics étant moins étroits relativement à ce dernier.



**Fig. 4. Spectre Raman des poudre PT et PXT**

D'après ces spectres, l'augmentation de la température de calcination améliore la cristallisation des poudres. Le dédoublement des pics (100)/(001) et (101)/(110), observés dans le spectre de PT, disparaît du spectre relatif à PLT, signe en faveur d'une transformation graduelle de la structure quadratique, fonction du dopage, vers la structure pseudocubique, et, au delà d'une concentration critique en La, variable selon les modes de préparation, cette structure devient cubique.

Le spectre (c) de la 'Figure 2', correspondant à l'échantillon PCaT, montre la présence de la phase pérovskite de structure tétragonale avec quelques traces de l'oxyde de plomb (pic situé à 28° (Naratip Vittayakorn, 2007)). L'évolution du spectre de DRX correspondant à la poudre PCuT, spectre (g), est similaire à celle de PT pur. On y observe, là aussi, une cristallisation dans la phase pérovskite de type tétragonale.

En ce qui concerne le spectre (e), correspondant au PT dopé au bismuth, et pour les températures 800 et 850 °C, les pics sont très larges et la qualité structurale n'est pas satisfaisante. Une augmentation de la température de calcination serait nécessaire pour améliorer la cristallinité du matériau. Les spectres obtenus pour les poudres PMgT, schématisés dans la 'Figure 2f', sont propres à la structure tétragonale.

Le dopage au Mg affecte la qualité cristalline des poudres comme l'atteste l'élargissement des pics de la phase pérovskite par rapport au PT pur, mais une nette amélioration est observée en élevant la température à 900 °C. Le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon PVT, spectre (d), montre que la poudre élaborée est de bonne qualité structurale. Cette poudre est caractérisée par une phase pérovskite de structure tétragonale sans présence de phase secondaire, hormis l'excès de plomb détecté (pic à 28°).

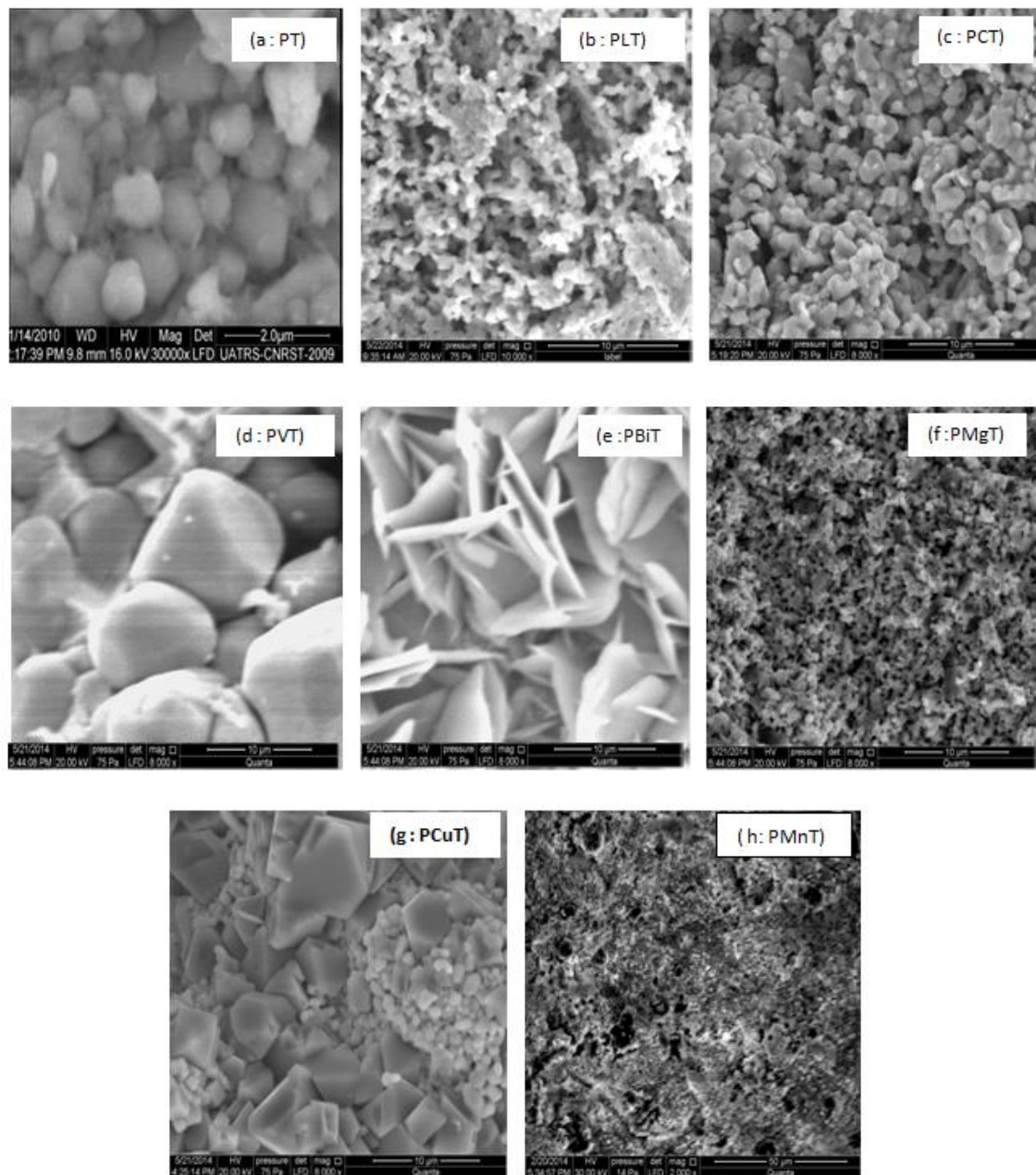


Fig. 5. Images du MEB des échantillons PT et PXT

Les pics de diffraction étroits de l'échantillon PMnT, spectre h, montrent que les poudres sont de bonne qualité cristalline cristallisant dans la phase tétragonale de structure pérovskite. Même si plusieurs échantillons cristallisent dans la phase tétragonale, comme dans le cas de l'échantillon pur, ces derniers montrent des modifications dans les paramètres de maille  $a$  et  $c$ , ainsi que dans les valeurs de la température de calcination (Tableau 1). Le 'Tableau 2' rassemble les rayons atomiques de chaque élément utilisé dans le dopage ainsi que celui de titane. On peut observer, d'après ce tableau, qu'il n'y a aucune corrélation entre les rayons atomiques et le rapport  $c/a$  obtenu pour les différents échantillons, ce qui laisse prévoir que ces derniers sont influencés par la température de calcination. Les largeurs à mi-hauteur du pic principal de diffraction de RX, (101), et les tailles des cristallites correspondantes pour les différents dopants, calculées à l'aide de l'équation de Scherrer, sont rassemblées dans le 'Tableau 3'. La 'Figure 3' représente les spectres IR des échantillons PT pur et PT dopé.

Les spectres correspondants présentent des bandes d'absorption entre  $2500$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ . La présence d'une bande d'adsorption à environ  $500\text{ cm}^{-1}$  montre la vibration métal oxygène caractérisant la cristallisation dans la phase pérovskite (Elmesbahi, 2006 ; Khorsand Zak ,2010). On observe aussi la présence d'une bande de vibration aux alentours de  $1100\text{ cm}^{-1}$  associée à la liaison CO. Cette bande a été enregistrée pour les différents échantillons élaborés. La 'Figure 4' représente les spectres Raman obtenus pour les différents dopages. Cette caractérisation nous renseigne sur le nombre et le type des modes actifs présents. Chaque élément est caractérisé par un nombre donné de modes actifs, et par la disparition de certains autres modes fonction du dopage. La présence ou l'absence des modes dans les spectres Raman des échantillons dopés sont confirmées par comparaison de ces spectres avec ceux de PT pur (non dopé : spectre a). Le titanate de plomb pur PT présente dix modes actifs entre  $100$  et  $800\text{ cm}^{-1}$  caractérisant la phase quadratique (Y.Guaaybess, 2010).

Les modes actifs qui sont présents dans le spectre Raman de l'échantillon PCT sont les suivants : E(3LO) situé à  $750\text{ cm}^{-1}$ , A1(3TO) à  $625\text{ cm}^{-1}$ , E(3TO) à  $500\text{ cm}^{-1}$ , E(2LO) à  $450\text{ cm}^{-1}$ , A1(2TO) à  $350\text{ cm}^{-1}$ , B1+E à  $280\text{ cm}^{-1}$  et E(2TO) à  $210\text{ cm}^{-1}$ . Les modes qui ne sont pas actifs sont alors A1(1TO), E(1LO) et E(1TO). Le nombre de modes actifs présents pour les échantillons PCT est inférieur à celui trouvé pour le matériau PT pur, comme il a été rapporté par Limame et al. (K. Limame, 2008). La 'Figure 4' montre le spectre Raman de l'échantillon PT dopé au lanthane, avec un pourcentage de 20%, et calciné à  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  et à  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Comme nous pouvons le remarquer, il y a une disparition de certains modes par ajout du lanthane. En outre, sous l'effet de l'augmentation de la température de calcination, on observe l'apparition des modes E(3LO); E(2LO) et A1(2TO) ainsi que la disparition des modes E(2TO) et E(1LO), ceci est dû à l'augmentation de la température de calcination qui engendre une croissance en intensité des pics du spectre Raman.

La 'Figure 4f' montre l'évolution du spectre Raman du PT dopé au Mg mettant en évidence l'existence de cinq modes actifs entre  $100$  et  $800\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre relatif au titanate de plomb dopé au vanadium, 'Figure 4d', présente, lui aussi, des modes actifs et non actifs. En résumé, les différents matériaux dopés présentent des nombres de modes actifs inférieurs ou égaux au nombre, 10, de modes présents dans le spectre Raman enregistré pour le titane de plomb pur. La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée afin de vérifier l'effet des éléments de substitution sur la microstructure de PT dopé, notamment la forme et la taille des grains. Les analyses au MEB ont été effectuées sur des pastilles formées par la pression des poudres ayant subi une calcination suivie d'un frittage à une température de  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  durant 2 heures. La 'Figure 5' montre les images de MEB des échantillons PT dopé au vanadium, cuivre, bismuth, magnésium, calcium, manganèse et au lanthane.

Les échantillons PT, PCT, PVT, PLT et PMgT montrent des images des grains de forme homogène et presque sphérique, avec des tailles différentes, excepté les deux échantillons PT dopé au Cu, pour lequel on observe une inhomogénéité des grains, aussi bien au niveau de la taille qu'au niveau de la taille, et l'échantillon dopé au Bi qui montre des grains en forme de feuillets, d'une largeur d'environ  $10^{-6}\text{ m}$ . En effet, la taille des grains des différents échantillons est déterminée, après frittage, à partir des images MEB; les résultats sont donnés sur le 'Tableau 3'. Nous constatons également que le frittage entraîne une augmentation de la taille des grains. Elle atteint environ  $13 \times 10^{-6}\text{ m}$  dans le cas de dopage au Vanadium.

## Conclusion

Le titanate de plomb est l'un des matériaux ferroélectriques qui cristallise dans la phase tétragonale, à une température de calcination de l'ordre de  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nous avons synthétisé, en utilisant la voie solide conventionnelle, une série d'échantillons de PT dopé par différents éléments (La, Cu, Bi, Mg, Mn, V, Ca). PT présente dix modes de phonons actifs dans la gamme de  $50$  à  $800\text{ cm}^{-1}$  dans ses spectres Raman, et une bande d'absorption à environ  $500\text{ cm}^{-1}$  en IR. A cette valeur de la température de calcination mentionnée ci dessus, il montre une taille des cristallites de l'ordre de  $0.039 \times 10^{-6}\text{ m}$ , laquelle augmente jusqu'à  $0.599 \times 10^{-6}\text{ m}$  après frittage de la poudre à

$1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  durant 4 heures. Selon le type de l'élément dopant et sa concentration dans la matrice du PT, ce dernier change de phase, de forme et de taille des grains fonction de la température de calcination, ainsi que de paramètres de maille. En utilisant le lanthane, le magnésium, le manganèse, le calcium, le cuivre, le bismuth et le vanadium comme des éléments dopants, nous avons pu observer une transition de phase seulement dans le cas du lanthane.

Les meilleures qualités structurales que nous avons pu obtenir pour les différents dopants correspondent à une température de calcination supérieure à  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour PT dopé au Bi, à  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  dans le cas du dopage au La, Ca et Mg et pour l'échantillon pur et à  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour les échantillons dopés au Mn, au Cu et au vanadium. En plus, le bismuth produit un effet important sur la forme des grains qui ressemble à des feuillets, alors qu'elle conserve la forme quasi-sphérique pour les autres éléments dopants. Les valeurs des paramètres a et c, obtenues à l'aide du logiciel Celref, mettent en évidence la variation subie par la maille tétragonale de l'échantillon pur, fonction de la nature des éléments chimiques dopants.

## REFERENCES

- ABBA Malika, 02 /05/2013. Synthèse caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT:  $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y[\text{Zr}_x\text{Ti}_2(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}\text{O}_3$  », Thèse de doctorat en sciences, République Algérienne Démocratique et Populaire, Université Mohamed Khider-Biskra.
- Abderrazak BOUZID, 13 Décembre 2002. Contribution à la compréhension des phénomènes de dissipation d'énergie dans les céramiques piézo-électriques de type PZT : Effets du dopage au potassium et au niobium, Thèse à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Diouma KOBOR, 15 Décembre 2005. Synthèse dopage et caractérisation de monocristaux ferroélectriques type PZN-PT par la méthode du flux, Thèse à L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Elmesbahi, A. 2006. Elaboration par le procédé sol-gel et étude physicochimique et diélectrique de  $\text{PbTiO}_3$  dopé au calcium et au lanthane, Doctorat national, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah Fès.
- Emmanuel DEFAÏ, 9 Novembre 1999. Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  sur silicium pour applications aux microsystèmes, Thèse à L'Institut National Des Sciences Appliquées de Lyon.
- Fatima Zahra FADIL, samedi 24 Novembre 2012. Synthèse et Caractérisation des Matériaux PT Matériaux PT: Mg et LN : Mg et LN : Mg et LN: Mg/Ho en : Mg/Ho en vue de Fabrication de Fibres Cristallines, Thèse de doctorat en physique spécialité sciences des matériaux, Université SIDI Mohammed Ben Abdellah FST Fès, Maroc.
- Guaaybess, Y. et al., 2010. Structural and dielectric charatetisation of lanthanum-modified lead titanate  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$  with  $x=0.14$ , Phys. Chem. News 53.
- Khorsand Zak, A. and Abd. Majid, W.H. 2010. Characterization and X-ray peak broadening analysis in PZT nanoparticles prepared by modified sol-gel method, *Ceram. Int.*, doi:10.1016/j.ceramint.2010.03.022.
- Li Jin, 2011. Dielectric Response in Hard and Soft PZT: "Understanding Softening and Hardening Mechanisms",

- these N° 4988, École polytechnique fédérale de Lausanne, Broadband.
- Limame, K. et al., 2008. Diffuse phase transition relaxor and anomalies in (Pb,La)TiO<sub>3</sub> ceramics, *ferroelectrics* 371: 68-81.
- Naratip Vittayakorn et al., 2007. *Journal of Alloys and Compounds* 440: 259-264.
- Rapport, Octobre 1999. Les céramiques industrielles applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes.

\*\*\*\*\*