

Synthèse de grains cubiques de PZT par flux de PbO modifié en vue d'une texturation de la céramique

S.DEVEMY^a, C.COURTOIS^a, P.CHAMPAGNE^a, G.MOREAU^a, D. CHATEIGNER^b,
E. GUILMEAU^b et A.LERICHE^a

^a Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, Laboratoire des Matériaux et Procédés,
Z.I. du Champ de l'Abbesse, 59600 MAUBEUGE

^b CRISMAT-ENSICAEN, Université de Caen- Basse Normandie

RESUME:

Dans cette étude, des poudres millimétriques de PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$) de morphologie cubique sont synthétisées en vue d'accéder à la confection de pièces massives de PZT texturées. Toutes les poudres réalisées sont caractérisées par analyse microscopique (MEB, EDS), diffraction de rayons X et affinement Rietvelt, et granulométrie à analyse d'images.

MOTS-CLES : PZT, flux, texturation.

1) Introduction

La première étape dans la synthèse de céramiques piézoélectriques texturées est la production de grains PZT de morphologie particulière et pouvant être orientés (non sphériques).

Pour cela deux voies sont développées:

- la synthèse hydrothermale de PZT à partir d'un mélange d'alcoolates de titane et de zirconium et de nitrate de plomb en milieu potassique [1,2].

Cette solution conduit à la formation de dendrites de PZT difficilement manipulables pour le coulage en bande, ou à des cubes trop petits pour être orientés par cette même technique.

- la méthode du grossissement par flux de PbO. Elle consiste à chauffer un mélange des oxydes simples PbO, ZrO_2 et TiO_2 avec un large excès en PbO dans un creuset en platine fermé à une température permettant la fusion de PbO, puis à refroidir lentement le creuset afin de faire croître les germes formés. Le flux peut être réalisé en PbO pur ou être modifié par des additifs tels que PbF_2 , B_2O_3 , KF, KBF_4 , etc...

Plusieurs auteurs ont travaillé sur cette technique dans le but d'obtenir des monocristaux de grande taille.

Clarke et Whatmore [3] ont montré qu'il existait un différentiel entre la solubilité du titane et celle du zirconium. Il est donc à priori très difficile de synthétiser un PZT de composition exacte et ayant un rapport molaire Zr/Ti proche de 50/50.

Les travaux d'Hatanaka [4] ont permis de confirmer cette hypothèse et de montrer le développement d'inclusions de zircone en surface des monocristaux de PZT réalisés en flux modifiés.

De nombreux articles ont montré qu'il était possible de réaliser des structures pérovskites telles que PMN-PT [5], PZNT-PT [6], PT [7] en flux pur de PbO. Pour ces flux en PbO pur, il n'y a semble-t-il pas de précipitation de la phase parasite. Dans des travaux précédents [8], nous avons montré qu'effectivement cette technique permettait de synthétiser une poudre ayant une composition égale aux fractions molaires des réactifs mis en jeu. Par contre, la poudre obtenue est de taille relativement faible, avec une grande dispersion granulométrique et une morphologie irrégulière.

Dans ce travail, nous revenons sur la synthèse de cubes de PZT en flux modifié, plus à même de fournir une morphologie adéquate. Le rapport molaire flux/PZT a été corrigé afin de rendre possible l'extraction des grains hors du flux après synthèse et des traitements thermiques post-synthèse ont été effectués dans le but d'homogénéiser la composition chimique.

2) Synthèse de grains de PZT cubiques par flux modifié

2.1) Bibliographie

Quelques auteurs ont synthétisé des poudres cubiques de ferroélectriques à structures pérovskite [5] (flux non modifié), [4] (flux modifié).

Pour la première référence, le mélange flux-réactant, ici PbO-(PMN-PT), est placé dans un creuset en platine et porté à 1200°C suivi d'un refroidissement à température ambiante.

Les germes sont extraits du flux par un lavage dans un bain d'acide nitrique puis triés par tamisage mécanique.

Le flux, constitué d'oxyde de plomb pur, est inséré à 55% molaire par rapport aux réactifs.

Les germes de PMN-PT obtenus sont cubiques et ont une taille moyenne de 50 microns.

L'utilisation d'un flux modifié s'avère positive pour l'obtention de grains de grande taille [4]. Celui-ci consiste dans la fabrication d'un PZT par chamottage classique à 900°C pendant 3 heures, puis au mélange de celui-ci avec le flux constitué par PbO : KF : PbCl₂ = 2 : 1 : 2. Le mélange ainsi constitué est additionné de B₂O₃ et placé dans un creuset en platine chauffé à 1200°C pendant une heure et refroidi lentement (3 à 10°C par heure).

La masse récupérée après le cycle thermique paraît vitreuse et contient des grains cubiques de 3 mm de côté. La difficulté survient dans l'extraction de ces grains hors du flux.

Les cristaux sont caractérisés par diffraction des rayons X. Ils possèdent une structure pérovskite quadratique et contiennent des inclusions de zircon monoclinique.

D'autres études [7] ont montré la possibilité de synthétiser des plaquettes de PbTiO₃. Pour cela, le flux composé de Pb₃O₄, TiO₂, KF, KBF₄ et PbF₂, est chauffé à 900°C pendant 3 heures, refroidi lentement à 475°C et maintenu à cette température pendant 125 heures, puis à température ambiante naturellement.

Les cristaux sont extraits du flux dans un bain d'acide acétique à chaud, solvant et complexant des cations en excès.

2.2 : Protocole de synthèse

La poudre PZT initiale est synthétisée par chamottage des oxydes PbO-ZrO₂-TiO₂ = 2 : 1 : 1. PbO (Massicot, MERCK), ZrO₂ (Baddeleyite, HUELS AG, >95%) et TiO₂ (Anatase, LABOSI, >99%) sont mélangés dans l'éthanol au broyeur planétaire pendant 3 heures. Le mélange ainsi constitué subit un traitement thermique à 900°C pendant 6 heures.

Sont ensuite ajoutés les constituants du flux, à savoir PbCl₂ (FISHER), B₂O₃ (FISHER), KF (ACROS ORGANICS, >99%) et PbO (Massicot, MERCK) dans des proportions PbO :KF :PbCl₂ :B₂O₃ = 2:1:2:0,5.

En ce qui concerne le rapport molaire PZT/flux, la bibliographie préconise 64/36 [4]. Dans cette étude, le rapport étudié est 47/53 afin de permettre une meilleure extraction des grains après synthèse.

Le traitement thermique qui suit consiste en une montée rapide à 1200°C suivi d'un palier d'une heure et un refroidissement lent jusqu'à température ambiante (10°C/heure).

Les grains PZT formés sont extraits du flux par un lavage à l'acide acétique 70%vol à chaud.

Cette technique permet d'obtenir des grains cubiques de PZT contenant des inclusions de zircon.

2.3 : Chamottage des grains cubiques

Afin d'uniformiser la composition chimique des grains des PZT contenant des inclusions de zircon, des essais de chamottage ont été réalisés à différentes températures : 1100°C, 1200°C et 1300°C. La poudre de morphologie cubique est disposée dans un creuset en alumine et recouverte d'une poudre PZT dopée au Lanthane, puis mise au four pendant 10 heures. Cette poudre, dont la température de frittage est plus élevée que celle de la PZT, permet de protéger les grains et de limiter l'évaporation en plomb.

3) Résultats et caractérisations

3.1 : Analyse microscopique

La surface des cristaux a été observée grâce à un microscope électronique à balayage HITACHI S-3500N, avec une tension accélératrice de 20keV.

La PZT présynthétisée par chamottage présente une morphologie quelconque et une taille de grain proche du micron (fig.1). Elle semble ainsi très réactive et intéressante pour son utilisation en grossissement par flux.

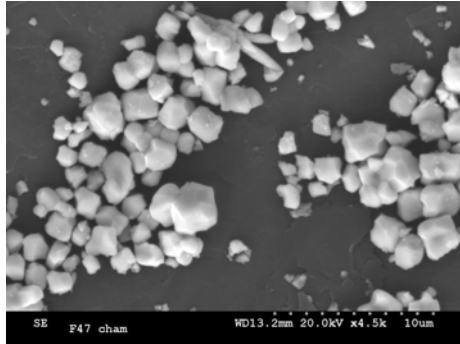


fig.1 : Poudre PZT synthétisée par chamottage

Après grossissement par flux, la poudre présente des grains cubiques, d'une taille avoisinant le millimètre (fig.2), avec des inclusions en surface (fig.3).

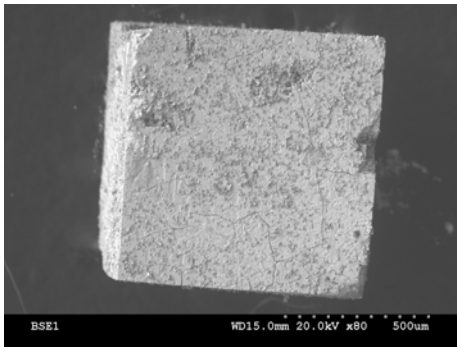


fig.2 : Grain de PZT synthétisé par flux modifié

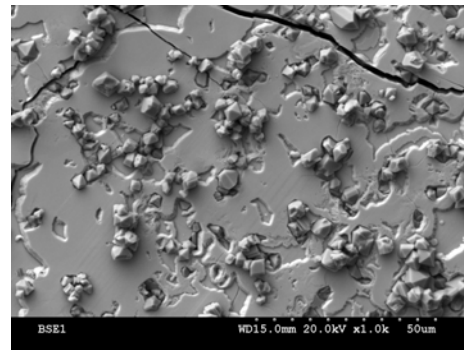


fig.3 : Grossissement sur la surface du grain

Le frittage de cette poudre permet d'obtenir des grains avec une surface présentant un moins grand nombre d'inclusions (fig.4), ce qui peut laisser supposer que le zirconium a diffusé dans le grain.

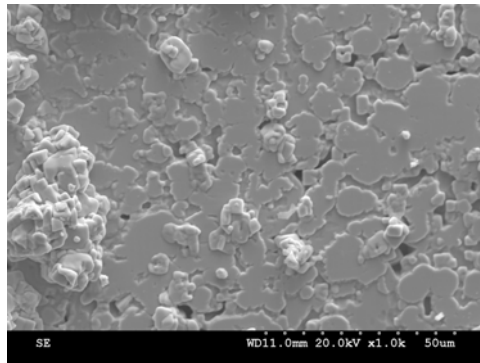


fig.4 : Surface d'un grain fritté à 1200°C

Une analyse X-EDS a été menée parallèlement à l'analyse MEB sur la surface du grain, en dehors des inclusions (fig.5) et sur une inclusion (fig.6).

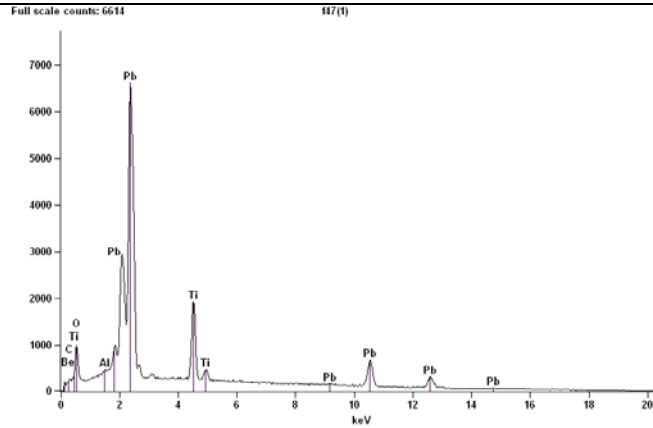


fig.5 : Spectre X-EDS réalisé sur la surface du grain

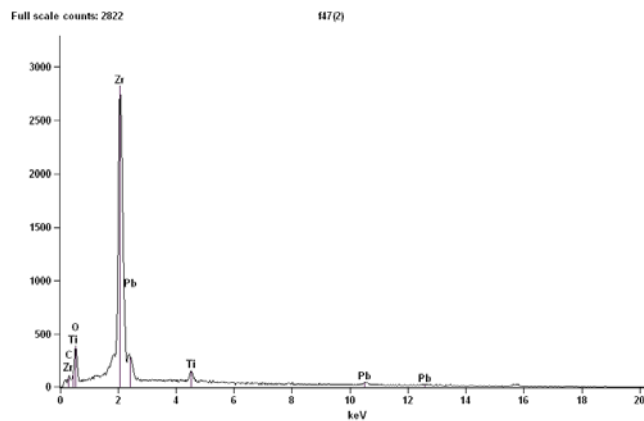


fig.6 : Spectre X-EDS réalisé sur une inclusion

Cette analyse a permis de distinguer la composition des inclusions de celle du grain. La figure 5 indique une forte présence du plomb et du titane sur la surface du grain alors qu'aucun pic de zirconium n'est visible. En opposition à ce phénomène, sur une inclusion (fig.6), seul le pic du zirconium apparaît nettement.

3.2 : Analyse granulométrique

La méthode de grossissement des grains par flux modifié permet la synthèse de cubes de PZT de grande taille avec une dispersion granulométrique relativement étroite. Cette hypothèse a été confirmée par la mesure d'un granulomètre à analyse d'images POWDERSHAPE couplé au scanner EPSON PERFECTION 4990 Photo (fig.7).

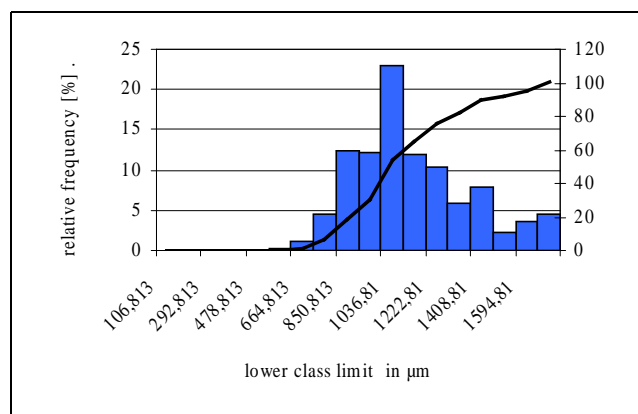


fig.7 : Répartition granulométrique des grains synthétisés en flux modifié

La mesure a été réalisée sur une population de 407 grains. La majorité des grains ont une taille avoisinant le millimètre. On n'observe aucune différence de taille avec la variation du rapport flux/PZT. Cette taille de grain peut encore être augmentée avec la diminution de la vitesse de refroidissement lors de la synthèse.

3.3 : Diffraction des rayons X

L'homogénéisation de la structure PZT opérée grâce aux divers post-traitements thermique est suivie par diffraction des rayons X (fig.8).

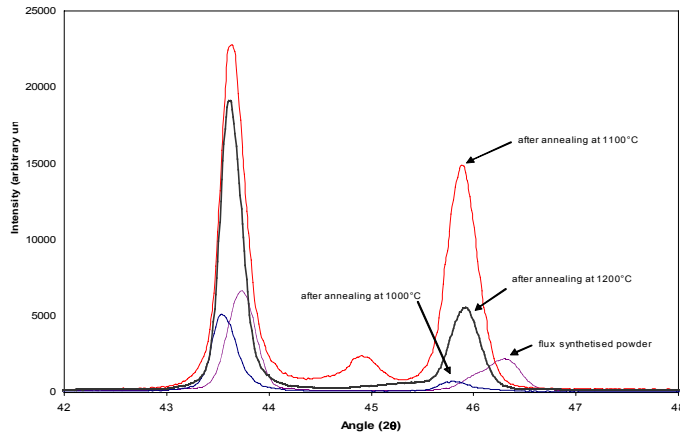


fig.8 : Diffraction des rayons X d'une poudre réalisée par flux modifié. Après synthèse, après traitement thermique à 1000°C, à 1100°C, à 1200°C

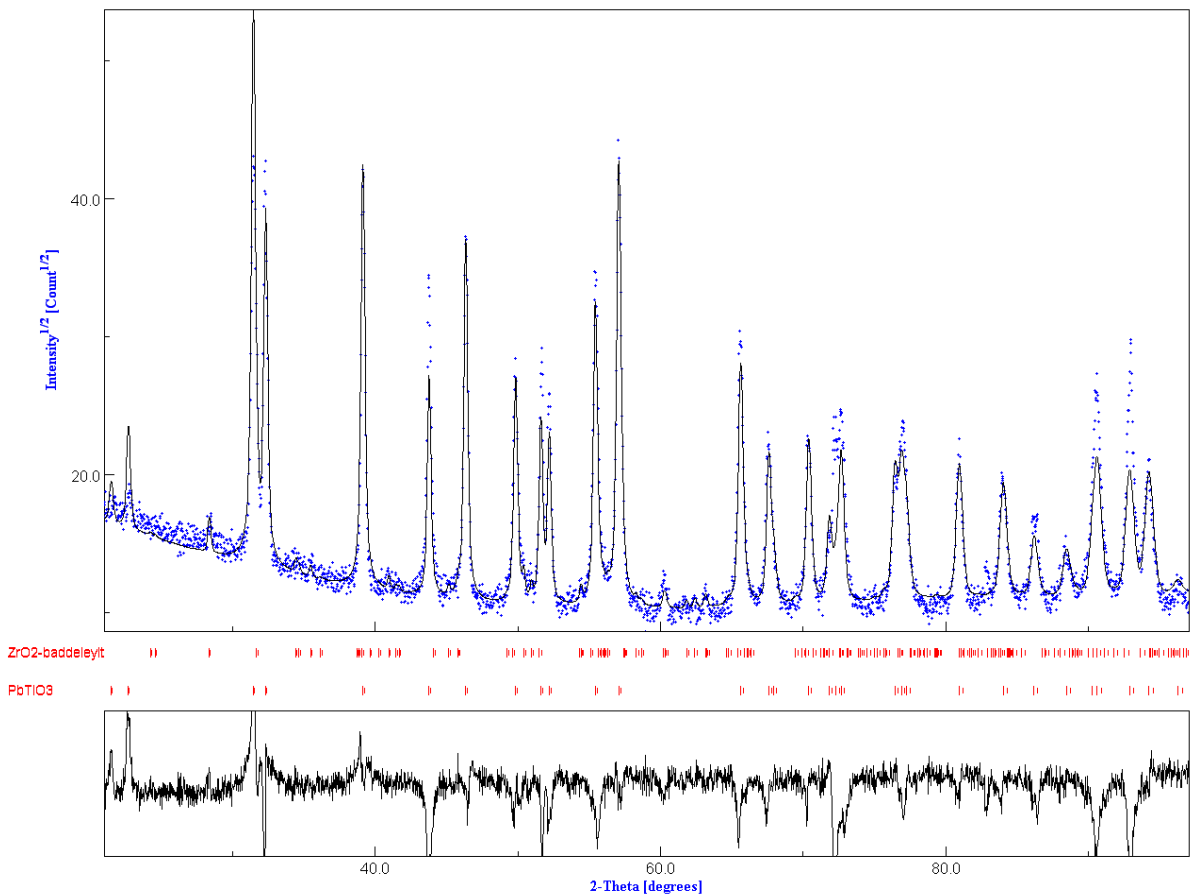


fig.9 : Diffractogrammes des poudres brutes de synthèse et courbes d'affinement Riedveld

Avant traitement thermique, la phase majoritaire se rapproche fortement d'un PbTiO_3 (PT) quadratique ($a=3,9253$, $c=4,1438\text{\AA}$), mais néanmoins déformé. Nous avons montré que ce déficit en zirconium s'explique par la précipitation de zircone dans la phase vitreuse suivie de son élimination au cours du lavage.

L'affinement par Riedveld montre que la phase pérovskite se rapproche de la formulation $0,909\text{PT}+0,091\text{ZrO}_2$.

On peut émettre l'hypothèse que le zirconium peut être légèrement présent dans la phase PT, ce qui pourrait expliquer l'allure des pics de diffraction associés à cette phase, en particulier leur décalage et la tétragonalité.

Cependant, l'affinement Riedveld mené avec l'hypothèse de la présence d'une phase PZT montre que celle-ci est improbable.

Après le premier traitement thermique (1000°C), le diffractogramme montre une évolution des pics. Le pic situé aux alentours de $46,5^\circ$ se décale vers les petits angles. Le zirconium s'est incorporé dans le réseau PT, la tétragonalité est diminuée ($a=3,9383$, $c=4,1196\text{\AA}$) mais la maille ne peut toujours pas être indexée par un diffractogramme PZT.

Après chamottage à 1100°C , un pic apparaît vers 45° , et semble s'apparenter au diffractogramme de la phase rhomboédrique de la PZT. Le décalage des pics vers les petits angles persiste.

Ce pic disparaît après traitement à 1200°C et la tétragonalité de la maille continue à décroître ($a=3,9511$, $c=4,1243\text{\AA}$).

Les traitements thermiques ont un effet sur les diffractogrammes. Ceux-ci sont importants et ne résultent pas d'un simple recuit qui provoque une augmentation de la taille des cristallites et une diminution des microcontraintes. Ici des pics se décalent, apparaissent et s'élargissent. Le traitement thermique provoque donc des modifications structurales importantes qui ne peuvent s'expliquer que par des mécanismes à longue distance. Il est probable qu'une intégration partielle du zirconium dans le réseau de PT soit un de ces mécanismes. La morphologie cubique des grains n'est pas perturbée par ces traitements thermiques.

4) Conclusion

Ce travail a montré que l'utilisation d'un flux modifié, et du cycle thermique associé, favorisait la croissance des germes et leur qualité morphologique. Mais pour ce système particulier, et pour l'objectif visé, c'est-à-dire la synthèse de PZT proche de la composition morphotropique, ce procédé conduit à la formation d'une phase pérovskite extrêmement riche en titane.

L'indexation par diffraction des rayons X et l'affinement par Riedveld montre que la phase pérovskite est proche de celle du titanate de plomb, avec une maille néanmoins déformée. A cette phase est associée une phase zircone.

Les observations par MEB ont montré que la zircone était présente sous la forme d'une dispersion de fines inclusions dans les cubes.

Une deuxième partie de l'étude consistait à réaliser des traitements thermiques post-synthèses, assimilés à des chamottages, pouvant permettre l'intégration du zirconium de la zircone monoclinique dans la phase apparentée à PT par diffusion et atteindre ainsi la phase ciblée PZT.

Effectivement, des traitements thermiques de plus en plus importants provoquent des modifications de l'allure des diffractogrammes des rayons X, ce qui semble confirmer cette hypothèse.

Nous n'avons observé qu'une intégration partielle et insuffisante.

Nous voyons donc que ces conditions de synthèse ne peuvent conduire qu'à une intégration partielle du zirconium. Même avec un traitement de diffusion supplémentaire (que l'on pourrait imaginer intégré au cycle de densification du matériau final), il n'est pas envisageable de précipiter PZT sous formes de grains bien facettés et de grande dimension.

Si on compare ces résultats avec ceux que nous avons eu précédemment par l'utilisation de flux non modifiés, il est possible d'en conclure les points suivants :

- Un flux pur de PbO , et le cycle thermique associé, conduit à la formation de grains de morphologie très approximative et de petite taille mais avec une composition cible adéquate.
- L'utilisation de flux modifiés engendre la précipitation de grains de morphologies et tailles très correctes, mais de composition imparfaite.

Le travail se poursuit par la recherche d'un compromis entre ces deux voies.

Remerciements :

Ce travail est financé par la Région Nord-Pas-de-Calais (France).

References:

- [1] M. Traianidis, C. Courtois, A. Leriche, B. Thierry, Hydrothermal synthesis of lead zirconium titanate (PZT) powders and their characteristics, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, p. 1023-1026, 1999.
- [2] M. Traianidis, C. Courtois, A. Leriche, Mechanism of PZT crystallisation under hydrothermal conditions development of a new synthesis route, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, p. 2713-2720, 2000.
- [3] R. Clarke, R.W. Whatmore, The growth and characterization of $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ single crystals, *Journal of Crystal Growth*, vol. 33, p. 29-38, 1976.
- [4] T. Hatanaka, H. Hasegawa, Dielectric properties of $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ single crystals including monoclinic Zirconia, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 34, p. 5446-5448, 1995.
- [5] H. Hemery, Céramiques orientées hautes performances: $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ par croissance interfaciale, thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003.
- [6] S. Liu, S. Park, T.R. Shrout, L.E. Cross, Electric field dependence of piezoelectric properties for rhombohedral $0,955Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $0,045PbTiO_3$ single crystals, *Journal of Applied Physics*, vol. 85 [5], p. 2810-2814, 1999.
- [7] C.T.A. Suchicital, D.A. Payne, Flux growth of single crystal lead titanate, *Journal of Crystal Growth*, vol. 104, p. 211-217, 1990.
- [8] S. Devémy, C. Courtois, P. Champagne, M. Lippert, G. Moreau, A. Leriche, Optimisation de la morphologie des poudres PZT en vue d'une texturation, Journées du GFC, Toulouse, 14-16 mars 2006.