

## Elaboration et caractérisation structurale des composés $\text{PbMn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ( $0 \leq x \leq 0.4$ )

### [ Elaboration and structural characterization of $\text{PbMn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ compounds ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) ]

Lamiae MRHARRAB<sup>1</sup>, Yahya ABABOU<sup>1</sup>, Salaheddine SAYOURI<sup>1</sup>, Abdelhalim ELBASSET<sup>2</sup>, and Hanane EZZARIKI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>LPTA Département de Physique,  
Université Sidi Mohammed Ben Abdellah,  
Faculté des Sciences D-M, B.P.1796, Fès-Atlas, Maroc

<sup>2</sup>LSSC Département de Génie Electrique, FST, Route d'Immouzer, Fès, Maroc

Copyright © 2015 ISSR Journals. This is an open access article distributed under the *Creative Commons Attribution License*, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

**ABSTRACT:**  $\text{Pb}(\text{Mn}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PMTx) samples have prepared using the conventional solid state reaction and their structures examined with X-ray diffraction (XRD) technique. The latter showed that these materials, heat treated at 800°C during 4h, crystallize in the pure tetragonal phase. These results were confirmed by infrared (IR) and Raman techniques. Moreover, Raman analysis showed that an increase of the dopant concentration (in Mn) gave rise to a displacement, a decrease of intensity and a disappearance of certain modes.

**KEYWORDS:** ceramics;  $\text{Pb}(\text{Mn}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ; XRD; Raman; Tetragonal phase.

**RESUME:** Des échantillons  $\text{Pb}(\text{Mn}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PMTx) ont été élaborés par la méthode voie solide conventionnelle. La diffraction des rayons X (DRX) montre que ces matériaux cristallisent dans la phase tétragonale, à une température de calcination de 800°C durant 4 heures, résultat confirmé par les caractérisations par spectroscopie infrarouge (IR) et Raman. En outre, les spectres Raman montrent l'effet de l'augmentation du taux de Mn par le déplacement, la décroissance d'intensité, voire la disparition de quelques modes.

**MOTS-CLEFS:** céramique,  $\text{Pb}(\text{Mn}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ; DRX; IR; Raman; phase tétragonale.

## 1 INTRODUCTION

Le titanate de plomb  $\text{PbTiO}_3$  (PT) cristallise dans une structure pérovskite. Il présente dans les conditions ambiantes de température et de pression des propriétés de piézoélectricité et de ferroélectricité. C'est un des composés modèles pour l'étude et la compréhension de ces propriétés, aussi a-t-il été l'objet de nombreuses études depuis sa synthèse dans les années 50. D'un point de vue pratique, il est parfois utilisé comme matériau fonctionnel pour ces mêmes propriétés, sous forme de céramique ou de couche mince.

Ce matériau présente une parfaite transition displacive. Et, à température ambiante, comparé aux autres composés similaires tels que  $\text{BaTiO}_3$ , il présente une grande distorsion quadratique, et par conséquent possède une polarisation spontanée importante, qui le rend intéressant pour les études tant théoriques que pratiques.

En effet, ce dernier est un pérovskite quadratique avec un grand rapport de tétragonalité de 1,063, qui se traduit par une forte contrainte dans le réseau.

Il a été observé que les propriétés physiques et chimiques de ce composé peuvent être facilement adaptées par la substitution des ions de l'un des sites A ou B ou de ces deux sites à la fois, de la structure pérovskite  $ABO_3$ .

A titre d'illustration, l'addition de lanthane donne lieu pour un taux de 21% [1] à une transition d'une phase de structure quadratique à celle cubique.

Alors que, à la fin des années 1950, les céramiques de type  $Pb(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})O_3$  (PMN) ont été découvertes et étudiées par Smolenski et coll [2]. L'addition du PT dans la structure du PMN augmente la température de Curie et le caractère ferroélectrique, et entraîne alors l'apparition de propriétés piézoélectriques [3]. Aussi, les propriétés du PMN-xPT peuvent être modifiées par addition ou incorporation de dopants dans la structure. Et, en fonction du nature du dopant, on peut observer un durcissement du matériau (céramiques dopées au manganèse) ou un adoucissement (céramiques dopées au fer) ([4],[5],[6],[7]) selon que le dopant conduise à la création de lacunes d'oxygène ou de plomb.

D'après les études effectuées par YE et coll. [8] sur les céramiques PMT-PT, un diagramme de phase de ce matériau a vu le jour et c'est le cas aussi pour NOHEDA et coll [9] qui s'intéressait au diagramme de phase de PZN-PT.

Dans ce travail de recherche, notre objectif est de déterminer l'influence de l'ajout de Mn sur les caractéristiques structurales de titanate de plomb, vu que ce dernier cristallise dans la phase tétragonale.

À notre connaissance, l'oxyde de manganèse de plomb cristallise dans la phase tétragonale, mais l'incorporation des atomes de Mn à la place de celle de Ti produit nécessairement des changements sur les caractéristiques structurales de ce produit.

En fait, il existe plusieurs procédés de préparation pour élaborer des matériaux céramique de type pérovskite, par exemple: la voie en phase solide, la co-précipitation, le procédé sol-gel, la méthode hydrothermale et le technique du docteur Blade. La méthode choisie dans la préparation de nos échantillons est très peu utilisé dans les études des matériaux céramiques de type pérovskite : c'est la méthode conventionnelle. C'est une méthode simple à mettre en œuvre et peu coûteuse.

En fait, nous sommes préoccupés par l'étude des propriétés structurales des échantillons PMTx (x varie de 0 à 40%). Les caractérisations physico-chimiques ont été effectuées à l'aide de la spectroscopie de DRX, spectroscopie infrarouge et la spectroscopie Raman.

## 2 MATÉRIEL ET MÉTHODE

Les échantillons PT et PMTx ont été préparés par la voie solide conventionnelle. Les oxydes :  $PbO$ ,  $TiO_2$ , et  $MnO_2$  utilisés ont des valeurs de pureté supérieure ou égale à 99.0 %. Les échantillons PMT ont été synthétisés selon la formule  $Pb(Mn_xTi_{1-x})O_3$ . Un excès de 10% de l'oxyde de plomb a été ajouté pour compenser son éventuelle volatilisation lors de l'étape de recuit. La température de calcination des poudres élaborées est de l'ordre de 800 °C, pendant une durée de quatre heures.

## 3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

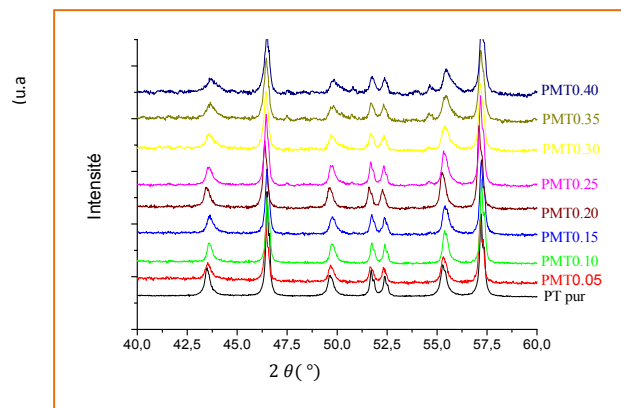
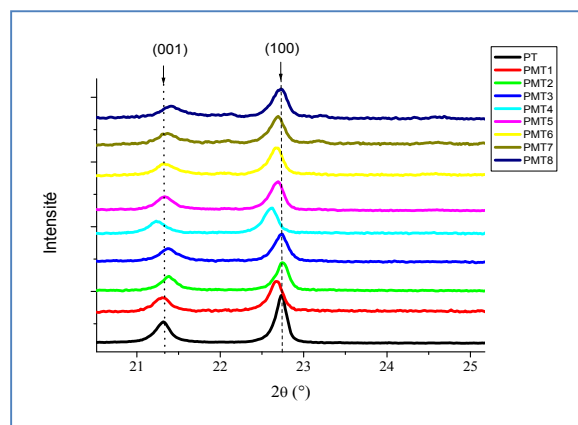


Fig. 1. Spectres de diffraction des rayons X des poudres PMT calcinées à 800°C durant 4 heures

A une température de calcination de l'ordre de 800 °C nous avons pu vérifier la cristallisation des poudres élaborées. Les pics de diffraction étroits montrent que les poudres sont de bonne qualité cristalline. Cette qualité est moindre pour les compositions supérieures à 30%, où les pics sont relativement plus élargis, et pour lesquels il y a apparition d'un pic à 54° qui devient de plus en plus prononcé, au fur et à mesure que la concentration du dopant augmente. Cependant, comme le montre la figure 1, la phase tétragonale est conservée, pour tous les échantillons PMTx.



**Fig. 2. Positions des pics (001) et (100) en fonction de la concentration en Mn**

D'après la figure précédente, nous avons pu observer l'effet du dopage par le manganèse sur les pics (001)<sub>T</sub> et (100)<sub>T</sub> de la phase tétragonale obtenu par la poudre pure de PT. On remarque que, l'intensité du pic (001) décroît au fur et à mesure que le taux en Mn augmente. Sous effet de l'incorporation de ce dernier, les positions de ces deux pics changent en se déplaçant vers les petits angles. En ce qui concerne la largeur à mi-hauteur, les valeurs calculées sont de plus en plus élevées par augmentation de la concentration en Mn.

L'influence de l'incorporation ou l'addition du Mn a été aussi étudiée par le calcul des paramètres de maille. Ce calcul a été fait à l'aide du logiciel Celref sur les résultats de DRX. Les valeurs obtenues sont rassemblés dans le tableau 1.

**Tableau 1. Paramètres de maille a et c des échantillons PMTx**

Echantillon	c (Å)	a (Å)	c/a
PT	4.1600	3.8999	1.0666
PMT0.05	4.1500	3.8999	1.0641
PMT0.10	4.1500	3.8999	1.0641
PMT0.15	4.1500	3.8999	1.0641
PMT0.20	4.1619	3.9099	1.0644
PMT0.25	4.1619	3.8999	1.0671
PMT0.30	4.1500	3.8990	1.0643
PMT0.35	4.1500	3.8990	1.0643
PMT0.40	4.1450	3.8990	1.0630

On remarque la forte déformation de la matière de PT pur, c/a égal à 1,0666; cette forte distorsion peut affecter significativement les propriétés de ce dernier, en particulier la polarisation spontanée.

Nous remarquons aussi que les paramètres de maille sont très sensibles à la variation de la composition; la variation de ces paramètres est reliée à la distorsion de la structure tétragonale définie par le rapport c/a. Comme nous pouvons le constater, et pour un taux de 40%, la valeur de c/a a baissé jusqu'à 1,0630. En outre, l'échantillon PMT25 dispose de la plus grande valeur de la distorsion, c'est une valeur supérieure à celle de PT pur. Pour les valeurs de x supérieures à 0,25 la distorsion du réseau pérovskite subit une forte diminution. Et, dans l'intervalle 0,20 à 0,30, on observe une augmentation des valeurs du rapport c/a supérieures à 1.064.

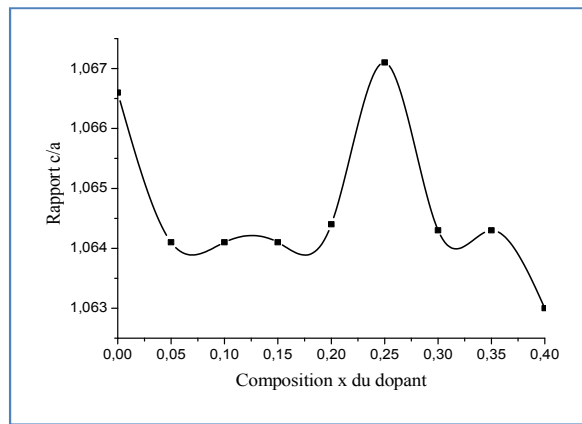
Ceci peu être expliqués par la différence entre les rayons ioniques de Mn et Ti, et donc par l'effet des longueurs de liaisons covalentes que peu former le plomb avec le titane et le plomb avec le manganèse.

Dans la classification périodique : dans une famille (colonne), les longueurs de liaisons covalentes augmentent quand le numéro atomique Z augmente car le nombre de couches électroniques augmente, et dans une période (ligne), ils diminuent quand Z augmente car l'affinité électronique augmente. La longueur de la liaison Pb-Ti plus grande que celle de Pb-Mn, peu expliquer la diminution de c par incorporation de Mn.

On remarque aussi que, dans l'intervalle de 0 % à 15 %, c diminue légèrement. Or de 20% à 30 %, la valeur du paramètre de maille a diminue et c augmente alors que de 35% à 40%, c diminue légèrement.

En conclusion, l'incorporation de l'atome Mn en site B (Ti) est effective vu les changements opérés sur les valeurs des paramètres de maille a et c.

Le schéma suivant montre les résultats de la caractérisation structurale du matériau PMTx où x varie de 0 jusqu'à 0.40.

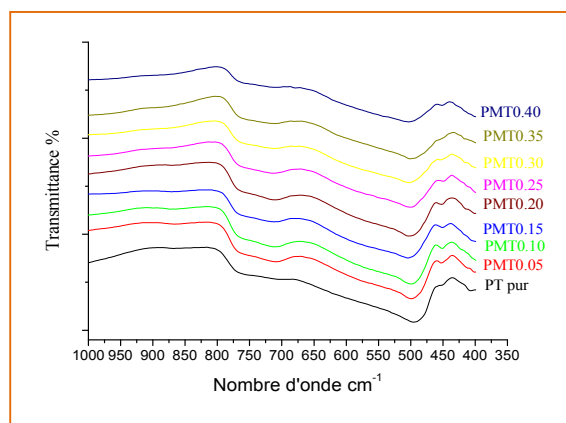


**Fig. 3. Caractéristique structurale des poudres PMTx**

Nous avons utilisé la relation de Scherrer pour avoir une idée sur les valeurs des tailles des cristallites des poudres fines élaborées, et sur l'effet de l'augmentation de la composition en Mn dans la matrice de PT. Les résultats que nous avons trouvés sont rassemblés dans le tableau 2. Comme nous pouvons l'observer, au fur et à mesure que le taux du manganèse augmente, la taille des cristallites décroît.

**Tableau 2. Taille des cristallites des échantillons PMTx**

Echantillon	Taille des grains (nm)
PT	37.31
PMT0.05	30.31
PMT0.10	28.55
PMT0.15	25.53
PMT0.20	22.04
PMT0.25	20.21
PMT0.30	9.33
PMT0.35	5.27
PMT0.40	4.76



**Fig. 4. Spectres infrarouges des échantillons PMT**

Les allures des spectres IR des échantillons PMT sont très semblables et similaires à celle du PT pur, montrant une bande de vibration comprise entre 500 et 700  $\text{cm}^{-1}$ , caractérisant la bande d'absorption de la structure pérovskite ([10],[11],[12],[13]) et confirmant la formation et la stabilisation de la structure pérovskite à 800 °C, résultat conforme à l'évolution des spectres de diffraction des rayons X.

La spectroscopie Raman, pour sa part, est une technique de caractérisation qui accompagne la spectroscopie IR. Elle donne des renseignements sur la structure des composés : nature et environnement des atomes, liaisons interatomiques, symétrie, structures cristallines [14],[15].

Dans le tableau 3, des fréquences de modes donnés par plusieurs auteurs [16] sont combinées.

**Tableau 3. Les fréquences des phonons de la phase quadratique à  $T = 23$  °C donné par:**

**R1: Frey et Silberman (1976)**

**R2 = Burns et Scott (1973)**

**R3 = tornberg et Perry (1970)**

Phonons	Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	R1	R2	R3
E(TO1)	88	89	119
A1(TO1)	147	127	162
E(LO1)	128	128	128
A1(LO1)	189	215	180
E(TO2)	270	220	272
A1(TO2)	359	364	355
E(LO2)	439	445	450
A1(LO2)	465	445	
E(TO3)	505	508	512
A1(TO3)	646	651	614
E(LO3)	723	717	687
A1(LO3)	796	797	790
E(TO4+LO4)+B1	289	290	294

La figure 4 montre l'évolution des spectres Raman des échantillons PT et PT dopé au manganèse, avec x variant de 0 jusqu'à 40%, en fonction du nombre d'onde (dans l'intervalle de 800 à 100  $\text{cm}^{-1}$ ). Dans le tableau 4, nous avons regroupé les différents modes de vibration et leurs fréquences en fonction de la composition.

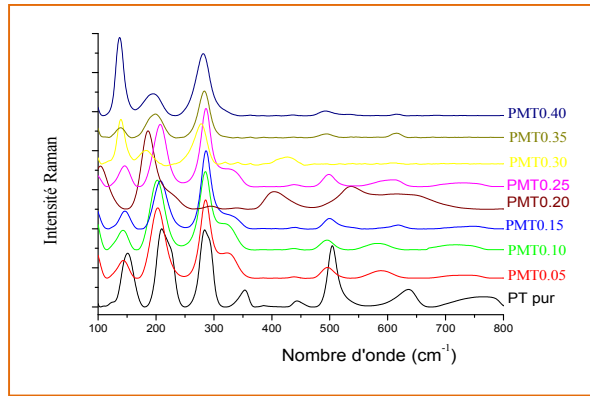


Fig. 5. Spectres Raman des échantillons PMT

Tableau 4. Positions des modes actifs pour les échantillons PT pur et dopé

Modes	PT	PMT1	PMT2	PMT3	PMT4	PMT5	PMT6	PMT7	PMT8
E(1TO)	--	--	--	--	--	--	--	--	--
E(1LO)	--	--	--	--	--	--	--	--	--
A1(1TO)	148.89	144.90	142.41	147.24	104.38	144.90	140.07	137.73	135.39
E(2TO)	209.22	204.42	201.94	206.67	185.26	206.76	182.92	199.60	197.26
B1+E	284.13	285.31	285.31	287.65	--	287.65	275.80	282.97	280.63
A1(2TO)	352.61	325.82	323.48	337.67	404.36	330.50	--	--	--
E(2LO)	446.16	--	--	--	--	--	--	--	--
E(3TO)	502.26	497.24	497.24	499.58	535.26	497.24	428.20	492.41	490.07
A1(3TO)	635.31	590.11	582.95	618.63	635.31	606.79	609.13	613.95	616.29
E(3LO)	757.85	732.86	723.35	747.20	--	730.52	--	--	--

Pour  $x = 0$ , il existe 10 modes phonons actifs : E(LO3), A1(TO3), E(TO3), E(LO2), A1(TO2), B1+E, E(TO2), A1(TO1), E(LO1) et E(TO1) caractéristiques de la phase quadratique de  $\text{PbTiO}_3$  [17],[18].

Pour  $x > 0$  nous pouvons remarquer que presque tous les modes de vibration du PT pur sont présents dans les spectres Raman des différentes compositions. Nous remarquons également que le dopage par le manganèse provoque l’élargissement de certaines bandes Raman, accompagné par une remarquable décroissance en intensité de tous les pics. Ces changements peuvent être attribués à la présence de défauts créés pour assurer la neutralité électrique de la maille.

Par ailleurs, quand la concentration de Mn augmente nous pouvons observer une disparition progressive des modes E(LO3) et E(LO2), accompagnée par une décroissance relative en intensité du mode E(TO2), et d’un élargissement de la bande associée au mode A1(TO2).

Les deux modes A1(TO1) et E(TO1) de fréquences vers  $150 \text{ cm}^{-1}$  et  $80 \text{ cm}^{-1}$  approximativement sont des modes mous. Lors de la transition de la phase tétragonale vers la phase cubique, les modes mous se déplacent vers les basses fréquences [19]. Cette propriété est clairement vérifiée avec nos échantillons lorsque le taux en Mn augmente de 0% à 25%. Le caractère mou du mode A1(TO1) est donc confirmé pour les poudres PMT( $x < 20\%$ ). Nous remarquons aussi que l’intensité de ce dernier devient plus importante pour les concentrations 30 % et 40 %.

#### 4 CONCLUSIONS

Même si la voie solide est une méthode qui n’est pas très prometteuse nous avons pu avoir des poudres de bonne qualités cristalline mais au déterminent de la valeur de la température de calcination en comparaison à d’autres méthodes d’élaboration.

La spectroscopie de DRX a montré la bonne cristallisation des échantillons élaborés. Ainsi que l’effet de l’augmentation du pourcentage de Mn sur la phase cristalline, la distorsion de la maille et la température de calcination.

La spectroscopie IR et la spectroscopie Raman confirment les résultats déjà cité auparavant. Nous avons pu montrer, dans le cas de PT dopé au Mn une baisse de la qualité structurale pour des taux de Mn supérieurs à 20 % ; une dégradation

d'autant plus importante que le taux augmente. C'est ainsi qu'un traitement thermique adéquat serait en mesure d'améliorer la qualité pour les taux élevés.

En revanche, les échantillons PMTx, dans l'intervalle de 0 jusqu'à 40%, gardent la structure tétragonale de l'échantillon pur.

## REFERENCES

- [1] M.Kellati, « Elaboration par voie sol-gel et caractérisation des matériaux céramiques de type perovskite  $\text{PbTiO}_3$  dopés au lanthane ( $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}$ ) », thèse de doctorat, Faculté des sciences Dhar EL Mehraz Fès, 2002.
- [2] G.A. SMOLENSKII et A.I. AGRONOVSKAIA, "Dielectric polarization and losses of some complex compounds", Soviet Physics – Technical Physics, Vol.3, No.7, pp.1380-1382, 1958.
- [3] S.W. CHOI, T.R.SHROUT, S.J. JANG, and A.S. BHALLA, "Dielectric and pyroelectric properties in the  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  system", Ferroelectrics, Vol.100: pp. 29-38, 1989.
- [4] Y.H. CHEN and k. UCHINO, "substituent effects in  $0.65(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.35\text{PbTiO}_3$  piezoelectric ceramics", Journal of electro ceramics, Vol. 6:1: pp. 13-19, 2001.
- [5] Y.H. CHEN, S. HIROSE, D. VIEH LAND, S. TAKAHASHI, and K. UCHINO, "Mn-Modified  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  ceramics: improved mechanical quality factors for high power transducer applications", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 39,part1,Number 8: pp. 4843-4852, 2000.
- [6] J.H. PARK, J. PARK, J. G. PARK, B.K. KIM, and Y. KIM, "Piezoelectric properties in PMN-PT relaxor ferroelectrics with  $\text{MnO}_2$  addition", Journal of the European Ceramic Society, Vol.21: pp. 1383-1386, 2001.
- [7] C.M. BECK, N.W. THOMAS, and I. THOMPSON, "Manganese- doping of lead magnesium niobium titanate: Chemical control of dielectric properties", Journal of the European Ceramic Society, Vol.18: pp. 1685-1693, 1998.
- [8] YE, Z.G., DONG, M., Morphotropic domain structures and phase transitions in relaxor-based piezo-/ferroelectric  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$  single crystals. J. Appl. Phys., 2000. Vol.87, n°5: pp. 2312-2317
- [9] B.NOHEDA, "Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solution " Current Opinion in Solid State and Materials Science", Elsevier, Vol.6 : pp. 27-34 ,2002.
- [10] M.Ghasemifard, S.M.Hosseini, M.M.Bagheri-Mohagheghi, N.Shahtahmasbi, Structure comparaison of PMN-PT and PMN-PZT nanocrystal prepared by sol-combustion method at optimized temperatures, Physica E41 (2009)1701-1706.
- [11] Susana M.Olhero, Luis Garcia-Gancedo, Tim W.Button, Fernando J.Alves, José M.F.Ferreira, " Innovative fabrication of PZT pillar anays by a colloidal approach", Journal of European ceramic Society, 32(2012)1067-1075
- [12] M.Doreir BENZEBEIRI, thèse à l'Université Mentouri de constantine, « synthèse, étude structural et caractérisation des céramiques PZT de type pérovskite  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}[(\text{Zr}_{0.53},\text{Ti}_{0.47})_{0.75}\text{Sb}_{0.25}]\text{O}_3$  », 2012
- [13] L. Mrharrab, Y. Ababou, S. Sayouri, E. Ech-chamikh, Structural and dielectric characterizations of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ceramics, International Review of Physics (I.RE.PHY.), Vol. 8, N. 2, p. 65, Avril 2014
- [14] W.H. Press, BP. Flannery, SA. Teukolsky "Numerical recipes"Cambridge University Press 1986.
- [15] R. Mouras, M. D. Fontana, P. Bourson et A. V. Postnikov, " Lattice site of Mg ion in  $\text{LiNbO}_3$  crystal determined by Raman spectroscopy", Journal of Physics: Condensed Matter, (12):5053-5059, (2000).
- [16] Moulay el Hassaan IDRISSEI, thèse à l'Université de Metz, « spectre Raman et dynamique cristalline de la transition de phase cubique-quadratique dans  $\text{PbTiO}_3$  », 10 janvier 1989.
- [17] G.Burns, B, A. SCOTT, Phys. Rev. B7 (1972) 3088.
- [18] K. Limame, A.Housni, A. El Ghazouali, B. Jaber, K. Bouayad and S. Sayouri, « Seconde Rencontre Thématique : Systèmes Dynamiques et Systèmes complexes », El Jadida, 21-22 Décembre Maroc (2006).
- [19] G. Burns and B. A. Scott, Phys. Rev. B7, 3088 (1973).