

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences et de la technologie

Département : Chimie industrielle

Ref :



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية
المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention
Du diplôme de
Doctorat en sciences en : Chimie industrielle

Spécialité (Option) : Génie chimique

**Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et
détermination de la frontière morphotropique (FMP)**

Présentée par :
Fraes KAHOUL

Soutenue publiquement le : 02 / 05 / 2013

Devant le jury composé de :

Dr. S. E. BOUAOUD	Professeur	Président	Université de Constantine
Dr. A. BOUTARFAIA	Professeur	Rapporteur	Université de Ouargla
Dr. H. MERAZIG	Professeur	Examineur	Université de Constantine
Dr. A. MEGHEZZI	Professeur	Examineur	Université de Biskra
Dr. D. BARKAT	Professeur	Examineur	Université de Biskra
Dr. C. BOUDAREN	Professeur	Examineur	Université de Constantine

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes chers parents que dieu les garde.

A mes chers frères et sœurs.

A ma femme Chahrazed.

A tous mes amis.

A toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

A mes parents

« Et par miséricorde; abaisse pour eux l'aile de l'humilité; et dis : "Ô mon Seigneur, fais-leur; à tous deux; miséricorde comme ils m'ont élevé tout petit". » Coran

A mes frères et sœurs.

On se bagarre, on se chamaille, mais pour faire des bêtises on est toujours d'accord ! Fâchés pour un jour... frère et sœur pour toujours !

A ma femme

Pour leur soutien, leur patience, leurs encouragements et l'aide précieuse qu'ils m'ont apporté durant ces années de thèse.

A mes amies et à tout ce qui vont lire un jour ce manuscrit.

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit, sont le fruit de trois ans et demi de thèse. Au sein de laboratoire de chimie appliquée (LCA) de l'Université Mohamed Kheider-Biskra. C'est avec émotion que je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à l'aboutissement de ce travail. Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai eu le plaisir d'échanger, de travailler, d'avancer et d'évoluer...

Je remercie vivement mon directeur de thèse Monsieur le professeur Ahmed BOUTARFAIA, qui a encadré mes travaux pendant ces trois années. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour son dévouement, ses conseils éclairés, et son suivi universitaire. Malgré ses lourdes responsabilités, il a su répondre à toutes mes sollicitations, l'aide et la confiance qu'il a su m'accorder ont largement contribué à l'avancement de mes travaux. Je le remercie aussi pour le temps qu'il a passé à la relecture de mon manuscrit de thèse, avec les corrections et suggestions pertinentes qui ont suivi...

J'adresse toute ma gratitude à Monsieur le professeur S.E. BOUAOUD, professeur à l'université de Constantine, pour avoir accepté d'examiner ce manuscrit et de présider la soutenance de thèse.

Que Monsieur H. MERAZIG, professeur à l'université Constantine, Monsieur A. MEGHEZZI, Professeur à l'université Biskra, Monsieur D. Barkat, Professeur à l'université Biskra et Monsieur C. BOUDRAA, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, trouvent ici toute l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté d'être examinateurs de ce travail.

Je veux également exprimer mes remerciements les plus sincères à M^{elle} Zelikha NECIRA, Maître assistante à l'Université de Biskra, pour son soutien permanent, ses critiques et sa participation au bon déroulement de ce travail.

Je ne peux manquer de remercier Mon amis et collègue au laboratoire : Louanes HAMZIOUI de son aide irremplaçable pour la réalisation de ce travail. Sa gentillesse, ses grandes qualités humaines.

Je remercie Saida SEGHIROU et Hayat BENMACHICHE responsables de laboratoire de physique et de chimie de l'Université de Biskra, pour leur aide matérielle et moyens qu'ils ont mis à ma disposition, leur disponibilité et leur encouragement.

Je remercie toute ma famille et mes amis pour leur soutien. Et enfin, merci beaucoup à Saliha et Ferhat, respectivement ma mère et mon père, merci pour vos prières, vos encouragements et votre soutien. Vous êtes dans mon cœur. Merci à ma sœur Alima, son mari Ridha et mes petites princesses, Aya, Sara, Meryem et Hanna, pour leur amour. Merci au destin, "maktoub"!

« Le savant n'étudie pas la nature parce qu'elle est utile, il l'étudie parce qu'il y prend plaisir et il y prend plaisir parce qu'elle est belle. Si la nature n'était pas belle, elle ne vaudrait pas la peine d'être connue, la vie ne vaudrait pas la peine d'être vécue. »

Henri Poincaré, Science et méthode (1908)

Summary

This work has for objective, the synthesis and development, the survey of the dielectric, piezoelectric and mechanical properties of a new material made by ceramics PZT type of structure perovskite in the ternary system: $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3-x\text{Sm}(\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})\text{O}_3$ with $x = 2\%$, $41\% \leq y \leq 57\%$.

A substitution in site A and B was carried out in order to ameliorate its physical properties.

The samples chosen for this survey have been prepared by a synthesis method in strong way. The samples have undergoes a sintering with: 1100, 1150, 1180 °C successively, in order to optimize the temperature of sintering where the density of the sample is maximal (near to the theoretical density) and therefore the product of better physical quality.

Different techniques of characterization have been used for this survey as, the diffraction of the X-rays, the scan electronic microscopy (SEM), atomic force microscopic (AFM) and the electric measures.

The diagrams of diffraction of the X-rays indicated that the compositions near to the MPB, are located in the range $51 \leq y \leq 55\%$ and the morphological survey of the different samples showed that the ceramics PZT-SFN (55/45) sintered to 1180 °C near to the MPB favored the growth of the grains.

The survey of the dielectric properties of all samples showed a strong dielectric constant for the two samples 53/47 ($\epsilon_r=13583,036$) and 55/45 ($\epsilon_r=13072,59$), a lower loss constant 1,29 % for the sample 53/47 and 1,258 % for the sample 55/45 supposed to be near the morphotropic phase boundary where coexists the two phases tetragonal (T) and rhombohedral (R).

The survey of the piezoelectric properties of the two samples 53/47, 55/45 also showed a maximal value of the planar electromechanical coupling factor (0,63 for the sample 53/47 and 0,619 for the sample 55/45). These results are similar to the results found by other authors.

Key words : Dielectric properties / Piezoelectric properties / PZT / Perovskite structure / X-rays diffraction by the powder / Morphotropic phase boundary / Ferroelectric / Scan electronic microscopy (SEM) / Rhombohedral phases / Tetragonal phases / Dielectric constant / loss constant.

Résumé

Ce travail a pour objectif, la synthèse et l'élaboration, l'étude des propriétés diélectriques, piézoélectriques et mécaniques d'un nouveau matériau en céramique de type PZT de structure pérovskite dans le système ternaire : $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3-x\text{Sm}(\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})\text{O}_3$ avec $x = 2\%$, $41\% \leq y \leq 57\%$.

Une substitution en site A et B a été réalisée afin d'améliorer ses propriétés physiques.

Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par la méthode de synthèse à voie solide. Les échantillons ont subi un frittage à : 1100, 1150, 1180 °C successivement, afin d'optimiser la température de frittage où la densité d'échantillon est maximale (près de la densité théorique) et donc le produit de meilleure qualité physique.

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour cette étude telles que, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage MEB, la microscopie à force atomique (AFM) et les mesures électriques.

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont indiqué que les compositions près de la FMP, se situent dans la gamme $51 \leq y \leq 55\%$ et l'étude morphologique des différents échantillons a montré que la céramique PZT-SFN (55/45) fritté à 1180 °C près de la FMP a favorisé la croissance des grains.

L'étude des propriétés diélectriques de tous les échantillons a montré une forte permittivité diélectrique pour les deux échantillons 53/47 ($\epsilon_r=13583,036$), 55/45 ($\epsilon_r=13072,59$) et un faible facteur de dissipation 1,29 % pour l'échantillon 53/47 et 1,258 % pour l'échantillon 55/45 supposés près de la frontière morphotropique de phase où coexiste les deux phases tétragonale (T) et rhomboédrique (R).

L'étude des propriétés piézoélectriques des deux échantillons 53/47, 55/45 a montré également une valeur maximale du facteur de couplage électromécanique planaire (0,63 pour l'échantillon 53/47 et 0,619 pour l'échantillon 55/45). Ces résultats sont semblables aux résultats trouvés par d'autres auteurs.

Mots clés : Propriétés diélectriques / Propriétés piézoélectriques / PZT / Structure perovskite / Diffraction des rayons X sur poudre / Frontière morphotropique de phase / Ferroélectricité / Analyse microscopique électronique à balayage (MEB) / Phase rhomboédrique / Phase tétragonale / Permittivité diélectrique / Facteur de dissipation.

PUBLICATIONS INTERNATIONALES:

- 1- Fares Kahoul, Louanes Hamzioui, Nora Abdessalem, Ahmed Boutarfaia, "Synthesis and Piezoelectric Properties of $\text{Pb}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}[(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{0.98}(\text{Fe}^{3+}_{1/2}, \text{Nb}^{5+}_{1/2})_{0.02}]\text{O}_3$ Ceramics" Materials Sciences and Applications, 2012, 3, 50-58.
- 2- Louanes Hamzioui, Fares Kahoul, Nora Abdessalem, Ahmed Boutarfaia, " Study of Dielectric and Piezoelectric Properties in the Ternary System $\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[\{(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{1/2}, \text{Ta}^{5+}_{1/2})_{0.02}\}_{1-z}\text{P}_z]\text{O}_3$ Doping Effects" Materials Sciences and Applications, 2012, 3, 41-49.

PUBLICATIONS NATIONALES:

- 1- Fares Kahoul, Ahmed Boutarfaia, Louanes Hamzioui " Caractérisations microstructurales de la céramique ferroélectrique dans le système ternaire : $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y})\text{O}_3-x\text{Sm}(\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})\text{O}_3$ ", Algerian Journal Of Advanced Materials. Vol 5, p 217-220, (2008).
- 2- Kahoul F, Boutarfaia A, Hamzioui L" Dopage, étude des propriétés physiques des céramiques : PZT-SFN", Revue Algérienne de physique. Vol 4, p 52-57, (2010).
- 3- A. Fares Kahoul, B. Ahmed Boutarfaia, C. Louanes Hamzioui " Etude des propriétés isolantes d'un nouveau matériau de céramique piézo-électrique", Algerian Journal Of Technology AJOT. An International Publication of Engineering Science Proceedings Série B- Numéro Spécial, p 48-53, (2011).

4- L. Hamzioui, A. Boutarfaia, F. Kahoul "EFFECT OF P₂O₅ ADDITION ON THE MICROSTRUCTURE AND DIELECTRIC PROPERTIES OF Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr³⁺_{0.5}, Ta⁵⁺_{0.5})_{0.02}]O₃ ", revue Verres, Céramiques & Composites, Vol.1, N°2 (2011), 34-41.

الملخص

يهدف هذا العمل إلى التحضير و الاصطناع، و دراسة الخصائص العازلة و الكهروميكانيكية (بيزوكهربائية) و الميكانيكية لمحلول صلب من السيراميك من الصنف PZT ذي البنية البيروفسكيتية وهذا بعد إضافة ثلاث مركبات (Sm₂O₃, Fe₂O₃, Nb₂O₅) بنسب كتلية صغيرة للشبكة البلورية ذي الصيغة الكيميائية الجديدة : $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3-x\text{Sm}(\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})\text{O}_3$ حيث : $x = 2\%$, $41\% \leq y \leq 57\%$. تمت دراستنا بإجراء استبدالين في الموقعين A و B من أجل تحسين هذه الخصائص الفيزيائية.

العينات المختارة لهذه الدراسة تم تحضيرها بواسطة التفاعل الصلب ثم تم تعريضها لدرجات حرارية مختلفة و عالية (1100، 1150، 1180 م°) لتحديد الحرارة المثالية التي تكون عندها كثافة السيراميك عالية (قريبة من الكثافة النظرية) التي توافق المركب ذو الخصائص الفيزيائية الجيدة.

عدة تقنيات للفحص استعملت لهذه الدراسة مثل : إنعراج الأشعة السينية على المساحيق، المجهر الإلكتروني الماسح، قوة المجهر الذري و القياسات الإلكترونية.

نتائج تحاليل الأشعة السينية بينت أن المركبات القريبة من (FMP) موجودة في المجال $51 \leq y \leq 55\%$ ، أما الدراسة المورفولوجية لمختلف العينات بينت أن السيراميك PZT-SFN (55/45) والمقسى في الدرجة 1180 م° و القريب من FMP ساعد على نمو و تداخل الحبيبات.

دراسة الخواص العازلة لمختلف العينات أثبتت أن ثابت العزل الكهربائي عالي بالنسبة للعينتين 53/47 $(\epsilon_r=13583,036)$ ، 55/45 $(\epsilon_r=13072,59)$ و معامل ضياع صغير 1,29 % بالنسبة للعيينة 53/47 و 1,258 % بالنسبة للعيينة 55/45 القريبتين من الحد المورفوتروبي للطور الذي يحوي الطورين الرباعي (T) و المعيني (R) . دراسة الخواص البيزوكهربائية للعينتين 53/47 ، 55/45 أثبتت أيضا قيم معتبرة و عالية للثابت الكهروميكانيكي ($0,63$ بالنسبة للعيينة 53/47 و $0,619$ بالنسبة للعيينة 55/45). هذه النتائج مطابقة لما وجد في دراسات سابقة.

الكلمات المفتاحية : الخصائص العازلة / الخصائص البيزوكهربائية / PZT / بنية البيروفسكيت / انعراج

الأشعة السينية على المساحيق / الحد المورفوتروبي للطور / المجهر الإلكتروني الماسح / الطور المعيني / الطور الرباعي / ثابت العزل الكهربائي / معامل الضياع.

Sommaire

Liste des figures i

Liste des tableaux ii

INTRODUCTION GENERALE 1

Références bibliographiques 4

Chapitre I : Eléments bibliographiques

1- Introduction	7
2- Phénomène de la piézoélectricité	8
2-1- Symétrie et piézoélectricité	9
2-2- La pyroélectricité	11
2-3- La ferroélectricité	11
2-4- L'effet ferroélectrique	11
2-5- Cycle d'hystérésis	13
2-5-1- Différents types de polarisation	14
a)- Polarisation par charges d'espace (P_c)	14
b)- Polarisation par dipôles (P_d)	14
c)- Polarisation atomique ou ionique (P_a)	15
d)- Polarisation électronique (P_e)	16
2-6- Coefficients piézoélectriques	16
2-6-1- La constante piézoélectrique de charge d_{mn}	16
2-6-2- La constante piézoélectrique de tension g_{mn}	17
2-6-3 Coefficient de couplage électromécanique K	18
2-6-4- Coefficient de surtension mécanique Q_m	19
3- Applications des matériaux piézoélectriques	19
4- Vieillessement	20
5- La diélectricité	20
5-1- Propriétés diélectriques	21
6- L'élasticité	23

7- Température de Curie	23
8- Transition de phase	24
9- Les matériaux piézoélectriques (les zircono-titanates de plomb)	25
9-1- Structure de la maille pérovskite	25
9-2- Condition de stabilité de la structure pérovskite	27
9-2-1- Condition d'électroneutralité	27
9-2-2- Condition Stoechiométrique	27
9-2-3- Condition Géométrique	27
9-3- Solution solide de PZT	28
9-4- Diagramme de phase de l'oxyde ternaire $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$	28
9-5-Directions de polarisation possibles de la maille pérovskite	30
9-6- Propriétés des pérovskites	30
9-7- Effet du dopage sur les propriétés piézoélectriques	31
Références bibliographiés	33

Chapitre II : Techniques de synthèse et de caractérisation

1- Introduction	38
2- La méthode céramique	38
3- Procédure expérimentale	39
3-1- Produits de départ	39
3-2- Elaboration	41
3-2-1- Préparation de la céramique	41
3-2-1-1- Préparation des poudres	41
3-2-1-2- Mise en forme	43
3-2-1-3- Frittage des échantillons compactés	44
4- Caractérisation morphologique des céramiques	46
4-1- La densité	46
4-2- La porosité	47
4-3- Microscopie électronique à balayage (MEB)	47
4-4- Microscopie à force atomique (AFM)	48
5- La diffraction des Rayons X	50
5-1- Diffractomètre à poudre	50
6- Caractérisations diélectriques et piézoélectriques	51

6-1- Les mesures diélectriques	51
6-1-1- Mesure de la constante diélectrique	52
6-1-1-1- Mesure directe : LCR mètre	52
6-1-2- Mesure du facteur de dissipation	53
6-1-3- Mesure de la résistivité et la conductibilité électrique	55
6-1-4- Mesure de la rigidité électrique (tension de claquage)	56
6-2- Les mesures piézoélectriques	56
6-2-1- La polarisation	56
6-2-2- Mesures des facteurs piézoélectriques par la méthode résonance - antirésonance	57
7- Conclusion	61
Références bibliographies	62

***Chapitre III : Détermination de la Frontière
Morphotropique de Phase (FMP) de la solution solide en
céramiques: $(1-x)Pb(Zr_y Ti_{1-y})O_3-xSm(Fe^{3+}_{0.5}, Nb^{5+}_{0.5})O_3$***

1- Introduction	67
2- Synthèse	68
3- Résultats et discussion	69
3-1- Etude morphologique des céramiques PZT-SFN	69
3-1-1- La densité	69
- Evolution de la densité en fonction de la température de frittage	69
- Evolution de la densité en fonction de la composition	70
3-1-2- La porosité	71
3-1-3- Microstructure	72
- La microscopie électronique à balayage (MEB)	72
- La microscopie à force atomique (AFM)	73
3-2- Etude structurale des PZT-SFN	78
3-2-1- Analyses par diffraction des rayons X	78
3-2-2- Evolution des paramètres de maille des PZT-SFN	90
- Evolution des paramètres de maille en fonction de la température de frittage	90

- Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition	91
3-3- Etude des propriétés diélectriques	93
3-3-1- La constante diélectrique (ϵ_r)	93
- Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage	93
- Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température	94
- Etude de la constante diélectrique en fonction de la composition en Zr	97
- Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence	98
3-3-2- Facteur de dissipation (Pertes diélectrique $\text{tg}\delta$)	100
- Evolution de $\text{tg}\delta$ en fonction de la température	100
- Etude du facteur de dissipation en fonction de la température frittage	101
- Etude du facteur de dissipation en fonction de la composition en Zr	102
- Etude du facteur de dissipation en fonction de la fréquence	103
3-3-3- La résistivité (ρ) et la conductibilité électrique (γ)	105
- Etude de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température	105
- Etude de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température de frittage	109
- Etude de la résistivité et de la conductibilité en fonction du taux de Zirconium	110
3-4- La rigidité électrique	111
3-5- Etude des propriétés piézoélectriques	111
3-5-1- Le facteur de couplage électromécanique planaire K_p	112
- Evolution de K_p en fonction de la température de frittage	112
- Evolution de K_p en fonction du taux de Zirconium	112
- Evolution de K_p en fonction de la température	113
3-5-2- Le coefficient piézoélectrique de charge d_{31}	114
- Variation de d_{31} en fonction de la composition en Zr	114
- Variation de d_{31} en fonction de la température de frittage	115
- Variation de d_{31} en fonction de la température	116
3-5-3- La variation du coefficient piézoélectrique de tension g_{31}	117
- En fonction de la température de frittage et du taux de Zirconium	117
- En fonction de la température	119
3-6- Etude des propriétés mécaniques	119
3-6-1- Le facteur de qualité mécanique Q_m	119
- Evolution de Q_m en fonction de la température de frittage et du taux de Zirconium	119
- Evolution de Q_m en fonction de la température	121
3-6-2- Le module de Young E	121

- Variation de E en fonction de la température de frittage	121
- Variation de E en fonction de la composition en Zr	122
- Variation de E en fonction de la température	123
4- Conclusion	124
Références bibliographies	126

<i>CONCLUSION GENERALE</i>	130
-----------------------------------	-----

<i>Annexe I</i>	133
------------------------	-----

Liste des figures

Figure I.1 : Effet direct On applique une force, on recueille une tension	8
Figure I.2 : Effet inverse On applique une tension, on recueille une déformation	8
Figure I.3 : Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité	9
Figure I.4 : Classification cristalline des matériaux diélectriques	10
Figure I.5 : Hiérarchie des matériaux cristallins ayant des propriétés piézoélectriques	10
Figure I.6 : Orientation des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique	12
Figure I.7 : Illustration schématique des murs de domaines de 180° et de 90°	12
Figure I.8 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique	13
Figure I.9 : Déplacement de porteurs libres qui se concentrent aux défauts, joints de grains, surfaces,...., créant une polarisation aux interfaces	14
Figure I.10 : Déplacement de dipôles permanents (molécules par exemple) qui s'orientent pour être parallèles au champ	15
Figure I.11 : Déplacement relatif d'ions de charges opposées les uns par rapport aux autres	15
Figure I.12 : Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes	16
Figure I.13 : Mode radial de vibration d'un échantillon sous forme de disque	18
Figure I.14 : Les différentes applications des couches minces ferroélectriques	20
Figure I.15 : La polarisation d'un matériau diélectrique	21
Figure I.16 : Représentation de la polarisation d'un matériau diélectrique	23
Figure I.17 : Transition de phase de type displacif dans BaTiO ₃ de structure pérovskite A= Ba, B=Ti	24
Figure I.18 : Maille cubique de PZT	26
Figure I.19 : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres	26
Figure I.20 : Diagramme de phase du Pb(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ tiré de Jaffe et al la zone grisée est la zone morphotropique	29

Figure I.21 : Directions de polarisation possibles pour une maille Quadratique ou rhomboédrique	30
Figure I.22 : Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs	32
Figure II. 1 : Schéma de l'élaboration d'une céramique piézoélectrique de type PZT	41
Figure II. 2 : Schéma du pressage axial	43
Figure II. 3 : Evolution de l'activité de PbO en fonction de la température pour différents mélanges	45
Figure II. 4 : Dispositif de frittage	46
Figure II. 5 : Schéma du MEB	48
Figure II. 6 : Schéma de principe du microscope à force atomique	49
Figure II. 7 : Principe du diffractomètre à poudre	51
Figure II. 8 : Schéma du dispositif de mesure de la permittivité diélectrique en fonction de la température	52
Figure II.9 : Angle de perte diélectrique	54
Figure II.10 : Schéma équivalent d'un condensateur	54
Figure II.11 : Montage représentant la méthode de mesure de la tension de claquage d'un isolant	56
Figure II.12 : Schéma représentant le processus de polarisation	57
Figure II.13 : Schéma représentant le principe de la méthode résonance – antirésonance	58
Figure. II.14 : Schéma équivalent d'un matériau piézoélectrique	58
Figure III.1 : Evolution de la densité en fonction de la température de frittage	69
Figure III.2 : Evolution de la densité en fonction de la concentration de Zr (%)	70
Figure III.3 : variation de la porosité en fonction de la température de frittage	71
Figure III.4-1 : Les photographies prises par le microscope électronique à balayage pour les trois compositions frittés à 1180 °C :	72
(a)- $Pb_{0.98} Sm_{0.02} [(Zr_{0.47} Ti_{0.53})_{0.98} - (Fe^{3+}_{0.5}, Nb^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$	
(b)- $Pb_{0.98} Sm_{0.02} [(Zr_{0.49} Ti_{0.51})_{0.98} - (Fe^{3+}_{0.5}, Nb^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$	
(c)- $Pb_{0.98} Sm_{0.02} [(Zr_{0.53} Ti_{0.47})_{0.98} - (Fe^{3+}_{0.5}, Nb^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$	

Figure III.19 : Variation de la résistivité en fonction de la température :	
a) 1100 °C, b) 1150 °C, c) 1180 °C	106
Figure III.20 : Variation de la conductibilité en fonction de la température	
a) 1100 °C, b) 1150 °C, c) 1180 °C	108
Figure III.21 : Variation de la résistivité et de la conductibilité en fonction de	
la température de frittage	109
Figure III.22 : Variation de la résistivité et de la conductibilité en fonction de	
la composition en Zr (%)	110
Figure III.23 : Variation du facteur de couplage en fonction de	
la température de frittage	112
Figure III.24 : Evolution du facteur de couplage en fonction de	
la composition en Zr (%)	113
Figure III.25 : Evolution du facteur de couplage en fonction de la température	114
Figure III.26 : Variation du coefficient de charge en fonction de	
la composition en Zr	115
Figure III.27 : Variation du coefficient de charge en fonction de	
la température de frittage	116
Figure III.28 : Variation du coefficient de charge en fonction de	
la température	117
Figure III.29 : Evolution du coefficient de tension en fonction de :	
a) la température de frittage	
b) la composition en Zr (%)	118
Figure III.30 : Evolution du coefficient de tension en fonction de	
la température	119
Figure III.31 : Evolution du facteur de qualité mécanique en fonction de :	
a) la température de frittage	
b) la composition en Zr (%)	120
Figure III. 32 : Evolution du facteur de qualité mécanique en fonction de	
la température	121
Figure III. 33 : Variation du module de Young en fonction de	
la température de frittage	122
Figure III. 34 : Variation du module de Young en fonction de	
la composition en Zr	123

Figure III.35 : Variation du module de Young en fonction de la température

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Nature et pureté des produits utilisés dans nos synthèses	39
Tableau III.1 : Différentes compositions préparées pour notre étude	68
Tableau III.2: Evolution de la taille moyenne des grains et de la rugosité des céramiques PZT-SFN en fonction de la température de frittage et du taux de Zr (%)	74
Tableau III.3 : Région de coexistence des phases Tétragonale-Rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant	79
Tableau III.4 : Nature des phases cristallographiques à 1100, 1150 et 1180 °C	89
Tableau III.5 : Valeurs de la rigidité électrique des différents échantillons frittés aux différentes températures	111

Introduction Générale

Depuis que l'effet piézoélectrique à été découvert par Pierre et Jacques Curie en 1880, les matériaux piézoélectriques ont été très largement utilisés dans les actionneurs ou les capteurs à cause de leur aptitude à convertir l'énergie électrique en énergie mécanique et vice versa. Ces matériaux dits intelligents peuvent être utilisés dans différentes applications comme les mécanismes d'injection, les moteurs piézoélectriques, les sonars et les cuves de nettoyage à ultrasons. Une limite à l'utilisation des matériaux piézoélectriques tient au fait qu'ils peuvent présenter une perte d'activité lorsqu'ils sont mis à des forts niveaux de sollicitations thermiques, électriques ou mécaniques. L'activité de ces matériaux est étroitement liée au fait qu'ils présentent une polarisation macroscopique due à l'existence, à l'échelle de la maille, d'un moment dipolaire résultant de l'absence de centrosymétrie. Parmi les matériaux piézoélectriques les plus utilisés, il existe une famille particulière pour laquelle la polarisation macroscopique peut être modifiée par l'application d'un champ électrique continu en amplitude et en direction. Ces matériaux dits ferroélectriques présentent en outre une polarisation rémanente à champ nul, responsable de leur anisotropie et des propriétés de conversion. Cette polarisation macroscopique est susceptible de varier lorsque le matériau est soumis à des fortes sollicitations électriques, mécaniques et thermiques, pouvant induire un comportement fortement non linéaire et hystérique et une baisse de l'efficacité de conversion. Les céramiques à base d'oxyde de plomb sont parmi les matériaux les plus utilisés. Il existe trois systèmes très largement étudiés et utilisés : les PZT (Zircono Titanate de Plomb), les PMN-PT et les PZN-PT. Dans ces trois systèmes, la composition peut jouer un rôle important et influencer la réponse de ces matériaux sous l'effet d'une excitation externe : ainsi, un faible taux de titanate conduit à une symétrie rhomboédrique alors qu'un taux élevé de PT conduit à une symétrie quadratique moins sensible aux sollicitations extérieure que la précédente.

Les zircono-titanates de plomb dits PZT, de structure pérovskite $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, font partie des céramiques ferroélectriques. Ils possèdent de bonnes caractéristiques piézoélectriques et un excellent coefficient de couplage électromécanique, ce qui explique leur rôle important dans le domaine de matériaux adaptatifs. Ces céramiques sont de loin les plus étudiés, deux raisons peuvent expliquer cet état de fait : la première réside dans la simplicité de cette structure et la seconde dans la grande flexibilité des substitutions ioniques envisageables. Il ainsi possible de modifier aisément les propriétés physiques de ces

composés, par des substitutions (dopage) appropriées : une substitution sur le site A ($AA'BO_3$); une substitution sur le site B ($ABB'O_3$) ou bien une substitution couplée sur les deux sites $AA'BB'O_3$ [1-4]. En fin, le contrôle de la granulométrie des matériaux synthétisés, car les propriétés des céramiques sont granulo-dépendante [5-8]. Ils sont utilisés dans de très nombreuses applications comme les générateurs d'impulsion, les transducteurs ultrasonores, les capteurs, les actionneurs, les dispositifs de positionnement ou les moteurs piézo-électriques.

A la température ambiante, la solution solide entre $PbTiO_3$ et $PbZrO_3$ présente deux phases ferroélectriques, une phase quadratique du côté riche en Titane, et une phase rhomboédrique du côté riche en Zirconium. La frontière entre ces deux phases est appelée morphotropique, et des caractéristiques électriques améliorées y sont observées. Cette frontière est observée pour $x = Zr/(Zr + Ti)$ très proche de 0,53.

De nombreux travaux effectués ces dernières années sur les céramiques piézoélectriques $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$ attestent de l'importance de ces matériaux au voisinage de la frontière morphotropique de phase où coexistent les deux phases et exhibent les valeurs les plus élevés de la constante diélectrique et du facteur de couplage. Cette frontière sépare les deux phases ferroélectriques, l'une tétragonale et l'autre rhomboédrique. Les fluctuations de la composition de la frontière morphotropique de phase (FMP) peuvent résulter de la température de frittage [9] et du temps de maintien de frittage.

Ce travail s'inscrit dans cette thématique et le choix de l'oxyde pérovskite est arrêté sur le Zircono Titanate de Plomb dopé.

Notre objectif est donc d'élaborer, de synthétiser et de caractériser un nouveau matériau en céramique substitués de formule générale : $(1-x)Pb(Zr_y Ti_{1-y})O_3-xSm(Fe^{3+}_{0.5}, Nb^{5+}_{0.5})O_3$; abrégée dans la suite PZT-SFN, mais également de relier leurs propriétés diélectrique et piézoélectriques à leur composition et notamment à la nature des substitutions en site A et B, ainsi qu'à leur homogénéité chimique et à leurs microstructure. Nous nous intéresserons plus particulièrement de déterminer la zone de coexistence des deux phases ferroélectriques où les propriétés sont meilleures et de sélectionner la température de frittage optimale.

Diverses méthodes sont employées pour localiser les compositions correspondantes à la frontière morphotropique de phase des céramiques de type PZT et ses dérivées (addition des dopants) [10]. Parmi ces méthodes utilisées pour l'investigation :

- 1) L'analyse par diffraction des rayons X (analyse des spectres des R-X).
- 2) Etudes des propriétés physiques (mesure des propriétés piézoélectriques et diélectriques).

Cette thèse s'articule autour de trois chapitres principaux

Le chapitre I est consacré à une présentation générale sur la piézoélectricité, et ferroélectricité et la pyroélectricité ainsi qu'à une revue bibliographique sur les céramiques ferroélectriques de structure pérovskite et sur les solutions solides PZT en particulier.

Le chapitre II revient sur la technique expérimentale utilisée pour l'élaboration des échantillons en céramiques par voie solide et résume les principales techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des céramiques élaborées telles que la caractérisation morphologique par la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM), la caractérisation structurale par diffraction des rayons X et un exposé des différents montages électriques pour les mesures diélectriques et piézoélectriques.

Le chapitre III concernera l'étude morphologique et structurale du système ternaire PZT-SFN. Ce chapitre présente également l'étude des propriétés diélectriques, piézoélectriques et mécaniques des PZT-SFN avec l'influence de la composition, la température, la température de frittage et la fréquence sur le comportement des différents facteurs électriques.

Nous terminons enfin cette présente thèse par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] **V. M. FERREIRA, F. AZOUGH, R. FREER and J. L. BAPTISTA**, *The effect of Cr and La on MgTiO₃ and MgTiO₃ – CaTiO₃ microwave dielectric ceramics*, *J. Matre. Res*, Vol 12, p 3293 – 3299, (1997).

- [2] **E. R. KIPKOECH, F. AZOUGH, R. FREER, C. LEACH, S.P. THOMPSON and C. C. TANG**, *Structural study of Ca_{0.7} Nd_{0.3} Ti_{0.7} Al_{0.3} O₃ dielectric ceramics using synchrotron X-ray diffraction*, *J. Eur. Ceram. Soc*, Vol 23, N°14, p 2677 – 2682, (2003).

- [3] **L. ZHOU, P. M. VILARINHO and J. L. BAPTISTA**, *Solubility of Bismuth oxide in Barium Titanate*, *J. Am. Ceram. Soc*, Vol 82, N°4, p 1064 – 1066, (1999).

- [4] **K. D. MADAL, L. BEHERA and K. ISMAIL**, *Electrical conduction and dielectric behavior of the Gd_{1-x}Ca_xCoO₃ system synthesized by chemical route (x = 0.10, 0.20, 0.30)*, *J. Alloys. Comp*, Vol 352, N°1-2, p 309 – 314, (2003).

- [5] **N. J. SHAW**, *Densification and coarsening during solid-state sintering of ceramics – a review of the models*, *Powd. Metallur. Interna*, Vol 21, N°3, p 16 – 29, (1989).

- [6] **H. GLEITER**, *Nanostructured materials: basic concepts and microstructure*, *Acta. Materialia*, Vol 48, N°1, p 1 – 29, (2000).

- [7] **A. POULON-QUINTIN**, *Comportement mécanique et microstructure de filaments céramiques Alumine-Zircone pour applications à haute température*, *Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de paris*, (2002).

- [8] **S. DAGDAG**, *Matériaux et revêtements céramiques multifonctionnel par PECVS et SPS pour l'intégration de puissance haute température-haute pression* *Thèse de doctorat, Institut Nationale Polytechnique de Toulouse*, (2005).

- [9] **S. K. MISHRA, D. PANDEY and A. P. SINGH,** *Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$ ceramics, Appl. Phys. Lett, Vol 69, N°12, p1707 - 1709, (1996).*
- [10] **V. KOVAL, C. ALEMANY, J. BRIANCIN, H. BRUNCKOVA and K. SAKSL,** *Effect of PMN modification on structure and electrical response of $xPMN-(1-x)PZT$ ceramic systems, J. Europ. Ceram. Soc, Vol 23, N°7, p1157-1166, (2003).*

Chapitre I

Eléments bibliographiques

Chapitre I

Dans ce premier chapitre, nous nous attacherons à présenter les concepts fondamentaux comme la piézoélectricité, la pyroélectricité et la ferroélectricité. Nous présentons également une partie sur les matériaux de type PZT, le diagramme de phase et, en particulier, la structure pérovskite et le principe de polarisation des céramiques. Puis après avoir rappelé les équations régissant la piézoélectricité, nous présentons les applications les plus répandues pour les matériaux piézoélectriques sous forme massive. Nous terminons par le phénomène de dopage et les différents effets de celui-ci sur les propriétés diélectriques, piézoélectriques et mécaniques.

Chapitre I

Éléments bibliographiques

1- Introduction

Une définition très générale d'une céramique pourrait être la suivante : une céramique est un matériau inorganique polycristallin, présentant une structure complexe de grains et de joints de grains [1].

Le terme générique de céramique recouvre des domaines aussi divers et variés que celui des céramiques traditionnelles (tuiles, briques, carreaux, ...), ou que celui des céramiques dites techniques à applications thermomécaniques ou électroniques (c'est bien entendu ce dernier domaine qui nous intéresse plus particulièrement) [2].

Les matériaux céramiques présentent une caractéristique essentielle par rapport à d'autres matériaux : les atomes ou constituants de leur réseau cristallin sont en général très solidement liés entre eux par des liaisons fortes (ioniques et covalentes) [3].

Les céramiques jouent actuellement un rôle de plus en plus important mettant à profil leurs propriétés électriques, électromécaniques, isolantes et optiques [4,5].

Depuis près de 40 ans, les céramiques Zircono-Titanate de Plomb de formulation générale $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$ (PZT) sont étudiées et massivement utilisées comme matériaux actifs dans de nombreuses applications industrielles (condensateurs électriques, écouteurs, microphones, les générateurs d'impulsions, les capteurs et les actionneurs.....), en raison de leurs excellentes propriétés piézoélectriques, diélectriques, électromécaniques remarquables et de leur coût très faible.

Les Zircono-Titanate de Plomb (PZT) sont élaborés à partir d'une composition intermédiaire et d'un mélange binaire de $PbTiO_3$ et de $PbZrO_3$ dans la zone de coexistence appelée "Frontière Morphotropique de phase (FMP)". Ceci est justifié par l'intense activité piézoélectrique de la PZT [6-8].

Les propriétés électromécaniques et piézoélectriques des céramiques PZT ont été améliorées par l'adjonction d'additifs [9,10].

2- Phénomène de la piézoélectricité

On appelle piézoélectricité, la propriété que possèdent certains matériaux (cristaux, céramiques, polymères ou composites) à pouvoir transformer une énergie électrique en une énergie mécanique. La charge électrique est proportionnelle à la contrainte mécanique imposée : c'est l'effet piézoélectrique direct (Figure I.1), l'effet réciproque, encore appelé effet inverse (Figure I.2), fait que l'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique du matériau. Ce sont les frères Curie qui ont observé et expliqué l'effet direct en 1880 [11]. Mais c'est Lippmann qui suggéra théoriquement l'effet inverse qui fut confirmé expérimentalement par les frères Curie.

La piézoélectricité peut se définir comme un phénomène de couplage entre énergie élastique et énergie électrique (relation entre deux variable : électrique et mécanique et vice-versa) [12].

Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur des isolants.

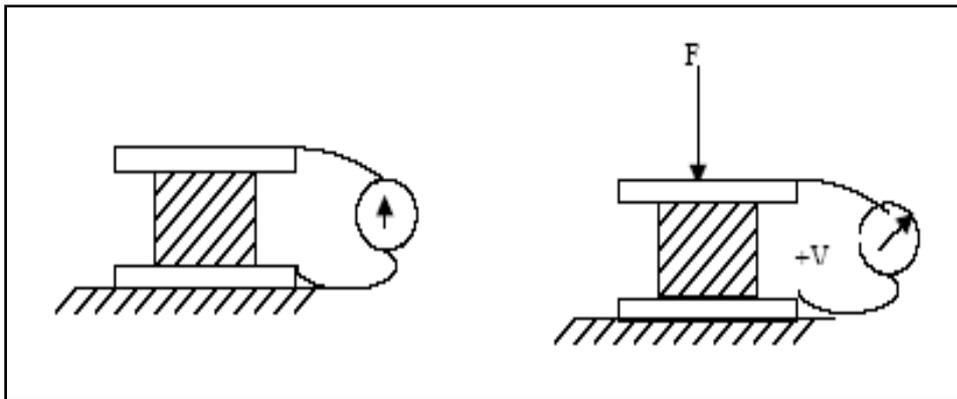


Figure I.1 : Effet direct on applique une force, on recueille une tension.

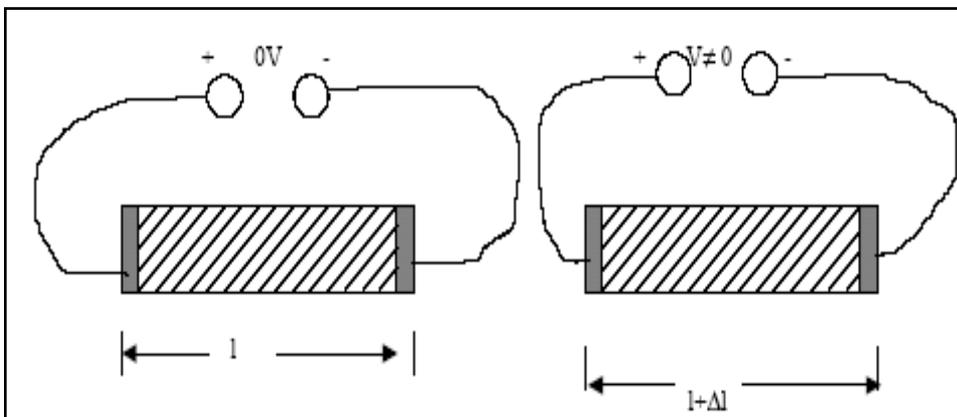


Figure I.2 : Effet inverse on applique une tension, on recueille une déformation.

2-1- Symétrie et piézoélectricité

A l'échelle cristalline, la piézoélectricité se manifeste par une polarisation de la maille. A l'échelle de la maille, elle résulte de la création de dipôles internes par séparation du centre de gravité des charges positives et de celui des charges négatives suite aux déformations sous l'action de contraintes. Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale dans l'existence ou non de la piézoélectricité. Tout corps présentant un centre de symétrie ne peut être piézoélectrique alors que les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent l'être (Figure I.3).

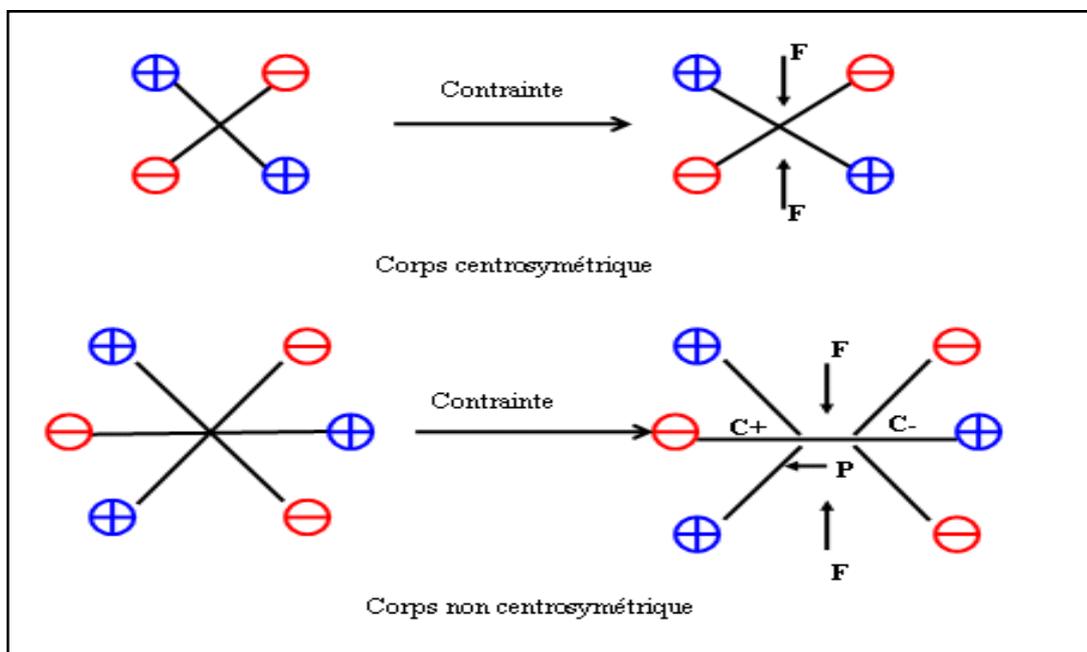


Figure I.3 : Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité.

L'application d'un champ électrique dans un matériau diélectrique provoque une orientation des moments dipolaires de la matière, qui donne lieu à une polarisation électrique macroscopique. Lorsqu'on coupe le champ, cette polarisation disparaît par effet de désorientation des moments (sauf dans le cas des matériaux ferroélectriques, comme nous allons le voir après). Parmi les 32 classes cristallines possibles pour les matériaux diélectriques (Figure I.4), 21 sont non-centrosymétriques, c'est à dire qu'elles ne possèdent pas de centre de symétrie. Parmi les classes non-centrosymétriques, 20 sont piézoélectriques, c'est à dire que, dans le cas d'un cristal soumis à l'action d'une contrainte mécanique, il y a création d'un moment dipolaire électrique, qui donne lieu à une polarisation macroscopique non-nulle

(le mécanisme inverse se produit également, l'action d'un champ électrique engendre une déformation mécanique du matériau). Parmi les classes piézoélectriques, 10 présentent une polarisation spontanée (permanente), les classes sont dites polaires. La polarisation spontanée varie avec la température, les classes sont pyroélectriques. Parmi celles-ci, certaines présentent la propriété d'avoir leur polarisation renversible sous l'effet d'un champ électrique : ce sont les classes ferroélectriques. Les matériaux ferroélectriques cumulent donc les propriétés de ferroélectricité, pyroélectricité, piézoélectricité, ont une classe cristalline non-centrosymétrique et sont, bien sûr, des diélectriques [13].

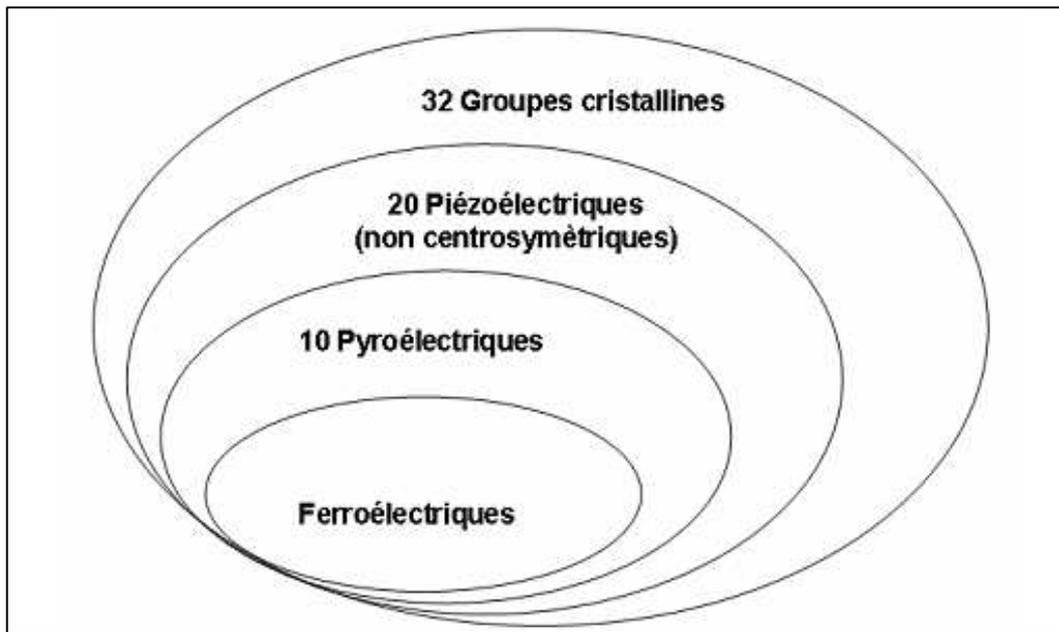


Figure I.4 : Classification cristalline des matériaux diélectriques.

La figure I.5 résume la hiérarchie des matériaux cristallins ayant des propriétés piézoélectriques. Parmi ces matériaux on trouve deux sous-classe formée par les matériaux pyroélectriques et ferroélectriques.

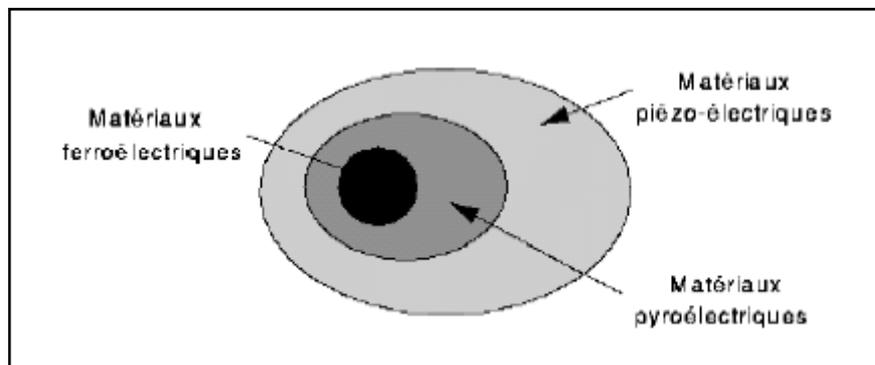


Figure I.5 : Hiérarchie des matériaux cristallins ayant des propriétés piézoélectriques.

2-2- La pyroélectricité

Dix des vingt classes cristallines piézoélectriques présentent une polarisation naturelle selon au moins une direction, appelée aussi polarisation spontanée (ou moment dipolaire permanent) [14]. L'amplitude du moment dipolaire étant fonction de la température, on peut observer la variation de la polarisation spontanée de ces cristaux en mesurant les charges écoulées dans un circuit fermé extérieur lorsqu'on fait varier la température. Ce sont des cristaux pyroélectriques [15].

2-3- La ferroélectricité

Les matériaux ferroélectriques forment un sous-groupe des matériaux pyroélectriques qui ont la particularité de pouvoir se polariser selon deux axes ou plus, pour lesquels l'axe polaire, est le support d'un dipôle permanent et mobile dans le réseau cristallin et ce, sous l'influence d'un champ électrique extérieur [14,15].

2-4- L'effet ferroélectrique

Les céramiques polycristallines ferroélectriques sont formées de grains et de joints de grains. Pour des raisons énergétiques chaque grain est divisé en domaines au sein desquels les dipôles sont orientés dans la même direction. Ces domaines sont séparés entre eux par des parois appelées murs de domaines (Figure I.6) [16]. En l'absence d'un champ extérieur, la direction de polarisation spontanée de chaque domaine est orientée au hasard, ce qui rend le matériau globalement non polaire. Néanmoins, lorsqu'un champ électrique est appliqué, un processus de réorientation des directions de polarisation se déclenche. Ainsi on observe une augmentation du nombre de domaines dont l'orientation est voisine de celle du champ appliqué et / ou la disparition des domaines qui ont une direction de polarisation contraire à celle du champ extérieur.

Dans les matériaux de structure perovskite, les domaines à 180° basculent complètement car le réseau ne subit pas de déformation structurale [17]. En revanche, les domaines à 71° , 109° (structure rhomboédrique) et 90° (structure tétragonale) (Figure I.7) induisent des déformations importantes du réseau cristallin [18, 19] qui se traduisent par une réorientation partielle de ces domaines. D'après Gerthsen, Hardtl et Schmidt [20], Le mouvement des murs

de domaines à 90° constitue le mécanisme primordial de pertes diélectriques et mécaniques dans les céramiques [21].

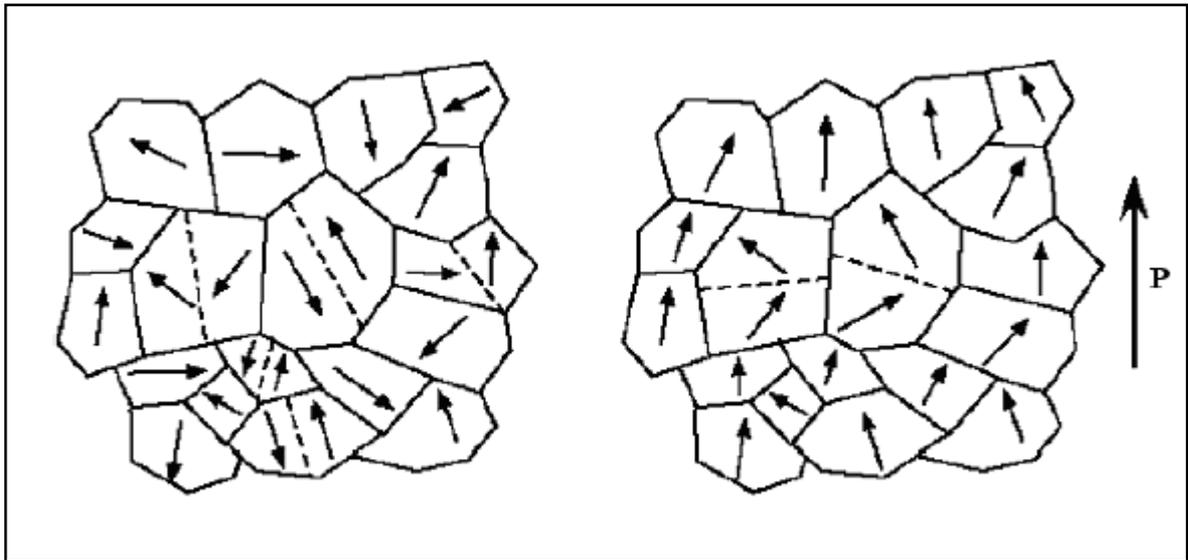


Figure I.6 : Orientation des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique.

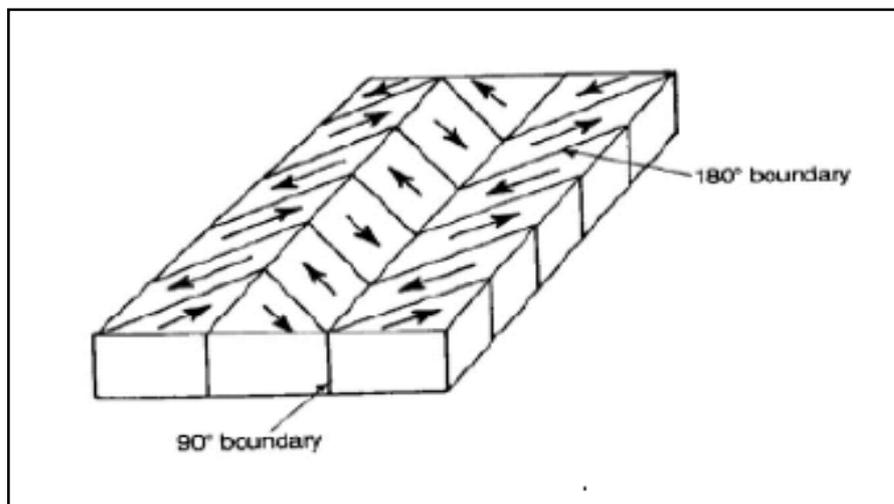


Figure I.7 : Illustration schématique des murs de domaines de 180° et de 90° [22].

2-5- Cycle d'hystérésis

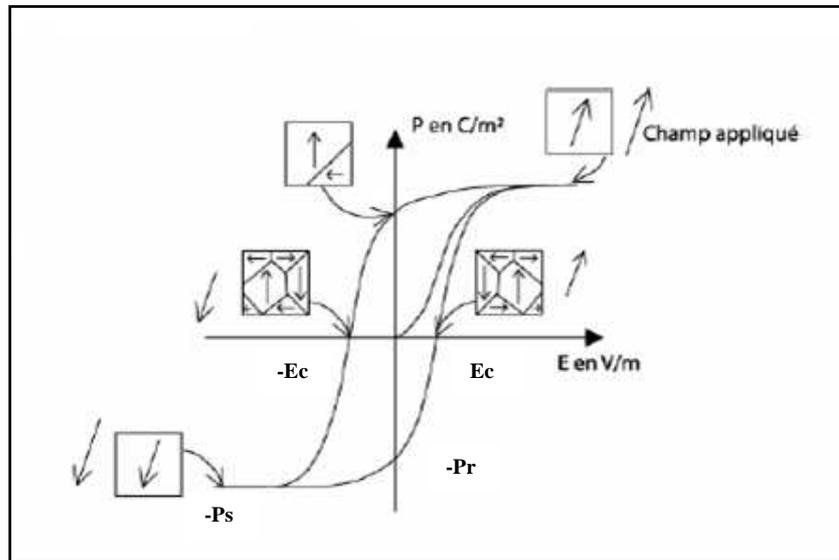


Figure I.8 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique.

Le schéma général d'une boucle d'hystérésis est représenté par la figure I.8. Ce cycle représente la variation de la polarisation \mathbf{P} en fonction du champ \mathbf{E} . Lorsqu'on applique un faible champ, la courbe démarre de l'origine mais avec seulement une variation très faible en fonction du champ appliqué, plus le champ augmente, plus le nombre de domaines orientés dans la même direction que le champ augmente, et plus la polarisation croît jusqu'à la saturation (\mathbf{P}_s). La polarisation \mathbf{P}_s définie par l'intersection de la tangente à la courbe à saturation avec l'axe OP , est la polarisation du matériau lorsque tous les dipôles sont alignés. Lorsque le champ décroît, la polarisation diminue et même lorsque le champ s'annule, le cristal conserve une polarisation appelée polarisation rémanente (\mathbf{P}_r). La polarisation va s'annuler lorsque le champ \mathbf{E} , appliquée dans la direction opposée, atteint une certaine valeur nommée champ coercitif (\mathbf{E}_c).

Comme précédemment, une augmentation du champ dans le sens opposé va entraîner un nouvel alignement des domaines et le cycle d'hystérésis est bouclé, en renversant le champ \mathbf{E} une fois de plus [23].

2-5-1- Différents types de polarisation [13]

Les moments dipolaires, de par leur nature et leur inertie, réagissent à l'action du champ électrique extérieur à des fréquences différentes. Ainsi, la polarisation totale d'un matériau diélectrique résulte de la contribution de divers mécanismes selon :

$$P_T = P_c + P_d + P_a + P_e$$

Où P_c , P_d , P_a , P_e et représentent, respectivement, la polarisation par charges d'espace, de dipôles, atomique (ou ionique) et électronique.

a)- Polarisation par charges d'espace (P_c)

Il existe des zones, par exemple les joints de grains dans les matériaux polycristallins, où des charges libres (ions en positions interstitielles, lacunes, électrons dus à un dopage,...) peuvent s'accumuler. De par leur faible mobilité, une polarisation peut être créée (Figure I.9). Elle se manifeste aux basses fréquences (autour de 100 Hz).

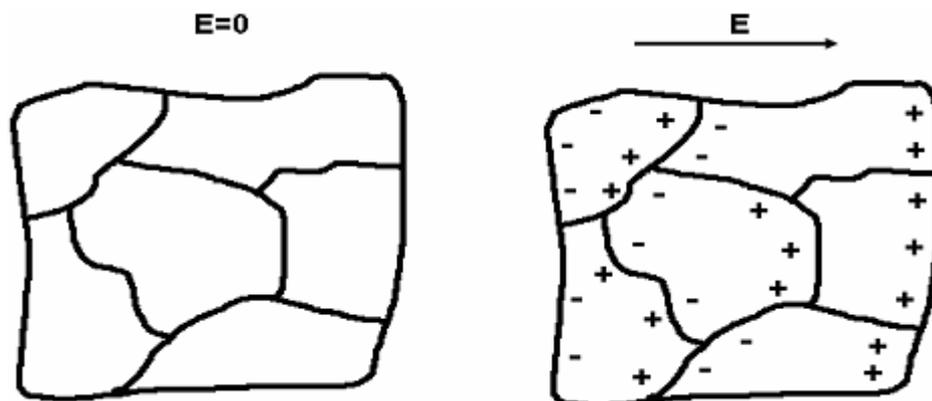


Figure I.9 : Déplacement de porteurs libres qui se concentrent aux défauts, joints de grains, surfaces,..., créant une polarisation aux interfaces.

b)- Polarisation par dipôles (P_d)

En l'absence de champ électrique, les dipôles permanents du matériau sont orientés de manière aléatoire de sorte que le moment dipolaire global est nul (Figure I.10). Sous l'effet

d'un champ électrique externe, les dipôles ont tendance à s'orienter parallèlement à celui-ci et il en résulte un moment dipolaire global non nul. Les moments dipolaires peuvent être orientés sous l'action d'un champ électrique à des fréquences voisines de 10^5 Hz (100 kHz).

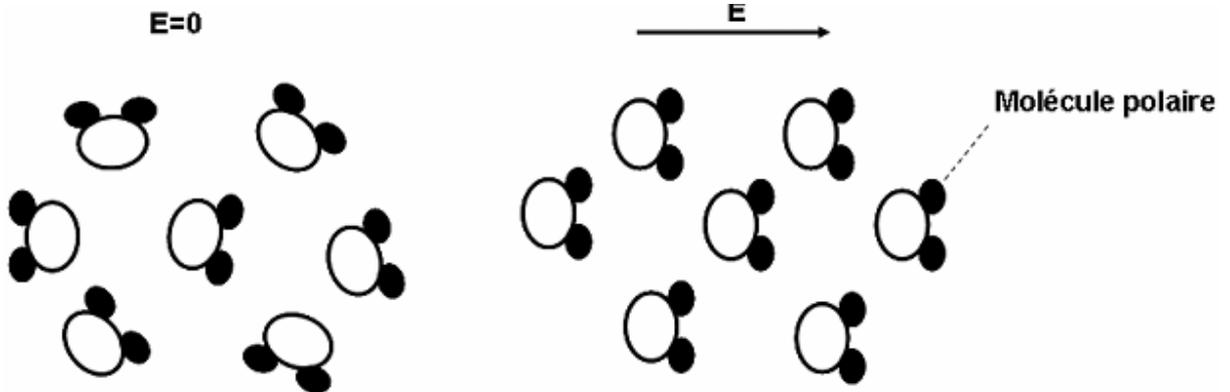


Figure I.10 : Déplacement de dipôles permanents (molécules par exemple) qui s'orientent pour être parallèles au champ.

c)- Polarisation atomique ou ionique (P_a)

Une polarisation ionique apparaît sous l'effet d'un champ électrique extérieur dans les matériaux à liaisons ioniques. Les ions quittent leurs positions d'équilibre moyennes et se déplacent ou non dans le sens du champ électrique (Figure I.11). Cette polarisation se manifeste à des fréquences de l'ordre de 10^{10} - 10^{12} Hz (10 GHz-1 THz).

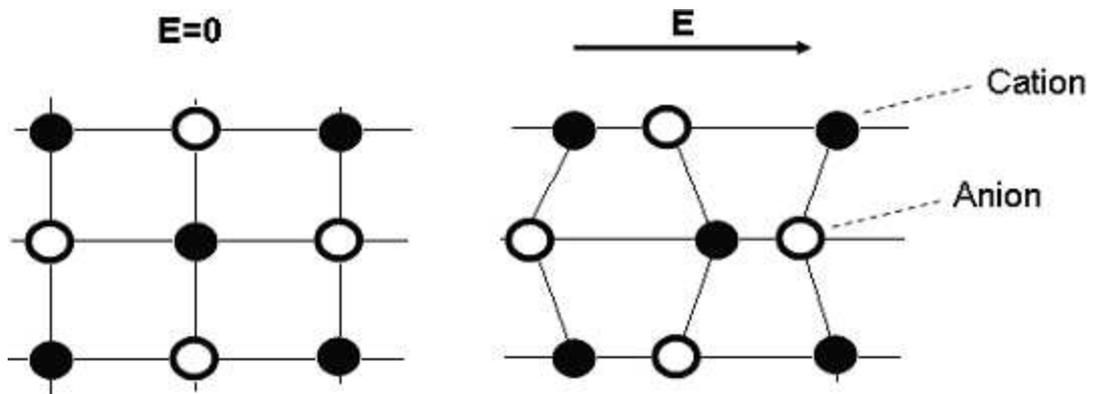


Figure I.11 : Déplacement relatif d'ions de charges opposées les uns par rapport aux autres.

d)- Polarisation électronique (Pe)

Sous l'influence d'un champ électrique E , une orbitale électronique a tendance à se déformer. Il en découle un déplacement des électrons par rapport au noyau, qui entraîne la formation d'un moment dipolaire électrique induit (Figure I.12). Cette polarisation se manifeste autour des fréquences de 10^{18} Hz.

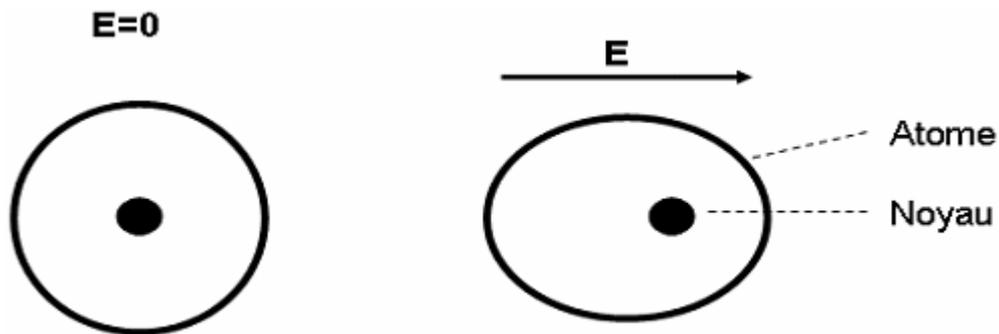


Figure I.12 : Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes.

2-6-Coefficients piézoélectriques

Le phénomène piézoélectrique se manifeste par la conversion de l'énergie électrique en énergie mécanique et réciproquement.

Trois types de coefficients interviennent :

- Des coefficients purement électriques.
- Des coefficients purement mécaniques.
- Des coefficients mixtes qui traduisent le couplage entre les grandeurs électriques et les grandeurs mécaniques.

2-6-1- La constante piézoélectrique de charge d_{mn}

Elle indique la charge produite par une force d'unité où la déformation produite par un potentiel donné.

❖ *Effet direct (à champ constant)*

$$d_{mn} = \frac{\text{densité de charge sur l'électrode normale à l'axe } m}{\text{contrainte suivant l'axe } n} \quad (\text{C/N}) \quad \text{I. 1}$$

❖ *Effet inverse (à effort constant)*

$$d_{mn} = \frac{\text{déformation relative suivant l'axe } n}{\text{champ électrique suivant l'axe } m} \quad (\text{m/V}) \quad \text{I. 2}$$

2-6-2- La constante piézoélectrique de tension g_{mn}

Elle indique le gradient de potentiel causé par un effort donné, ou réciproquement la contrainte produite par une densité de charge donnée.

❖ *Effet direct (à induction constante)*

$$g_{mn} = \frac{\text{champ électrique suivant l'axe } m}{\text{contrainte suivant l'axe } n} \quad (\text{V.m/N}) \quad \text{I. 3}$$

❖ *Effet inverse (à effort constant)*

$$g_{mn} = \frac{\text{déformation relative suivant l'axe } n}{\text{densité de charge sur l'électrode normale à l'axe } m} \quad (\text{m}^2 / \text{C}) \quad \text{I. 4}$$

Les deux indices des coefficients piézoélectriques (m, n) désignent respectivement la direction de l'axe de polarisation et celui de la déformation de l'échantillon [24].

2-6-3 Coefficient de couplage électromécanique **K**

Les céramiques piézoélectriques sont également caractérisées par un coefficient de couplage électromécanique **K**. Il caractérise la qualité de la conversion électromécanique dans le matériau piézoélectrique [25] et donc l'aptitude de l'oscillateur à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique.

$$k^2 = \frac{\text{énergie transformée}}{\text{énergie fournie}} \quad \mathbf{I.5}$$

Ce coefficient varie en fonction de la géométrie des matériaux et de leur mode de vibration.

Les coefficients **K** sont calculés à partir des courbes d'admittances en fonction de la fréquence.

Dans notre cas le mode de vibration est radial (Figure I.13) et la céramique est sous forme d'un disque, alors les coefficients utiles sont : K_p , d_{31} , g_{31} .

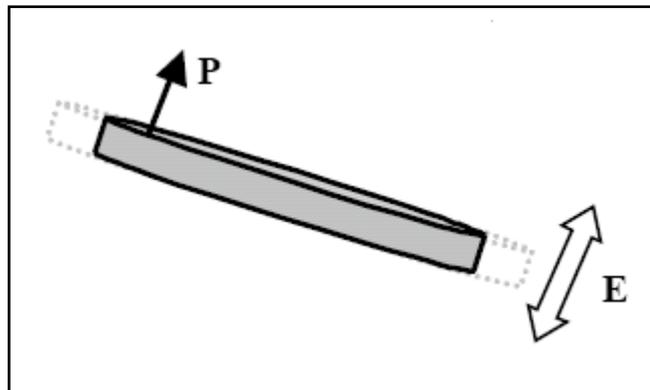


Figure I.13 : Mode radial de vibration d'un échantillon sous forme de disque.

2-6-4- Coefficient de surtension mécanique Q_m

Le coefficient de surtension mécanique (Q_m), appelé aussi facteur de qualité mécanique traduit les pertes mécaniques dans la céramique. Ce facteur est défini comme le rapport de l'énergie emmagasinée pendant une période sur l'énergie dissipée pendant une période.

$$Q_m = 2\pi \frac{\text{énergie maximale emmagasinée pendant une période}}{\text{énergie dissipée pendant une période}} \quad \text{I. 6}$$

3- Applications des matériaux piézoélectriques

Les matériaux ferroélectriques possèdent des caractéristiques physiques très attractives car ils cumulent des propriétés piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques (Figure I.14).

L'effet piézoélectrique inverse peut être exploité pour générer des forces mécaniques relativement élevées sous faible tension appliquée. Les matériaux peuvent alors être utilisés comme transducteurs de déplacement ou comme déclencheurs. Dans ce domaine, les MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) sont en plein essor. Ils sont principalement utilisés dans l'automobile comme transducteurs de déplacement (airbags, systèmes d'aide au pilotage), et ils viennent de faire leur apparition dans d'autres objets de la vie courante, tels les téléphones portables, en créant des interfaces "intuitives" basées sur les mouvements de la main.

Les propriétés pyroélectriques peuvent être mises à profit pour la détection thermique ou l'imagerie IR. Les détecteurs infrarouges pyroélectriques sont notamment utilisés dans la détection d'intrusion dans des locaux.

Les oxydes ferroélectriques, tels PbTiO_3 et $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT), sont à la base de dispositifs électro-optiques tels que les modulateurs rapides (> 20 GHz), des dispositifs de filtres couleurs, des écrans, des systèmes de stockage d'images ou des commutateurs optiques.

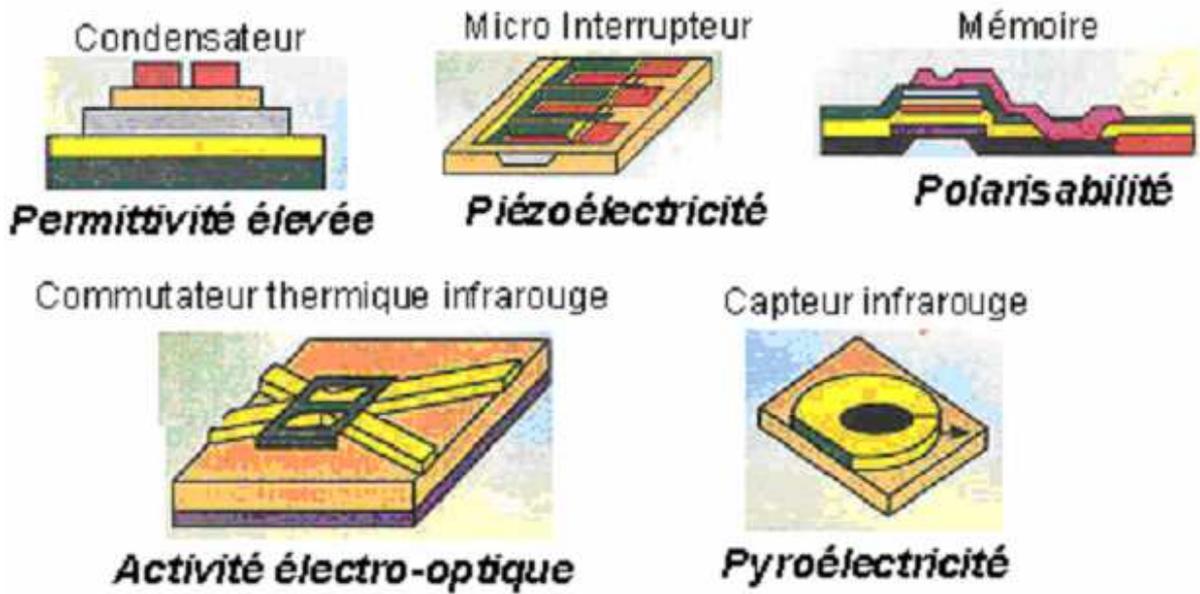


Figure I.14 : Les différentes applications des couches minces ferroélectriques [26].

4- Vieillessement

Les propriétés des matériaux ferroélectriques soumis à des sollicitations mécaniques, électriques ou thermiques répétées peuvent être modifiées et décroître sensiblement avec le temps. Ce phénomène appelé vieillissement est relié à la variation progressive de la configuration des murs de domaines avec le temps. Ces derniers se réarrangent dans une configuration plus stable qui minimise l'énergie de la céramique piézoélectrique. Dans certains matériaux cela fait apparaître un champ interne E_i , de direction opposée à l'axe de polarisation, qui diminue sensiblement la polarisation rémanente.

On exprime généralement la variation des propriétés piézoélectriques au cours du temps de la manière suivante :

$$X(t) = X(t_0) + A \ln(t/t_0) \quad \text{I. 7}$$

Où t_0 : est le point de départ de la mesure, A : correspond à la vitesse de vieillissement et X : représente la grandeur piézoélectrique considérée.

5- La diélectricité

Un matériau est dit diélectrique lorsque celui-ci se polarise quand il est placé dans un champ électrique, c'est-à-dire, qu'il se comporte comme une collection de dipôles élémentaires qui s'orientent suivant le sens du champ électrique [27].

A la différence d'un ferroélectrique, le diélectrique parfait voit sa polarisation s'annuler lorsqu'il n'y a plus de champ électrique (fig. I.15).

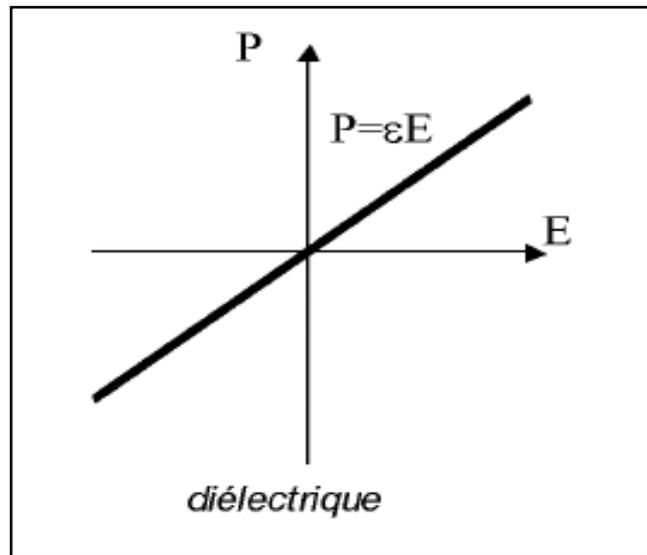


Figure I.15 : La polarisation d'un matériau diélectrique.

5-1- propriétés diélectriques

Les qualités électriques des céramiques sont liées aux propriétés suivantes ou à leurs combinaisons [28-30] :

- ❖ rigidité diélectrique.
- ❖ résistivité.
- ❖ permittivité diélectrique et facteur de pertes.

☒ Rigidité diélectrique

Tout matériau diélectrique soumis à un champ électrique perd, d'une manière définitive ses propriétés d'isolation, si le champ dépasse une valeur critique, à laquelle correspond une tension de claquage. Le paramètre correspondant est donc le gradient de tension de claquage, appelé rigidité diélectrique et exprimé comme une tension par unité de longueur [31].

La rigidité électrique permet de déterminer l'épaisseur minimale d'isolant à utiliser sous une tension donnée pour éviter le claquage (passage brusque du courant à travers l'isolant), quand la température augmente la tension de claquage diminue.

La rigidité diélectrique dépend de nombreux facteurs tels que la porosité, la taille et l'homogénéité des grains.

☒ **La résistivité (ρ) et la conductibilité (γ) électrique**

Les isolants électriques, appelés également diélectrique sont des matériaux dont la résistivité est extrêmement élevée. Elle peut diminuer jusqu'à des valeurs très basses sous l'effet du dopage, de la température,...etc.

La conductibilité ou la conductivité électrique n'est que l'inverse de la résistivité [32].

☒ **La permittivité diélectrique (ϵ_r)**

La constante diélectrique ϵ_r représente la potentialité du matériau à opposer des charges fixes à celles d'un champ électrique (Figure I.16). En opposant ces charges, le matériau offre une plus grande permittivité au champ appliqué [33].

La capacité de ce condensateur est exprimée par la relation :

$$C = \epsilon(S/d) \quad \text{I. 8}$$

Dans cette expression, S : représente la surface des armatures et d : la distance entre celles-ci. Cette capacité est comparée à celle d'un condensateur où le diélectrique est le vide, de constante diélectrique ϵ_0 ($8,8534 \cdot 10^{-12}$ F/m) et donc de capacité :

$$C_0 = \epsilon_0(S/d) \quad \text{I. 9}$$

En comparant ces deux expressions, on obtient la valeur de la constante diélectrique relative du matériau :

$$\frac{C}{C_0} = \epsilon_r \quad \text{I. 10}$$

La constante diélectrique ϵ_r symbolise la propriété du matériau à s'opposer au passage d'un courant électrique. Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique et plus sa constante diélectrique est élevée. Mais comme nous l'avons dit précédemment, tous les diélectriques ne sont pas parfaits et il reste des charges libres sur les armatures des condensateurs. Alors, il convient d'exprimer la constante diélectrique relative sous la forme complexe suivante : $\epsilon_r^* = \epsilon_r' + i \cdot \epsilon_r''$. Où ϵ_r' et ϵ_r'' sont, respectivement, la partie réelle (que l'on appellera constante diélectrique) et la partie imaginaire de la permittivité relative du milieu. ϵ_r'' traduit la conductivité du milieu et est donc à l'origine des pertes diélectriques. On quantifie les pertes par la tangente de perte $\tan \delta$.

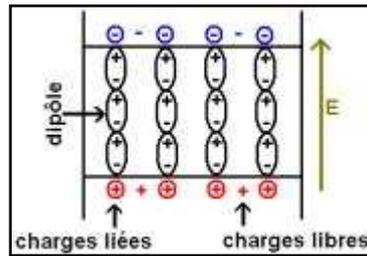


Figure I.16 : Représentation de la polarisation d'un matériau diélectrique.

☒ L'angle de perte ($\text{tg}\delta$)

On appelle pertes diélectriques la partie de l'énergie électrique qui se transforme en chaleur dans les milieux diélectriques. Une partie de ces pertes, due au courant momentané est dite ohmique, l'autre partie associée au déplacement des charges est dite pertes diélectriques.

6- L'élasticité

Le module de Young (module d'élasticité) traduit la rigidité d'un matériau, c'est-à-dire la propriété qu'à un matériau à se déformer de façon élastique réversible sous l'action d'une contrainte, sa formule est donnée par la relation :

$$E = (\text{Contrainte} / \text{Déformation}) \quad (\text{N/m}) \quad \text{I. 11}$$

La grandeur de module de Young dépend de l'intensité des liaisons atomiques.

7- Température de Curie

Les ferroélectriques possèdent une température de transition pour laquelle la permittivité diélectrique passe par un maximum appelée point de Curie (T_C), est la température pour laquelle le matériau passe d'une phase ferroélectrique à une autre est dite température de transition [34, 35].

La température et la constante diélectrique dans plusieurs matériaux ferroélectriques au dessus de point de Curie sont gouvernées par la loi de Curie - Weiss :

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{(T - T_0)} \quad \text{I. 12}$$

Où ϵ : la permittivité diélectrique du matériau, ϵ_0 : la permittivité diélectrique du vide, C : la constante de Curie et T_0 : est la température de Curie – Weiss. La température de Curie – Weiss est souvent différente du point de Curie T_C (température pour laquelle ϵ est maximale). Pour les transitions de premier ordre, $T_0 < T_C$ alors que pour des transitions de second ordre, $T_0 = T_C$ [36].

8- Transition de phase

Dans la plupart des cas, les matériaux ferroélectriques ont une température de transition appelée le point (ou température) de curie T_C , au-delà de laquelle le matériau n'est plus ferroélectrique. En diminuant la température, les matériaux ferroélectriques subissent une transition de phase qui se traduit par le passage d'une phase non-ferroélectrique à une phase ferroélectrique, cette transition de phase qui s'est produite peut être de type ordre- désordre et/ou de type displacif (Figure I.17).

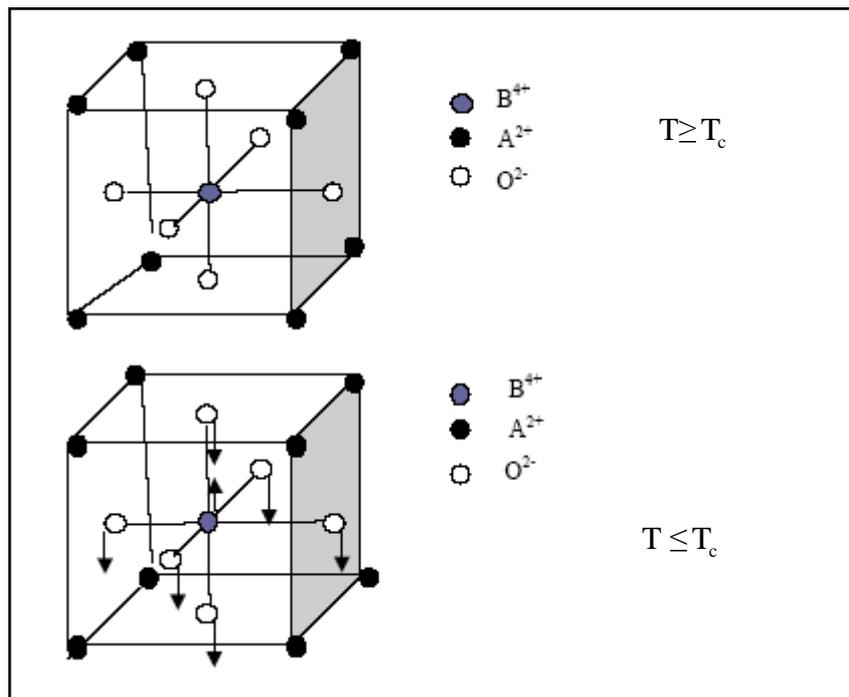


Figure I.17 : Transition de phase de type displacif dans $BaTiO_3$ de structure pérovskite

$A = Ba, B = Ti$.

Dans le premier cas, les dipôles permanents sont d'amplitude fixe. A $T \geq T_c$, ils s'orientent selon les axes préférentiels de la structure à basse température.

Dans le second cas, les dipôles sont d'orientation fixe. A $T \leq T_c$, les ions s'écartent de leur position d'équilibre occupée dans la phase à haute température pour créer une polarisation spontanée, c'est le cas des matériaux de structure pérovskite.

Les transitions de phase ferroélectrique – paraélectrique peuvent être mises en évidence par nombreuses techniques [14] :

- ❖ mesures pyroélectriques (maximum du courant pyroélectrique en fonction de la température).
- ❖ mesures diélectriques (maximum de ϵ_r en fonction de la température, cycle d'hystérésis polarisation-champ électrique et disparition de P_s au point de Curie).
- ❖ diffraction des rayons X (discontinuité thermique des paramètres et changement du groupe ponctuel).
- ❖ Analyse thermique différentielle.
- ❖ mesures piézoélectriques.
- ❖ microscopie (disparition des domaines ferroélectriques).
- ❖ mesures optiques (biréfringence).

9- Les matériaux piézoélectriques (les zircono-titanates de plomb)

Les premiers matériaux piézoélectriques à base de Zircono-Titanate de Plomb (PZT) ont été élaborés dès 1954. Les excellentes propriétés piézoélectriques de ces céramiques ont été mises en évidence par Jaffe, Roth et Mazullo [37]. Aujourd'hui les PZT entrent dans la fabrication de nombreux transducteurs ferroélectriques. En effet, parce que plus performants, ils ont remplacé, dans de nombreux cas, les céramiques de Titanate de Baryum.

9-1- Structure de la maille pérovskite

La structure de type pérovskite ABO_3 cristallise dans sa forme la plus simple dans une maille cubique si **A** est pris comme origine de la maille. Dans cette structure, **A** est un cation bivalent de grand rayon et de coordinence douz. Huit cations **A** forment la maille cubique. Les ions oxygène sont au centre de chaque face et forment un octaèdre au centre duquel se trouve le cation **B** qui doit, de part le fait, avoir un rayon très faible. Il est tétravalent et de coordinence six. Dans le cas du PZT (Figure I.18), le cation **A** est Pb^{2+} de rayon 119pm, le cation **B** est soit un ion Zr^{4+} (84pm), soit un ion Ti^{4+} (61pm).

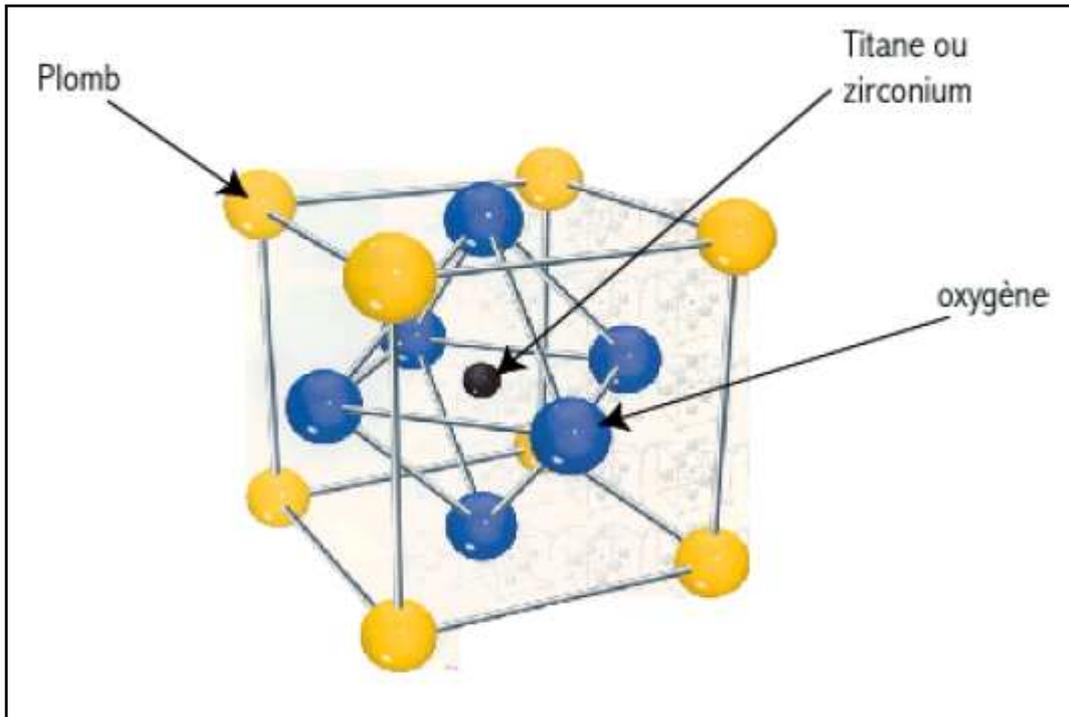


Figure I.18 : Maille cubique de PZT.

Le site octaédrique pouvant être occupé par des ions de tailles différentes, cela entraîne des distorsions de la maille pérovskite. Ce sont ces distorsions qui donnent un caractère ferroélectrique au matériau, puisque la maille cubique est paraélectrique.

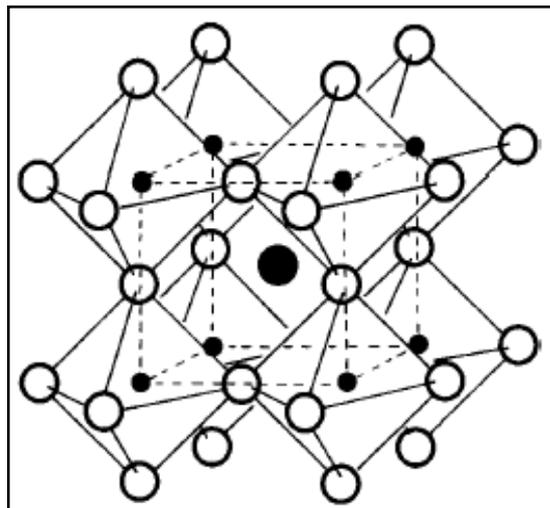


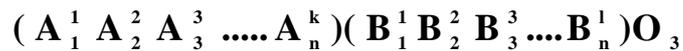
Figure I.19 : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.

9-2- Condition de stabilité de la structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement des trois conditions suivantes :

9-2-1- Condition d'électroneutralité

Soit le composé de structure pérovskite suivant:



Où k et l indiquent les catégories des cations A et B correspondant.

$$\sum_{i=1}^k X_{A_i} n_{A_i} + \sum_{j=1}^l X_{B_j} n_{B_j} = 6 \quad \text{I. 13}$$

Avec:

X_{A_i} : La fraction de moles du cation A_i .

X_{B_j} : La fraction de moles du cation B_j .

n_{A_i} : Nombre de valence de cation A_i .

n_{B_j} : Nombre de valence de cation B_j .

9-2-2- Condition Stoechiométrique

$$\sum_{i=1}^k X_{A_i} = 1; 0 \leq X_{A_i} \leq 1 \quad \text{I. 14}$$

$$\sum_{j=1}^l X_{B_j} = 1; 0 \leq X_{B_j} \leq 1 \quad \text{I. 15}$$

9-2-3- Condition Géométrique

Les rayons des cations doivent obéir à la relation

$$t = \frac{(\bar{R}_{A_i} + R_0)}{\sqrt{2} (\bar{R}_{B_j} + R_0)} \quad \text{I. 16}$$

Avec:

$$\overline{R}_{A_i} = \sum_{i=1}^k X_{A_i} R_{A_i} : \text{Moyenne des rayons des atomes } A_i .$$

$$\overline{R}_{B_j} = \sum_{j=1}^l X_{B_j} R_{B_j} : \text{Moyenne des rayons des atomes } B_j .$$

Il est avantageux que les cations **A** et **B** soient en contact avec les anions **O²⁻** pour former une structure stable. Donc, la structure est d'autant plus stable que le facteur **t** se rapproche de l'unité, en plus lorsque **t > 1** la phase ferroélectrique sera stable par contre si **t < 1** la phase antiferroélectrique devient la plus stable [38].

Le rayon de l'ion B dans l'intervalle de 0.6-0.7Å, semble être une condition favorable pour produire la ferroélectricité.

9-3- Solution solide de PZT

Les Zircono-Titanates de Plomb (PZT) sont élaborés à partir d'un mélange binaire de PbTiO₃ et de PbZrO₃. En effet le mélange de PbTiO₃ ferroélectriques et de PbZrO₃ antiferroélectrique, miscibles en toutes proportions, forme des solutions solides de PZT [Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃], dont les caractéristiques piézoélectriques et diélectriques sont nettement supérieures à celle des composés initiaux [36]. Les propriétés de ces PZT sont optimales au voisinage de la composition Zr/Ti = 52/48 qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques.

La réponse électromécanique de ses céramiques est en maximum quand **x** correspond à la frontière morphotropique de phase. Cette frontière peut se déplacer en présence des dopants.

9-4- Diagramme de phase de l'oxyde ternaire Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃

Au-dessus de la température de Curie, c'est dans la phase cubique que le PZT cristallise, en dessous de cette température **T_C**, différentes structures deviennent possibles en fonction du rapport de Zr et de Ti. Nous pouvons classer ces structures en fonction du taux de Zirconium noté "x" dans la formule générique : Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃.

Pour $x > 0,55$, nous sommes dans le domaine riche en zirconium et la phase de cristallisation présente une structure rhomboédrique. Le PZT possède un moment dipolaire permanent.

Pour $x < 0,45$, nous sommes dans le domaine riche en titane et cette fois la phase de cristallisation présente une structure quadratique.

Pour une valeur de x comprise entre 0,45 et 0,55, nous avons un mélange des deux structures, nommée phase morphotropique. Dans cet intervalle les propriétés piézoélectriques du PZT sont les meilleures.

La figure I.20 donne le diagramme de phase du PZT en fonction du pourcentage de Titanate de Plomb en solution solide dans le Zirconate de Plomb, les deux étant miscibles en toute proportion. Nous pouvons noter qu'une petite zone correspondant à une céramique pauvre en titane est anti-ferroélectrique (notée AF), la partie grise est la zone morphotropique.

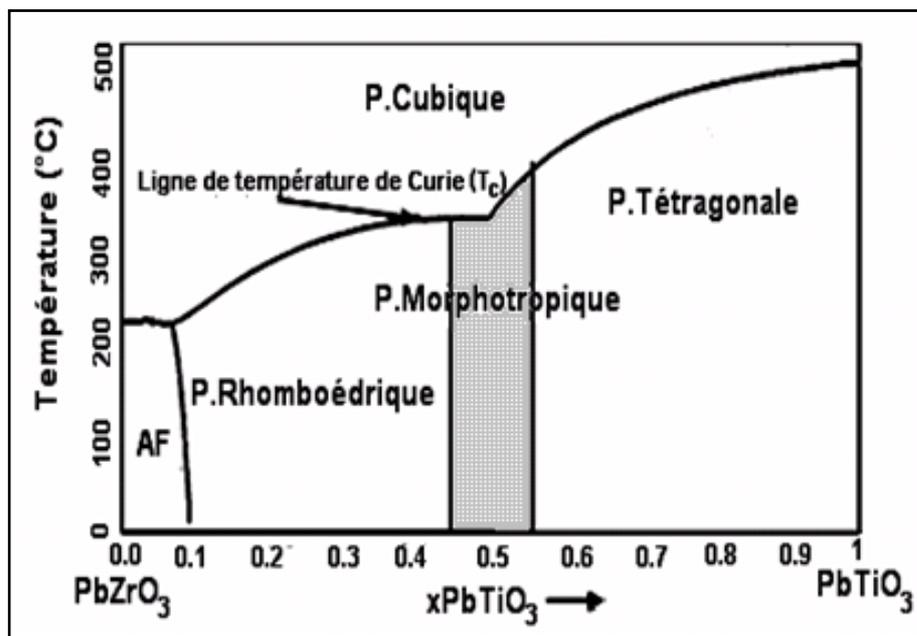


Figure I.20 : Diagramme de phase du $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ tiré de Jaffe et al [36]
la zone grise est la zone morphotropique.

9-5- Directions de polarisation possibles de la maille pérovskite

Nous avons vu qu'il y avait un mélange de phases quadratiques et rhomboédriques dans la zone morphotropique, ceci entraîne des directions de polarisation différentes pour les deux systèmes. En effet, la polarisation d'une maille quadratique se fera selon l'une des six directions équivalentes (100), tandis que pour une maille rhomboédrique elle se fera selon l'une des huit directions équivalentes (111) (voir Figure I.21).

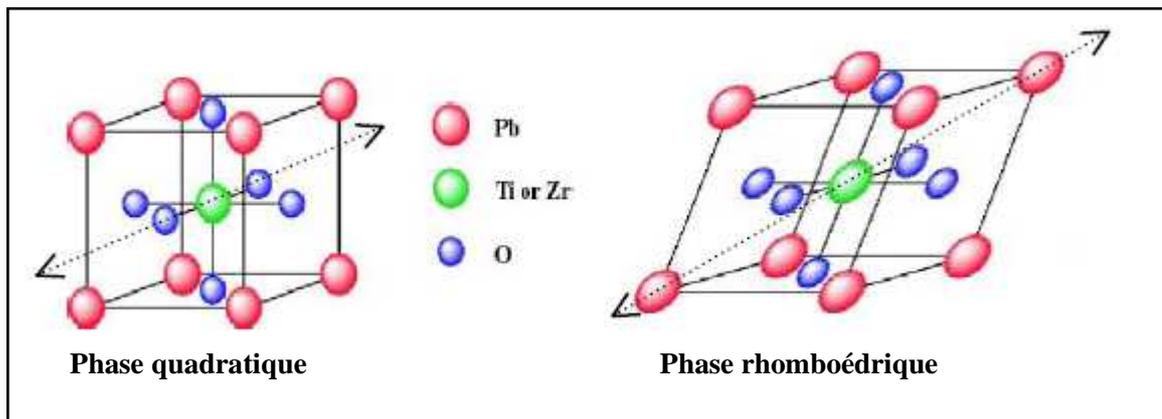


Figure I.21 : Directions de polarisation possibles pour une maille Quadratique ou Rhomboédrique.

9-6- Propriétés des pérovskites

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide...

Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseur) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance).

Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisations quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés. Pour cette raison A. Reller

et T. Williams les ont appelé les caméléons chimiques « Perovskites-chemical-chameleons » [39].

9-7- Effet du dopage sur les propriétés piézoélectriques

En chimie du solide, on peut procéder à des dopages ou des substitutions atomiques dans les matériaux afin de modifier leurs propriétés (physiques, chimiques, électriques, optiques...).

Dans les PZT purs sans dopant, l'effet piézoélectrique maximum est obtenue pour le rapport $Zr/Ti = 52/48$. En pratique, on n'utilise jamais le Zircono-Titanate de Plomb pur. Les compositions $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ sont souvent modifiées par adjonction d'un ou de plusieurs cations qui vont se substituer au Pb^{2+} en site A de la pérovskite ou au couple (Zr^{4+}/Ti^{4+}) en site B. Ces substitutions modifient considérablement le comportement et les caractéristiques piézoélectriques des solutions solides de PZT. Ces substituants, plus couramment appelés dopants, sont convenablement choisis selon des critères d'iso-encombrement et d'iso-valence (rayon ionique du dopant voisin de celui de l'ion substitué).

Suivant leur rayon ionique et leur valence, les dopants sont généralement classés en trois catégories [36,40].

❖ Substitution par un dopant isovalent

Elle diminue généralement la température de Curie T_C , augmente la permittivité ϵ_r et le caractère ionique de la maille et enfin stabilise la structure.

❖ Substitution par un dopant accepteur dont la valence est inférieure à celle du site qu'il remplace

Elle provoque la création de lacunes d'oxygène (Figure I.22) induisant une contraction de la maille, augmente le facteur de qualité Q , le champ coercitif E_C et diminue les pertes diélectriques $\tan\delta$, la permittivité ϵ_r et le coefficient de couplage électromécanique k . Ce sont des matériaux dits durs. Ils seront surtout intéressants pour des applications de forte puissance grâce à une meilleure stabilité sous des champs élevés. Cette stabilité peut s'expliquer par une réduction du mouvement des parois de domaines.

❖ Substitution par un ion de valence supérieure à l'ion substitué

Il est dit donneur et provoque la création de lacunes en plomb en site A. les pertes diélectriques $\tan\delta$, la permittivité ϵ_r et le coefficient de couplage k augmentent. Il en résulte une diminution du facteur de qualité Q , de champ coercitif E_C et de la température de Curie T_C . Ce sont des matériaux qui ont un caractère dit doux. Ces matériaux sont surtout intéressants pour la conception des actionneurs et des transducteurs de faible puissance (contrôle non destructif, échographie,...etc.) et de large bande.

Le choix du dopant est donc lié principalement au domaine d'application visé pour le matériau.

Lorsqu'un accepteur remplace un ion de valence supérieure, des lacunes d'oxygène créées sont souvent mobiles grâce à un mécanisme de saut facile pour les atomes d'oxygène. Cette mobilité des lacunes d'oxygène permet une stabilisation des murs de domaines qui se trouvent ancrés dans ces lacunes, expliquant ainsi la diminution des pertes mécaniques.

Dans le cas d'un donneur, ce sont des lacunes en site A qui sont créées. La distance entre ces lacunes et les sites A est tellement importante que le saut est interdit sans apport d'énergie. D'autre part le mouvement des murs de domaines, limité dans le cas des matériaux dopés par des accepteurs ne sont pas affecté pour ceux dopés par des donneurs.

La figure I.22 est un schéma explicatif de la mobilité des lacunes d'oxygène dans le matériau dopé.

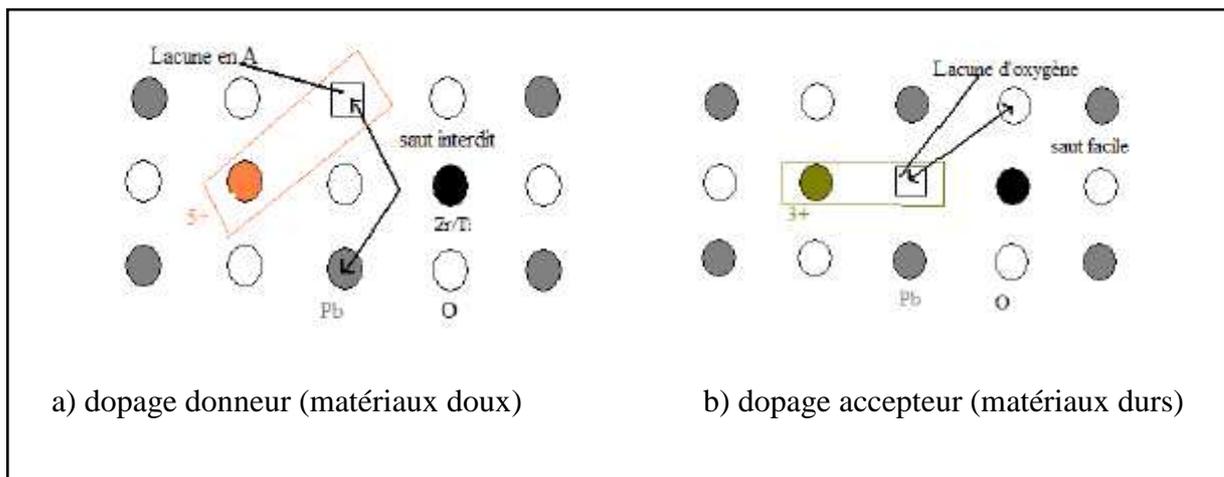


Figure I.22 : Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs.

Références bibliographiques

- [1] **J. M. HAUSSOUNNE**, *Technique de l'ingénieur, E1820-2* (1996).
- [2] **S. LIEBUS**, *Couches minces ferroélectriques appliquées aux dispositifs microondes accordables en fréquence, Thèse doctorat, Université de Limoges* (2003).
- [3] **E. K. AKDOGAN and A. SAFARI**, *Thermodynamic theory of intrinsic finite-size effects in PbTiO₃ nanocrystals. I. Nanoparticle size-dependent tetragonal phase stability, J. Appl. Phys, Vol 101, N° 6, p 4114 – 4121, (2007).*
- [4] **N. M. HAGH, B. JADIDIAN and A. SAFARI**, *Lead-Free piezoelectric ceramic transducers in the KNN-solid solution system, IEEE-UFFC Transaction, vol 55, N° 1 , p 214 – 224, (2008).*
- [5] **V. A. ISUPOV**, *Dielectric polarization of PbTiO₃-PbZrO₃ solid solutions, Soviet. Phys. Solid. State, Vol 12, N° 5, p 1084 - 1088, (1970).*
- [6] **M. R SOARES, A. M. R. SENOS and P. Q. MANTAS**, *Phase coexistence region and dielectric properties of PZT ceramics, J. Europ Ceram. Soc, Vol 20, N°3, p 321- 334 (2000).*
- [7] **A. P. SINGH, S. K. MISHRA, D. PANDEY, CH. D. PRASAD and R. LAL**, *Low – temperature synthesis of chemically homogeneous Lead Zirconate Titanate (PZT) powders by a semi-wet method, J. Mater. Science, Vol 28, N° 18, p 5050 -5055, (1993).*
- [8] **B. JAFFE, W. R. COOK, H. JAFFE**, *Piezoelectric Ceramics. Academic press, London and New York, (1971).*
- [9] **A. BOUTARFAIA, C. BOUDAREN, A. MOUSSER and S. E. BOUAOUD**, *Study of Phase Transition Line of PZT Ceramics by X-Ray Diffraction, Ceramics International, Vol 21, N° 6, p 391-394, (1995).*
- [10] **A. BOUTARFAIA and S. E. BOUAOUD**, *Tetragonal and Rhombohedral Phase Co-Existence in the System: PbZrO₃-PbTiO₃-Pb(Fe_{1/5}, Ni_{1/5},Sb_{3/5})O₃, Ceramics International, Vol 22, N° 4, p 281-286, (1996).*

- [11] **P. CURIE, J. CURIE**, *Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémidres à face inclinés, Tome 91, C. R. Acad. Sci. Paris, p 294, (1880).*
- [12] **C. MILLION**, *Contributions à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystèmes piézoélectriques, thèse doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, (2003).*
- [13] **A. ZIANI**, *Etude de nouveaux matériaux : films minces pérovskites oxynitrures, de la photocatalyse à la microélectronique, thèse doctorat, Université de Renne 1, (2009).*
- [14] **A. BENAYAD**, *Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique : élaboration, caractérisation et application, thèse doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, (2005).*
- [15] **D. KOBOR**, *Synthèse, dopage et caractérisation de monocristaux ferroélectriques type PZN-PT par la méthode du flux, thèse doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, (2005).*
- [16] **Y. XU**, *Ferroelectric materials and their applications, North – Holland, Amsterdam, p 392, (1991).*
- [17] **G. ARLT**, *The influence of microstructure on the properties of ferroelectric ceramics, Ferroelectrics, Vol 104, p217-227 (1990).*
- [18] **A. E. GLAZOUNOV, H. KUNGL, J. T. RESZAT, M. J. HOFFMANN, A. KOLLECK, G. A. SCHNEIDER and T. WROBLEWSKI**, *Contribution from ferroelastic domain switching detected using X-ray diffraction to R-Curves in Lead Zirconate Titanate ceramics, J. Am. Ceram. Soc, Vol 84, N° 12, p 2921 – 2929, (2001).*
- [19] **T. OGAWA**, *Domain structure of ferroelectric ceramics, Cerami. Interna. Vol 26, N° 4, p 383 – 390, (2000).*
- [20] **P. GERTHSEN, K. H. HARDTL and N. A. SCHMIDT**, *Correlation of mechanical and electrical losses in ferroelectric ceramics, J. App. Phys, Vol 51, N°2, p 1131-1134, (1980).*

- [21] **H-S. LEE**, *Etude et réalisation de sources acoustiques de puissance de composite piézoélectrique 1.3 pour applications thérapeutiques*, thèse de doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, (2003).
- [22] **A. J. MOULSON and J. M. HERBERT**, *Electroceramics*, New York, Chapman and Hall, ch. 6, p 276 - 281, (1990).
- [23] **M. T. ESCOTE, F. M. PONTES, G. P. MAMBRINI, E. R. LEITE, J. A. VARELA and E. LONGO**, *improvement of the ferroelectric properties of ABO_3 ($A = Pb, Ca, Ba$; $B = Ti, Zr$) films*, *J. Europ. Ceram. Soc*, Vol 25, N° 12, p 2341 – 2345, (2005).
- [24] **B. GUIFFARD**, *Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluore*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, (1999).
- [25] **B. NOGAREDE**, *Moteurs piézoélectriques D 3 765*, *Techniques de l'ingénieur, traité convertisseurs et machines électriques*, (1996).
- [26] **O. Auciello, J. F. Scott, R. Ramesh**, *The physics of ferroelectric memories*, *Physics Today*, Vol 51, N° 7, p 22 – 27, (1998).
- [27] **T. RICHTER, C. SCHUH, E. SUVACI and R. MOOS**, *Single crystal growth in PMN-PT and PMN-PZT*, *J. Mater. Sci*, Vol 44, p1757 – 1763, (2009).
- [28] **R. GUO, C-A. WANG and A. K. YANG**, *Effects of pore size and orientation on dielectric and piezoelectric properties, of 1–3 type porous PZT ceramics*, *J. Europ. Ceram. Soc*, Vol 31, p 605–609, (2011).
- [29] **K. P. PRAMODA, A. HUANG and S. R. SHANNIGRAHI**, *On some properties of PZT–NZF composite films manufactured by hybrid synthesis route*, *Ceram. Interna*, Vol 37, p 431 – 435, (2011).
- [30] **G. ALIPRANDI**, *Matériaux réfractaires et céramiques techniques*, Edition Septima, Paris, (1979).
- [31] **J. M. HAUSSONNE**, *Céramique pour l'électronique et l'électrotechnique*, presses polytechniques et universitaires Romandes, (2002).

- [32] **R. BOUAZIZ**, *Synthèse, caractérisation et étude des propriétés piézoélectriques dans le système : $x\text{PbZrO}_3 - y\text{PbTiO}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$* , Mémoire magister, université Frères Mentouri-Constantine, (2002).
- [33] **K. M. RALLS, T. H. COURTNEY and J. WULFF**, *Introduction to materials science and engineering*, Wiley, New York, (1976).
- [34] **JIANHUA. YIN and WENWU. CAO**, *Domain configurations in domain engineered $0.955\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.045\text{PbTiO}_3$ single crystals*, *J. Appli. Phys*, Vol 87, N°10, P 7438 - 7441,(2000).
- [35] **B. NOHEDA, D. E. COX, G. SHIRAN, J. A. GONZALO, L. E. CROSS and S-E. PARK**, *A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x} \text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution*, *appli. Phys. Lett*, Vol 74, p 2059 - 2061, (1999).
- [36] **M. SHUAIB and D. A. HALL**, *Influence of atmospheric annealing on the conductivity of Mn-doped PZT ceramics*, *Key. Engineering. Materials*, Vol 442, p 415 – 421, (2010).
- [37] **B. JAFFE, R. S. ROTH and S. MARZULLO**, *Properties of piezoelectric ceramics in the solid-solution series Lead Titanate-Lead Zirconate-Lead oxide: Tin oxide and lead Titanate- Lead Hafnate*, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Vol 55, p 239- 254, (1955).
- [38] **SEUNG-EEK PARK, KELLEY MARKOWSHI, SHOKO YOSHIKAWA and L. ERIC CROSS**, *Effect on electrical properties of Barium and Strontium additions in the Lead Lanthanum Zirconate Stannate Titanate système*, *J.Am. Ceram.Soc*, Vol 80, N° 2, p 407 - 412 (1997).
- [39] **A. RELLER and T. WILLIAMS**, *Perovskites-chemical chameleons = Perovskites-caméléons chimiques*, *Chemistry in Britain*, Vol 25, p 1227 – 1230, (1989).
- [40] **D. BERLINCOURT**, *Piezoelectric ceramics compositional development*, *J. Acoust. Soc. Am*, Vol 91, N° 5, p 3034 - 3040, (1992).

Chapitre II

Techniques de synthèse et de caractérisation

Chapitre II

Ce chapitre décrit les différentes techniques expérimentales adoptées. L'optimisation des paramètres d'élaboration, les caractérisations physico-chimiques et électromécaniques des céramiques piézoélectriques étudiées sont d'une importance primordiale puisqu'on doit aboutir à des matériaux suffisamment denses avec des propriétés raisonnables.

Chapitre II

Techniques de synthèse et de caractérisation

1- Introduction

L'intérêt porté sur les propriétés des matériaux ayant les caractéristiques ferroélectriques tels que les solutions solides de types PZT et ses dérivés a entraîné le développement d'une grande variété de méthodes pour les préparer. La technique choisie pour former un matériau ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé (la taille des grains, la porosité, l'état de surface, l'homogénéité, etc...). A l'échelle industrielle, les économies d'énergie favorisent les méthodes ne nécessitant pas de hautes températures.

Il existe deux grandes voies de fabrication des céramiques : la synthèse par la méthode solide (méthode céramique) et la synthèse par la méthode liquide ou chimique.

Nous nous intéressons, ici, à la méthode céramique la plus utilisée au laboratoire et à l'industrie à cause de sa simplicité et son faible coût de revient.

2- La méthode céramique

Dans sa forme la plus simple, la méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides (produits de départ) pour les faire réagir et former ainsi le produit désiré. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire [1].

La méthode céramique est caractérisée par le fait que les solides ne sont pas portés à leur température de fusion et les réactions s'effectuent à l'état solide. Une telle réaction ne se produit qu'à l'interface entre les grains des solides. Lorsque la couche de surface a réagi, la réaction ne peut se poursuivre que si les réactifs diffusent depuis le cœur vers l'interface. L'élévation de la température accélère la réaction car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'à température ordinaire. Malgré cela, la diffusion est souvent l'étape limitante.

En dépit d'une utilisation très répandue, la simple méthode céramique présente plusieurs inconvénients [1-7] :

- ❖ Elle met en jeu de hautes températures qui nécessitent de grandes quantités d'énergie.

❖ La lenteur des réactions à l'état solide : le temps de réaction se mesure en heures, et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique (vitesse d'échauffement et le temps de maintien).

❖ L'hétérogénéité de composition du produit final obtenu : souvent, connue sous le nom de fluctuation de composition ou la composition du produit final diffère de la composition voulue (stoechiométrie des réactifs).

Afin d'éviter ces inconvénients et synthétiser un produit avec la composition désirée (dépourvu de fluctuation de composition), il est donc important que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des particules et qu'ils soient très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximale et réduire la distance de diffusion des réactifs, et souvent, le mélange réactionnel est prélevé après une calcination préliminaire et rebroyé à nouveau pour renouveler les surfaces en contact et ainsi accélérer la réaction.

3- Procédure expérimentale

3-1-Produits de départ

Les Oxydes de base sont des poudres commerciales, dont les puretés données par les fournisseurs sont rassemblées dans le tableau II :

Tableau II.1 : Nature et pureté des produits utilisés dans nos synthèses.

Produits commercialisés	Pureté (%)	Fournisseur
PbO	99	Accros
ZrO ₂	99	Alfa Aesor
TiO ₂	98	Riedel-de haën
Sm ₂ O ₃	99.6	Alfa Aesor
Nb ₂ O ₅	99.6	Alfa Aesor
Fe ₂ O ₃	98	Alfa Aesor

❖ Oxyde de Plomb PbO

L'Oxyde de Plomb est un solide jaune avec une structure orthorhombique ($a = 5.489\text{Å}$, $b = 4.755\text{Å}$, $c = 5.891\text{Å}$) portant alors le nom massicot ou sous forme d'un solide rouge

(Litharge) de structure quadratique ($a = 3.9729\text{\AA}$, $c = 5.0192\text{\AA}$) et qui présente un point de fusion à 880°C . Il y a une transition de l'Oxyde rouge au jaune à 587°C [8, 9].

❖ **Dioxyde de Titane TiO_2**

C'est une poudre amorphe et blanche à froid. Il possède une température de fusion de 2000°C . Le rutile TiO_2 est de structure quadratique et de paramètre $a = 4.59\text{\AA}$ et $c = 2.96\text{\AA}$ [10].

❖ **L'Oxyde de Zirconium ZrO_2**

Zirconia (Oxyde de Zirconium) de couleur blanche [8]. Il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion, une conductivité thermique basse et un coefficient de frottement bas [11].

La structure est de type fluorine. La maille est monoclinique de paramètres $a = 5.14\text{\AA}$, $b = 5.20\text{\AA}$ et $c = 5.21\text{\AA}$, $\beta = 80.45^\circ$. Sa température de fusion est de 2700°C .

❖ **L'Oxyde de Niobium Nb_2O_5**

L'Oxyde de Niobium est une poudre blanche, dense et chimiquement inerte. Il est obtenu par déshydratation de l'acide Niobic [12].

❖ **L'Oxyde de Fer Fe_2O_3**

Il est obtenu par le chauffage du FeO (H_2O) à la température de 200°C , sa couleur est rouge-brun et est utilisé dans les pâtes à basse température et les émaux [13].

❖ **L'Oxyde de Samarium Sm_2O_3**

L'Oxyde de Samarium est une poudre jaune pâle, il possède une température de fusion très élevée $T_f = 2335^\circ\text{C}$. Le champ d'application possible de l'Oxyde de Samarium est extrêmement vaste, parmi ces applications, il est utilisé:

- Comme composant d'un aimant permanent
- Comme capteur de neutrons
- Dans les condensateurs céramiques
- Comme verre absorbant l'infrarouge
- Comme catalyseur pour la déshydratation d'éthanol en éthène
- Comme bouclier de protection céramique
- Pour Lampe à arc à charbon

3-2- Elaboration

3-2-1 Préparation de la céramique

La mesure des propriétés diélectriques et piézoélectriques des matériaux céramiques de type PZT demande une préparation spéciale qui permet d'obtenir des échantillons denses, homogènes, dépourvus de casseurs et présentant des faces bien lisses.

La fabrication des céramiques se fait en plusieurs étapes comme en peut voir sur la Figure II. 1 :

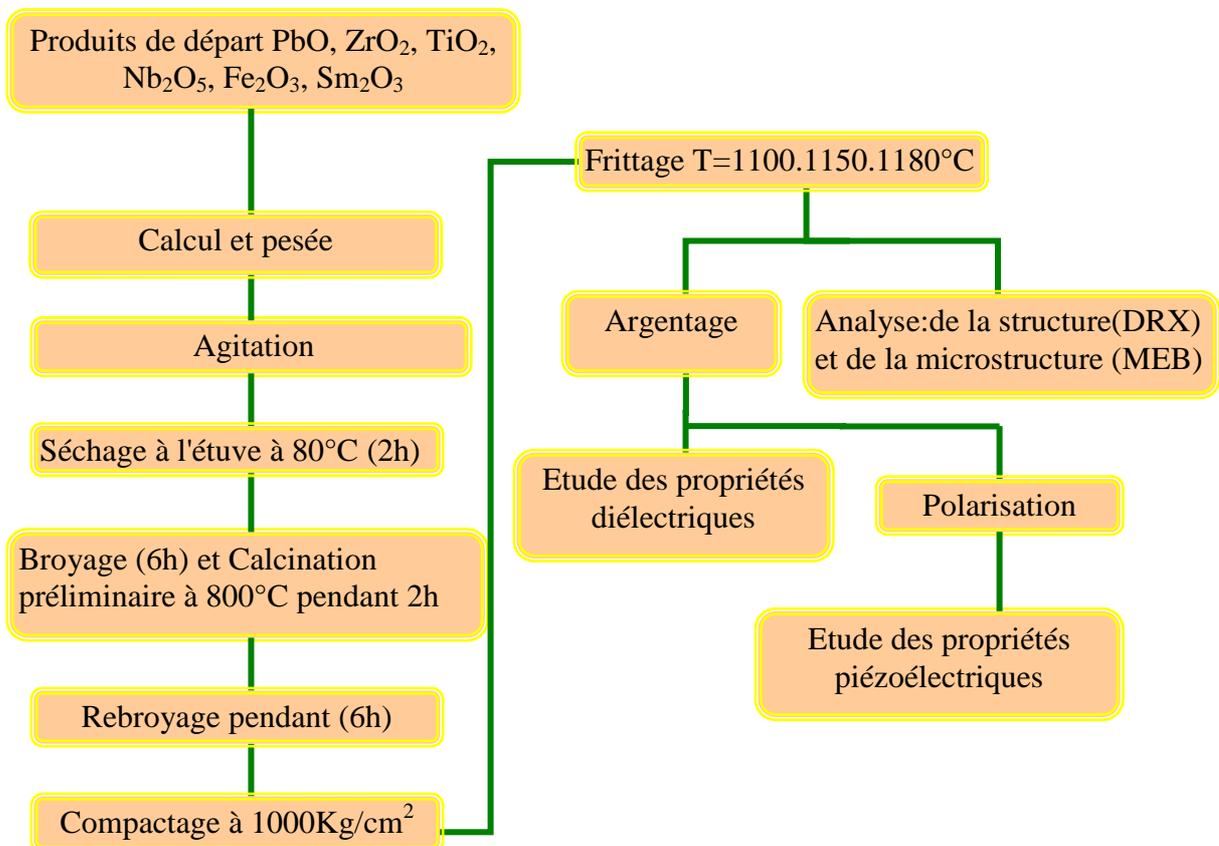


Figure II. 1 : Schéma de l'élaboration d'une céramique piézoélectrique de type PZT.

3-2-1-1 Préparation des poudres

Les poudres ont été élaborées par voie solide. Ce procédé présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et peu coûteux. Il consiste à faire réagir, à haute température, un

mélange d'Oxyde des éléments du matériau à élaborer. Cette technique se fait en trois étapes principales :

❖ Le mélange

Le mélange des Oxydes, appelés aussi précurseurs, se fait en milieu acétonique dans un bécher, l'étape d'homogénéisation de la poudre du mélange est réalisée par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique, cela pendant deux heures de temps. Puis, la pâte obtenue, est séchée à 80 °C dans une étuve pendant deux heures, devenue poudre, elle est alors broyée dans un mortier en verre pendant six heures. Le broyage permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la réaction suivante par diffusion solide /solide plus rapide. Le choix de l'acétone est basé sur le fait que celui-ci possède un point d'évaporation basse, ce qui facilite le séchage, et aussi car il ne réagit avec aucun produit du mélange. A l'aide d'une presse manuelle, la poudre obtenue est compactée sous forme de pastilles de 2g de masse, de diamètre fixe (11mm) et d'épaisseur variable selon la force appliquée.

Les précurseurs de départ sont des poudres d'oxydes tels que l'oxyde de Plomb (PbO), l'oxyde de Titane (TiO_2), l'oxyde de Zirconium ZrO_2 , l'oxyde de Niobium Nb_2O_5 , l'oxyde de Fer Fe_2O_3 et l'oxyde de Samarium (Sm_2O_3).

❖ Traitement thermique

La poudre obtenue subit ensuite un premier traitement thermique appelé calcination. Cette réaction chimique à l'état solide, parfois appelé chamottage, permet d'obtenir la phase recherchée. Elle peut avoir lieu sous différentes atmosphères. La chamotte, nom donné au matériau après chamottage, est une poudre constituée de gros agglomérats plus ou moins soudés entre eux par un début de frittage.

Le premier traitement thermique est réalisé vers 800 °C pendant deux heures dans un four programmable (Nabertherm-D 2804-Lilienthal/Bremen) avec une pente de montée en température de 2 °C/min.

❖ Second broyage

Le but est de séparer les agglomérats, homogénéiser la poudre qui n'a généralement pas réagi uniformément lors du chamottage, et réduire la taille des particules afin d'augmenter la réactivité de la poudre [14, 15]. Ce broyage est réalisé dans des conditions identiques au premier broyage.

3-2-1-2- Mise en forme

L'étape de mise en forme consiste à donner au matériau sa forme définitive. Au laboratoire, il existe une méthode de mise en forme : le pressage encore appelé compactage qui peut se faire de manière axiale ou isostatique.

Le pressage uniaxial (Figure II.2) est réalisé par l'intermédiaire d'une presse elle permet d'assurer la tenue mécanique de la pièce.

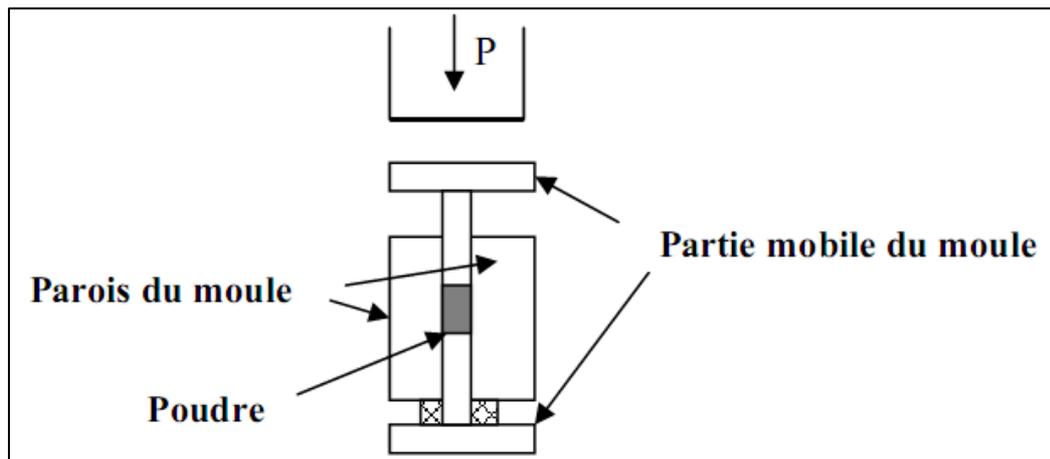


Figure II.2 : Schéma du pressage axial.

La pièce obtenue est dite « pièce crue » par opposition à la pièce frittée qui a subi un cycle thermique à haute température. La pression appliquée est déterminée pour obtenir une densité en cru optimale. La valeur 1000 kg/cm^2 est la pression souvent retenue de la poudre du poids de 1g. Plus la densité en cru est importante, plus la densité après frittage est importante. Cependant, si les pressions appliquées sont trop élevées, le démoulage risque de s'accompagner d'une relaxation de contraintes trop violente et des fissures peuvent apparaître.

Les frottements de la poudre contre les parois du moule se traduisent par un flux hétérogène. Ces problèmes peuvent être évités par l'application d'une pression progressive et des temps de pressage suffisamment longs pour permettre une bonne transmission des contraintes. On ajoute à la poudre pressée des gouttes d'eau bidistillée pour faciliter le compactage, pour avoir une bonne distribution des grains (augmenter la densité et la surface de contact des grains) et parfois pour faciliter le glissement des grains entre eux. Les échantillons prennent alors des formes d'une géométrie cylindrique: pastilles ou tores, ce qui permet de s'affranchir de l'étape d'usinage [16].

3-2-1-3- Frittage des échantillons compactés

Ce traitement thermique a pour but de terminer la formation de la phase cristalline et de permettre la densification de la céramique. Cette opération consiste à chauffer le matériau à haute température mais au-dessous de la température de fusion. Il s'agit de faire croître des liaisons entre les grains, ce qui se traduit par une consolidation et une diminution du volume. La première étape du frittage correspond à la formation de ponts entre les grains. A l'issue de cette étape, la pièce présente une certaine tenue mécanique et l'ensemble des grains forment un squelette traversé de pores ouverts vers l'extérieur. Au cours de l'étape suivante, les grains grossissent et les porosités ouvertes sont éliminées. Les mécanismes de densification mis en jeu au cours de cette étape sont nombreux et complexes. Ils nécessitent des déplacements de matière qui se font soit par diffusion en volume soit par diffusion en surface des grains. Enfin, lors de la dernière étape, les joints de grains se déplacent et le volume des grains augmente [16].

Donc le frittage peut être défini comme étant la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants [17]. Le frittage des échantillons est une opération délicate. Elle dépend essentiellement du profil thermique (vitesse de montée et palier) et de l'atmosphère de frittage. Ces deux paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau [18]. La température de frittage choisie est de : 1100 °C, 1150 °C, 1180 et 1200 °C, avec une vitesse de chauffage 2 °C/min, pendant deux heures.

Il est connu que l'ajout de petites quantités d'excès de PbO, PbTiO₃, PbZrO₃ a pour effet l'augmentation de la densité des céramiques, et par conséquent l'amélioration des propriétés diélectriques du produit final [19-21].

Lors du frittage de la céramique PZT, le problème majeur est la volatilité de l'oxyde de Plomb PbO. Il doit être effectué sous atmosphère relativement riche en PbO pour minimiser leur volatilisation qui rend le matériau non stœchiométrique.

L'atmosphère de PbO dans l'enceinte de frittage est établie en introduisant une pastille d'oxyde mixte (PbZrO₃, PbTiO₃, PbO ou PZT) dont la masse dépend de la taille du brut. On

préfère utiliser une poudre de PbZrO_3 car son activité du PbO est plus grande que celle du PbTiO_3 et du PZT (figure II. 3).

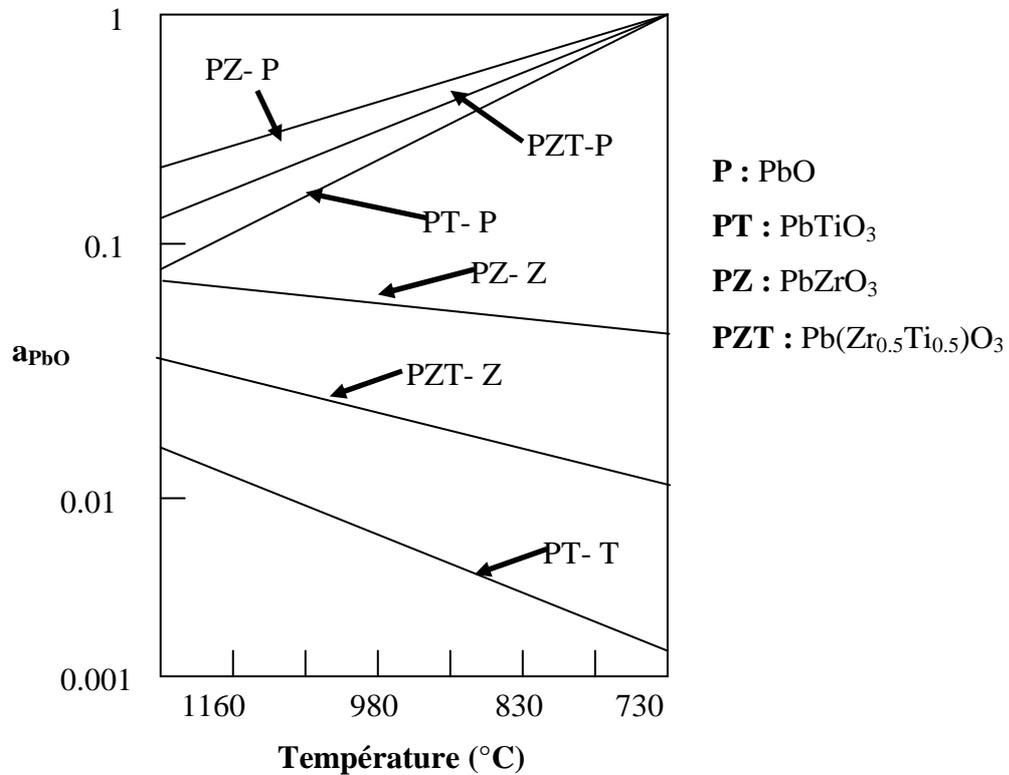


Figure II. 3 : Evolution de l'activité du PbO en fonction de la température pour différents mélanges.

Les échantillons à fritter sont placés dans un creuset fermé par un couvercle en alumine. Une petite tranche de PbZrO_3 est introduite à l'intérieur de creuset qui contient la poudre en Al_2O_3 . On isole la tranche de PbZrO_3 de la pastille à fritter pour éviter la diffusion des ions titane du PZT vers PbZrO_3 . La poudre en Al_2O_3 qui entoure les échantillons à frités sert également un rôle tampon thermique pendant le refroidissement naturel du four.

Après l'étape de frittage, nous avons pris uniquement les échantillons dont les pertes ou les gains en poids ne dépassent pas les 2%. La figure. II. 4 donne le dispositif de frittage constitué d'un creuset étanche en alumine permettant le maintien d'une atmosphère riche en PbO .

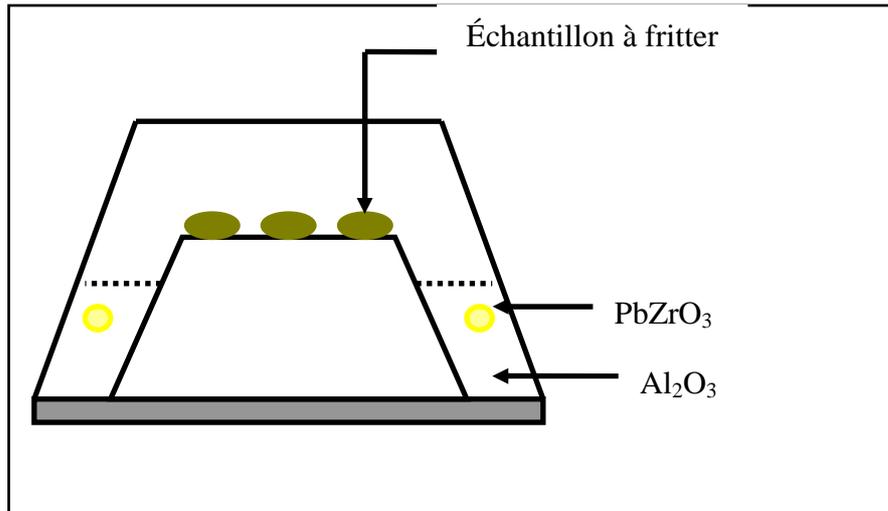


Figure II. 4 : Dispositif de frittage.

4- Caractérisation morphologique des céramiques

4-1- La densité (d)

Les propriétés physiques d'une céramique sont liées à sa densité. Cette dernière dépende fortement de la température de frittage, plus le matériau est dense plus ces propriétés sont meilleures. La densité des échantillons frittés est calculée à l'aide d'un palmer électronique, sa valeur théorique (PZT pur) est 8 g/cm^3 .

La densité est calculée par la relation :

$$d = \frac{m}{\pi \left(\frac{\Phi}{2}\right)^2 e} \quad (\text{g/cm}^3) \quad \text{II. 1}$$

Où :

m : Masse de l'échantillon (g).

Φ : Diamètre de l'échantillon (cm).

e : Epaisseur de l'échantillon (cm)

4-2- La porosité (p)

L'intérêt de l'étude de la porosité en fonction de la température est multiple, le plus important est d'aboutir à des échantillons de céramiques encore moins poreux, parce que leurs propriétés mécaniques dépendent de leur porosité. Ce point constitue en effet un paramètre critique dans la technologie des céramiques de type PZT.

La porosité est exprimée par la relation :

$$P = 1 - \frac{d}{d_{\text{théo}}} \quad \text{II. 2}$$

Où :

d : Densité calculée à l'aide d'un palmer électronique (g/cm^3).

$d_{\text{théo}}$: Densité théorique (g/cm^3).

4-3- Microscopie électronique à balayage (MEB)

C'est une technique basée sur la détection des électrons secondaires récoltés par bombardement de l'échantillon. Elle permet d'obtenir une image à haute résolution et à grande profondeur de champ. La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la forme et la taille des grains. Cette technique permet d'estimer la distribution granulométrique, la taille moyenne des grains après le frittage et d'évaluer qualitativement la présence de porosité. Les micrographies sont réalisées à l'aide d'un microscope JMS 6400 à l'université de Rennes 1 (France).

La figure II. 5 est une coupe schématique d'un microscope électronique à balayage. L'ensemble des éléments permettant d'obtenir un faisceau d'électrons focalisé au niveau de l'échantillon constitue la colonne électronique [22].

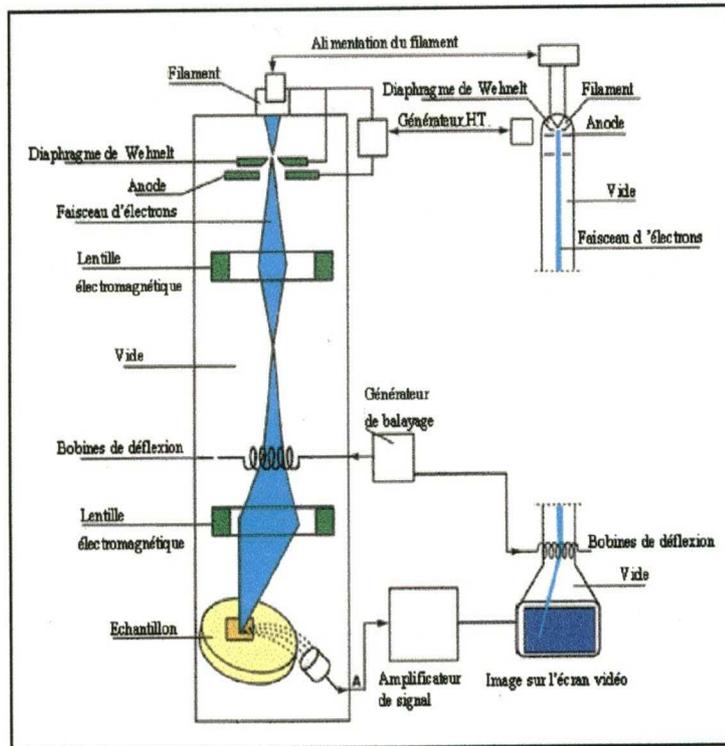


Figure II. 5 : Schéma du MEB.

4-4- Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique doit son invention en 1985 à G. Binnig et H. Rohrer (prix Nobel de physique en 1986). Cette technique permet d'obtenir des images tridimensionnelles et d'étudier d'autres phénomènes à l'échelle nanométrique indépendamment de la nature des échantillons (biologiques, organiques, minérales, oxydes) mais à condition que ces surfaces soient relativement fixes au cours de l'analyse. Ce type de microscopie à champ proche repose sur le principe de la mesure des forces interatomiques qui s'exercent entre une pointe et la surface d'un échantillon. Ces forces très faibles de 10^{-12} à 10^{-6} N selon les cas, sont de différentes natures : Van der Waals, coulombiennes et autres. Quand le système détecte un changement dans la force entre la pointe et la surface, une tension est appliquée sur une céramique piézoélectrique (PZT, situé sous l'échantillon) pour conserver une force constante, et mesurer ainsi la topographie de la surface. La force qui apparaît entre la pointe et la surface de l'échantillon détermine la déflexion du levier. La lecture de cette

déflexion s'effectue par la mesure de la déviation d'un faisceau laser réfléchi par l'extrémité du levier (figure II.6). Alors, cela permet ainsi d'imager la morphologie de la surface balayée et d'en déterminer sa rugosité Rms (Root mean square) avec une résolution en Z de l'ordre de l'angström. Cette rugosité est définie comme étant la déviation standard des valeurs en Z mesurées par rapport au plan moyen de côté Z_0 :

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - Z_0)^2} \quad \text{II. 3}$$

Où N est le nombre de pixels de l'image. Cette technique est adaptée à l'étude d'échantillons conducteurs ou isolants et peut être effectuée dans tous les milieux, liquide ou d'atmosphère contrôlée.

Nos mesures ont été effectuées avec le mode de fonctionnement dit « tapping ». C'est un mode résonant non-linéaire qui intervient lorsque la pointe vibre très près de la surface [23].

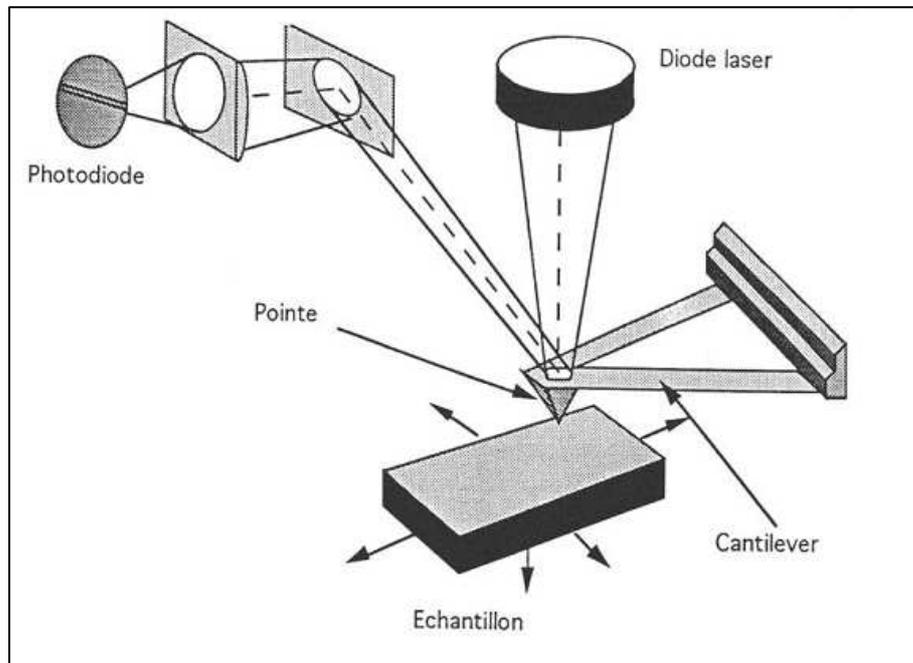


Figure II.6 : Schéma de principe du microscope à force atomique.

5- La diffraction des Rayons X

Cette analyse permet d'obtenir un certain nombre d'information sur les caractéristiques structurales telles que les phases en présence, leur proportion et leur structure cristalline.

5-1-Diffractomètre à poudre

Le terme poudre signifie simplement que le faisceau incident tombe sur un ensemble de cristallites, orientées aléatoirement, suffisamment nombreuses pour que toutes les orientations soient réalisées. L'échantillon est plan, son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre et peut tourner autour de cet axe à une vitesse angulaire constante et réglable ω . La fente (F) d'entrée d'un compteur se déplace sur le cercle (c) à une vitesse 2ω .

Les mouvements sont réglés de telle façon que si l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon est nul, la source (S), l'axe (C) et la fente (F) se trouvent rigoureusement dans le plan de référence SCP du diffractomètre, lorsque l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence θ , la fente du détecteur se trouve donc en position 2θ [24, 25].

Lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode de poudre fournit une série de couples (θ, I) , la longueur d'onde étant connue, on peut donc convertir directement l'angle θ en distance interréticulaire [26] par la formule suivante :

$$d_{hkl} = n \lambda / (2 \sin \theta) \quad \text{II. 4}$$

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

n: Nombre entier.

θ : Angle de diffraction.

d_{hkl} : Distance interréticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h,k,l.

Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme $I = f(2\theta)$, la figure II. 7.

Les diagrammes sont réalisés sur un diffractomètre vertical, **SIEMENS D500** de géométrie Bragg-Brentano, en collaboration avec l'université de Rennes1 (France),

l'université de Jijel et l'université de Biskra. La raie de Cuivre utilisée est dénommée K_{α} ($\lambda_{K_{\alpha}} = 1.54056\text{\AA}$).

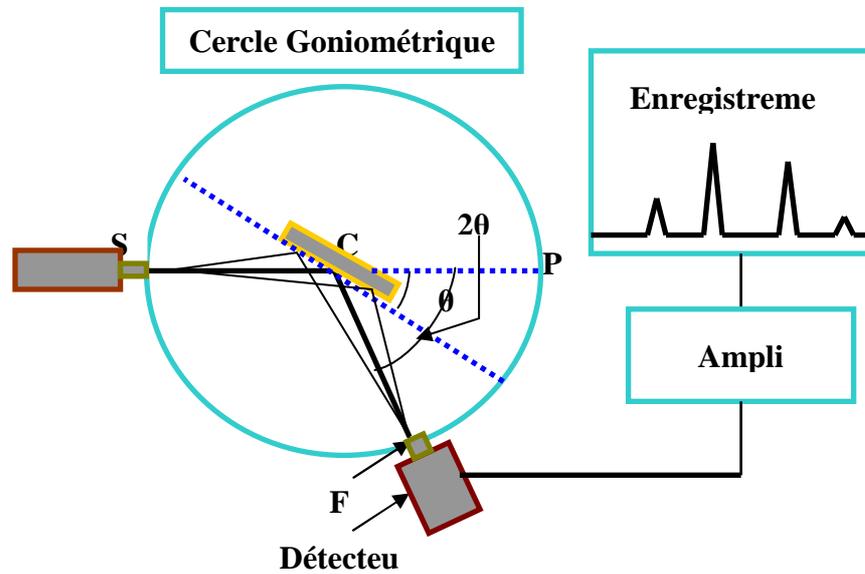


Figure II. 7 : Principe du diffractomètre à poudre.

6- Caractérisations diélectriques et piézoélectriques

Avant de commencer les mesures, il faut tout d'abord réaliser une étape importante qui est l'argentage. En fait, afin d'assurer un meilleur contact avec les électrodes (appareil de mesure), les pastilles sont métallisées par une couche mince de pâte d'argent sur les deux faces. Cette pâte est préparée selon la composition des constituants suivants [27] : Ag_2O (96.3%), Bi_2O_3 (1.5%), Colophane (2.2%), en ajoutant l'eau bidistillée. Après séchage, les pastilles métallisées vont subir une calcination à 750°C pendant trente minutes pour assurer la fusion et l'accrochage de la pâte. Le contrôle de vitesse est nécessaire afin d'éviter le bullage, la carbonisation des composants organiques de la pâte d'argent et avoir des pastilles non poreuses.

6-1- Les mesures diélectriques

La mesure des facteurs diélectriques tels que la constante diélectrique ϵ_r , le facteur de dissipation $\text{tg}\delta$, et la résistivité ρ , pour une fréquence de mesure de 1 kHz, est basée sur l'étude

de la variation de la capacité et de la résistivité du condensateur chargé par le diélectrique à étudier.

6-1-1- Mesure de la constante diélectrique (ϵ_r)

Cette mesure peut être effectuée par deux méthodes :

- ❖ Mesure indirecte (pont de Schering).
- ❖ Mesure directe (LCR mètre).

6-1-1-1- Mesure directe : LCR mètre

Pour cette mesure, on utilise un LCR mètre qui est un appareil spécifique pour la mesure des éléments :

- ❖ Capacitifs.
- ❖ Inductifs.
- ❖ Résistifs.

Le schéma synoptique du montage expérimental est illustré sur la figure II. 8.

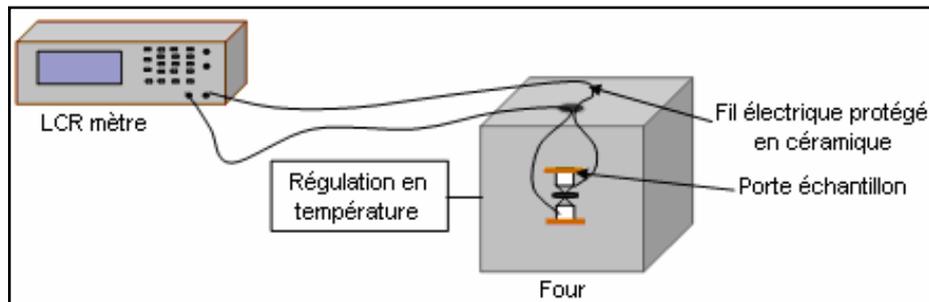


Figure II.8 : Schéma du dispositif de mesure de la permittivité diélectrique en fonction de la température.

- ✓ LCR mètre digital (LCR 800 Séries. Good Will Instrument co, LTD).
- ✓ Four programmable de vitesse de 2 °C/min (Nabertherm-D 2804-Lilienthal/Bremen).
- ✓ Porte échantillon composé de deux pinces de fixation en cuivre et deux connecteurs.

Le principe de mesure est de suivre l'évolution des caractéristiques diélectriques des pastilles frittées à différentes températures de frittage en fonction de la température en balayant la gamme de 25 à 400 °C avec une vitesse de chauffage 2 °C/min.

Pour calculer la constante diélectrique, nous avons mesuré la capacité de l'échantillon (pastille) en fonction de la température. Les valeurs de cette dernière sont prélevées directement de l'appareillage utilisé (LCR mètre) à une fréquence de 1kHz et sous faible niveau d'excitation (1V).

La valeur de la constante diélectrique relative est donnée par la formule suivante :

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad \text{II. 5}$$

Où :

C : Capacité de l'échantillon (F).

C₀ : Capacité de vide (F).

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{e} \quad \text{II. 6}$$

ε₀ : Permittivité du vide (8.854* 10⁻¹² F/ m).

S : Surface de la pastille (m²).

e : Epaisseur de la pastille (m).

Cette dernière relation peut être simplifiée comme suit :

$$C_0 = 0.695 \cdot \frac{\Phi^2}{e} \quad (\text{pF}) \quad \text{II. 7}$$

φ : Diamètre de l'échantillon en (m).

6-1-2- Mesure du facteur de dissipation (tgδ)

Un condensateur plan avec un diélectrique imparfait et alimenté par une tension sinusoïdale, dissipe une puissance active qui correspond à une composante du courant absorbé en phase avec la tension (figure II.9. a). Au sein du matériau électroactif, cet angle de perte tgδ correspond à un retard de l'induction électrique D sur le champ électrique E [28-30], donc

un cycle d'hystérésis dans le plan champ/déplacement. L'énergie dissipée correspond alors à l'aire balayée par le point de fonctionnement (E, D) (figure II.9. b).

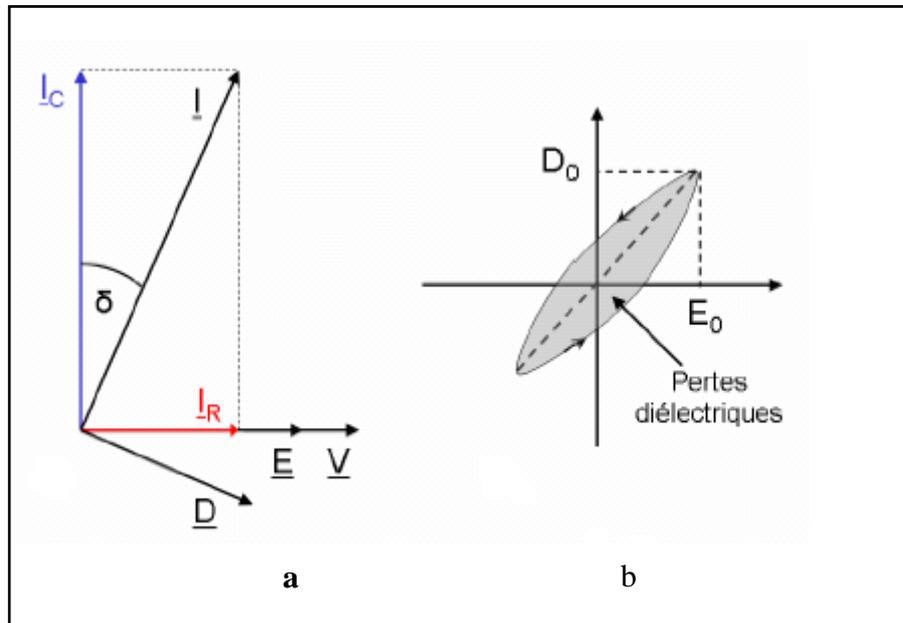


Figure II.9 : Angle de perte diélectrique.

Un condensateur réel comporte par construction une résistance série R_S (électrodes et fils de connexion) et une résistance parallèle R_P (isolement du diélectrique et résistivité de matériau) [31]. Le courant qui traverse le condensateur est la résultante d'un courant en phase (pertes diélectriques) et d'un courant dû à la capacité (C_P) pure (figure II.10).

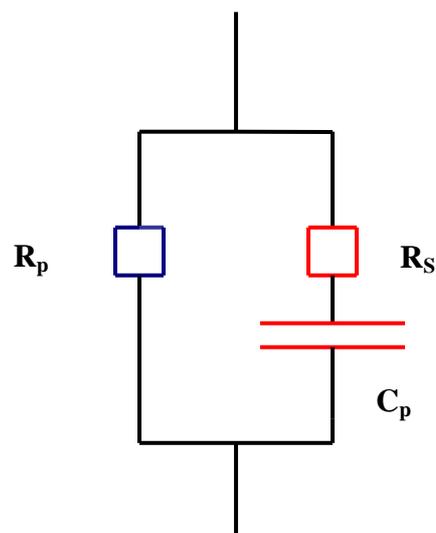


Figure II.10 : Schéma équivalent d'un condensateur.

L'angle de perte est calculé par la relation suivante [32] :

$$\mathbf{Tg\delta = 1/ R_S C_P \omega} \quad \mathbf{II. 8}$$

C_p : Capacité du matériau (F).

R_S : Résistance du matériau (Ω).

ω : Pulsation = $2\pi f$ (f : fréquence de mesure).

Les pertes diélectriques des différents échantillons choisis pour cette étude sont mesurées en utilisant le montage représenté dans la figure II. 8. En fait, en mesurant la résistance R_S et la capacité (C_p) de l'échantillon à l'aide d'un RCL mètre digital à 1, 20,28.572, 40, 50, 66.667, 100 et 200 KHz.

L'angle de perte $tg\delta$ varie en fonction de la fréquence, de la température et du champ électrique [29].

6-1-3- Mesure de la résistivité (ρ) et la conductibilité électrique

Nous avons mesuré la résistivité de tous les échantillons frittés à différentes températures de frittage (1100, 1150 et 1180 °C) à partir de la mesure de leur résistance à l'aide du même appareillage (LCR mètre et four) décrit précédemment.

La résistivité ρ , intrinsèque au matériau, est liée à la résistance R du matériau par la relation suivante [33] :

$$\mathbf{\rho = R \cdot \frac{S}{\Phi} \quad (Ohm.cm)} \quad \mathbf{II. 9}$$

Où :

R : Résistance du matériau (Ω).

Φ : Diamètre de l'échantillon (cm).

S : Surface de l'échantillon (cm²).

6-1-4- Mesure de la rigidité électrique (tension de claquage)

La rigidité électrique est le rapport de la tension de claquage sur l'épaisseur de l'échantillon. La tension de claquage est la tension maximale qui entraîne la dégradation du matériau, les forces électrostatiques deviennent, en effet, si élevées qu'elles peuvent provoquer la rupture des liaisons.

La figure II.11 montre un simple montage pour mesurer la tension de claquage. En fait, pour cette mesure, on place notre échantillon dans un bain d'huile de silicone, puis on applique une tension à l'aide d'un générateur. La valeur de la tension, qui est indiquée sur le voltmètre, augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale puis elle chute brutalement. Cette chute est accompagnée par le claquage de l'échantillon.

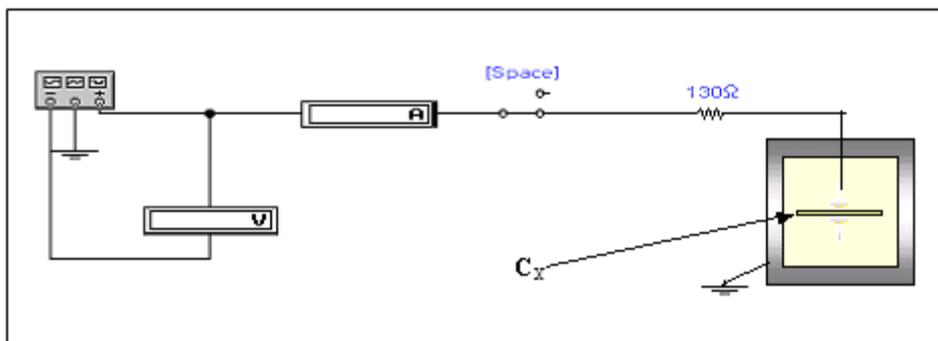


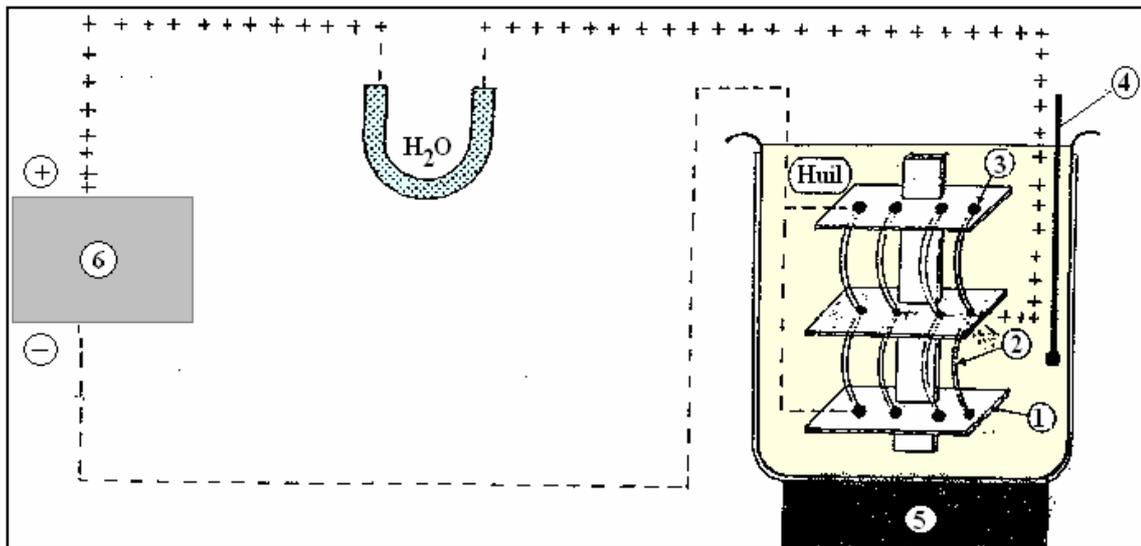
Figure II.11 : Montage représentant la méthode de mesure de la tension de claquage d'un isolant.

6-2- Les mesures piézoélectriques

6-2-1- la polarisation

Avant de faire les mesures piézoélectriques, nous avons réalisé tout d'abord la polarisation. Celle-ci est un procédé qui sert à aligner les polarisations élémentaires des microcristaux ferroélectriques et par conséquent, permet d'introduire l'anisotropie nécessaire à l'existence de la piézoélectricité.

La polarisation de nos échantillons a été effectuée dans un bain d'huile de silicone porté à 110 °C. Le champ électrique externe appliqué sur les pastilles est de l'ordre 3kHz à 5kHz pendant 45 minutes, on doit tenir compte du fait que le champ appliqué doit être suffisant pour aligner tous les moments dipolaires. La figure II.12 illustre le schéma de principe de ce procédé [34].



- | | | |
|-----------------------|----------------------|-------------------|
| 1- Céramique isolante | 2- Plaque en cuivre | 3- L'échantillon |
| 4- Thermomètre | 5- Plaque chauffante | 6- Transformateur |

Figure II. 12 : Schéma représentant le processus de polarisation.

6-2-2- Mesure des facteurs piézoélectriques par la méthode de résonance - antirésonance

Après 24 heures de l'opération de la polarisation, les différents facteurs piézoélectriques telles que le facteur électromécanique de couplage planaire K_p , la constante piézoélectrique de charge transversale d_{31} , le module de Young E et la constante de tension g_{31} sont déterminées par la méthode standard de résonance et d'antirésonance.

Le schéma du principe de la méthode de mesure est donné par la figure II. 13.

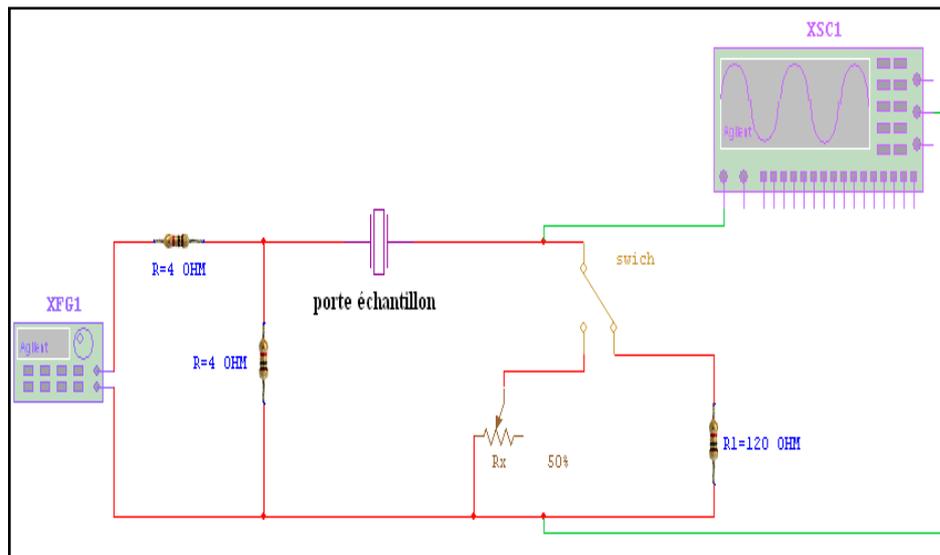


Figure II.13 : Schéma représentant le principe de la méthode résonance – antirésonance.

Appareillage utilisé :

- ❖ Générateur de fonction numérique (TG 1010 programmable 50 kHz-10MHz DDS).
- ❖ Oscilloscope (Phywe 11448.93. 0-10 MHz).
- ❖ 2 Résistances variables (R D 6 E 05 A Resistor Decade).
- ❖ 2 Résistances fixes (R D 6 E 05 A Resistor Decade).
- ❖ Etuve avec thermocouple numérique (Heraeus, T 50 50 E K).

Les fréquences de résonance et d'antirésonance ont été obtenues en visualisant le maximum et le minimum d'amplitude du signal de sortie.

A la résonance, un élément piézoélectrique peut être modelé par le circuit équivalent (figure II.14) [35-37].

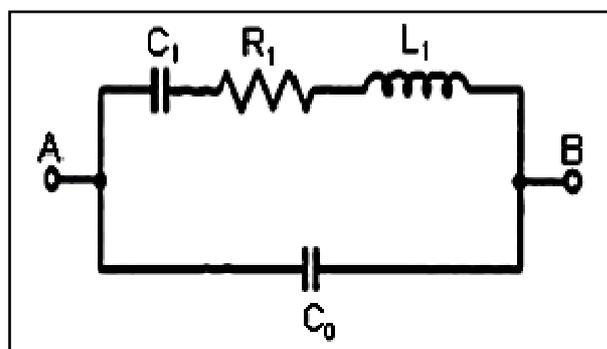


Figure II. 14 : Schéma équivalent d'un matériau piézoélectrique.

- Fréquence de résonance f_r : c'est la fréquence du signal d'entrée qui correspond à une amplitude maximale du signal de sortie.
- Fréquence d'antirésonance f_a : c'est la fréquence du signal d'entrée qui correspond à une amplitude minimale du signal de sortie.

Les valeurs de la fréquence de résonance et d'antirésonance sont prélevées directement de l'appareillage (GBF), par contre, la résistance de résonance (R_r) est mesurée par la substitution de l'échantillon (pastille) par une résistance ajustable qui va être étalonnée pour donner la même allure du signal de sortie à la résonance.

Les différents facteurs piézoélectriques sont déterminés d'après les formules suivantes [38-41] :

❖ **Facteur de couplage électromécanique planaire K_p**

$$K_p^2 = \frac{\eta^2 - (1 - \alpha^{E^2})}{2(1 + \alpha^E)} * \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2} = \frac{2.51}{2} * \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2} \quad \text{II. 10}$$

❖ **Module de Young E**

$$E = \left[\frac{\pi \Phi f_r}{\eta} \right]^2 * (1 - \alpha^{E^2}) * d \quad (\text{N/m}^2) \quad \text{II. 11}$$

❖ **La constante piézoélectrique de charge d_{31}**

$$d_{31} = K_p \sqrt{\frac{(1 - \alpha^E) \epsilon_r \epsilon_0}{2 E}} \quad (\text{C/N}) \text{ à } 25^\circ \quad \text{II. 12}$$

❖ **La constante de tension g_{31}**

$$g_{31} = \frac{d_{31}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (\text{mV} / \text{N}) \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad \text{II. 13}$$

Le calcul de d_{31} et de g_{31} aux températures élevées se fera à l'aide des relations suivantes :

$$d_{31}^B = d_{31}^A \frac{K_p^B \cdot f_r^A}{K_p^A \cdot f_r^B} * \sqrt{\frac{\epsilon_r^A}{\epsilon_r^B}} \quad \text{II. 14}$$

Et

$$g_{31}^B = \frac{d_{31}^B}{\epsilon_0 \epsilon_r^B} \quad \text{II. 15}$$

Avec :

A : Température ambiante ($^\circ\text{C}$).

B : La température évaluée ($^\circ\text{C}$).

Φ : Diamètre de l'échantillon (m).

α^E : Le coefficient de poisson ($\alpha^E = 0.31$ pour les céramique).

η : La racine de l'équation de Bessel ($\eta=2.05$).

d : Densité (kg/m^3).

ϵ_0 : La permittivité de vide = $8.85 * 10^{-12}$ (F/m).

ϵ_r : Constante diélectrique relative.

f_r : Fréquence de résonance (kHz).

f_a : Fréquence d'antirésonance (kHz).

❖ **Le facteur de qualité mécanique Q_m**

Le facteur de qualité mécanique Q_m mesure les pertes mécaniques dans les céramiques [36, 41], il est calculé par la relation suivante :

$$Q_m = \frac{1}{4\pi R_1 C_1 (f_a - f_r)}$$

II. 16

Avec :

C_1 : Capacité (F)

R_1 : Résistance de résonance (Ohm)

7- Conclusion :

Ce chapitre présente le procédé de fabrication des céramiques PZT par la méthode céramique (voie solide) et les différentes techniques utilisées pour les caractérisations physico-chimiques de notre nouveau matériau céramique (PZT).

Références bibliographiques

- [1] **SEUNG-EEK PARK, KELLEY MARKOWSHI, SHOKO YOSHIKAWA and L. ERIC CROSS**, *Effect on electrical properties of Barium and Strontium additions in the Lead Lanthanum Zirconate Stannate Titanate système*, *J.Am. Ceram.Soc*, Vol 80, N° 2, p 407 - 412 (1997).
- [2] **B. V. HIREMATH, A. I. KINGON and J. V. BIGGERS**, *Reaction Sequence in the Formation of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solutions: Role of Raw Materials*, *J.Am. Ceram.Soc*, Vol 66, N° 11, p 790 - 793 (1983).
- [3] **J. V. BIGGERS and S. VENKATARAMANI**. *Preparation and reactivity of lead Zirconate-Titanate solid solutions produced by precipitation from aqueous solutions*, *Mater. Res. Bull*, Vol 13, p 717 - 722, (1978).
- [4] **A. I. KINGON, P. J. TERBLANCHE and J. B. CLARK**, *Effect of reactant dispersion on formation of PZT solid solutions*, *Ceram. Internat*, Vol 8, N° 3, (1982).
- [5] **M. J. PASCUAL, A. DURAN, M. O. PRADO and E. D. ZANOTTO**, *Model for sintering devitrifying glass particles with embedded rigid fibers*, *J. Am. Ceram. Soc*, Vol 88, N° 6, p 1427 - 1434, (2005).
- [6] **S. SUGIHARA**, *Sintering of piezoelectric ceramics with CO₂ laser*, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol 31, p 3037 - 3040, (1992).
- [7] **A. P. SINGH, S. K. MISHRA, D. PANDEY, CH. D. PRASAD and R. LAL**, *Low – temperature synthesis of chemically homogeneous Lead Zirconate Titanate (PZT) powders by a semi-wet method*, *J. Mater. Science*, Vol 28, N° 18, p 5050 -5055, (1993).
- [8] **C. DUVAL**, *Technique de l'ingénieur A*, p 2190, (1982).
- [9] **P. A. COX**, *the electronic structure and chemistry of solids*, *Oxford University Press*, *Oxford*, p 185 - 193, (1987).
- [10] **J. ANGENAULT**, *Symétrie et structure, cristallographie du solide*. Paris, (2001).

- [11] **S. KALPAKJIAN and S. R. SCHMID**, *Manufacturing processes for engineering materials fourth edition*, Prentice Hall, (2003).
- [12] **R. B. HESLOP and K. JONES**, *Inorganic chemistry: a guide to advanced study*, Amsterdam-Oxford-New York, (1976).
- [13] **F. A. COTTON and G. WILKINSON**, *Advanced inorganic chemistry (wiley eastern Ltd New Delhi) 3 rd ed.*, p422 (1976).
- [14] **J. M. HAUSSONNE**, *Technique de l'ingénieur*, E1820-2 (1996).
- [15] **J. M. HAUSSONNE**, *Céramique pour l'électronique et l'électrotechnique*, presses polytechniques et universitaires Romandes, (2002).
- [16] **Les Céramiques Industrielles**, Etude réalisée par le CARMA, Centre d'animation régional en matériaux avancés, Applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes, (1999).
- [17] **G. CIZERON**, *le frittage sous son aspect physico-chimique*, *L'industrie céramique*, Vol 611, p 47-154, (1968).
- [18] **L. E. DEPERO, L. SANGALETTI, F. PARMIGIANI, E. GIULOTTO and L. ROLLANDI**, *Structural modeling based on the oxygen sublattice features in the perovskite family*, *Material Research Society Symposium -Proceedings*, Vol 453, p 461 - 466, (1997).
- [19] **M. LEJEUNE and J. P. BOILOT**, *Optimization of dielectric properties of Lead-Magnesium Niobate ceramics*, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*(United states), Vol 65, N°4, p 679-682,(1986).
- [20] **S. L. SWARTZ, T. R. SHROUT, W. A. SCHULZE and L. E. CROSS**, *Dielectric properties of Lead-Magnesium Niobate ceramics*, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 67, p 311-315, (1984).
- [21] **H. WANG and W. A. SCHULZE**, *The role of excess Magnesium oxyde or Lead oxide in determining the microstructure and properties of Lead Magnesium Niobate*, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 73, N°4, p 825-832, (1990).

- [22] **Z. NECIRA**, *Etude structurale et physique des céramiques à base d'oxyde de type PZT*, Thèse de Magister, Université de Biskra (2005).
- [23] **SHICHENG ZHANG, ZHIJIAN ZHENG, JINHE WANG and JIANMIN CHEN**, *Heterogeneous photocatalytic decomposition of benzene on lanthanum-doped TiO₂ film at ambient temperature*, *Chemosphere* 65, p 2282 - 2288 (2006).
- [24] **L. BEN AMOR**, *Détermination des propriétés diélectriques et piézoélectriques des céramiques : $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Nb}_{3/5})\text{O}_3$* , Thèse de Magister. Université de Biskra (2005).
- [25] **J. P. EBERHART**, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod, Paris, (1997).
- [26] **J. L. MARTIN and A. GEORGE**, *Caractérisation expérimentale des matériaux II*, presses polytechniques et universitaires Romandes, (1998).
- [27] **A. BOUTARFAIA**, *Etude de la ligne de transition de phase de la céramique de type Zircone –Titanate de Plomb notée PZT dans le système : $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Fe}^{3+}_{0.2},\text{Ni}^{2+}_{0.2},\text{Sb}^{5+}_{0.6})\text{O}_3$* , Mémoire de Magister, Université de Constantine (1992).
- [28] **S. HIROSE, M. AOYAGI and Y. TOMIKAWA**, *Dielectric loss in a piezoelectric ceramic transducer under high-power operation: increase of dielectric loss and its influence on transducer efficiency*, *Japan. J. Appl. Phys*, Vol 32 (1), N° 5B, p 2418-2421, (1993).
- [29] **K. UCHINO and S. HIROSE**, *Loss mechanisms in piezoelectrics: how to measure different losses separately*. *Ultrasonics, ferroelectrics and frequency control IEEE Transactions*, vol 48, N° 1, (2001).
- [30] **D. GUYOMAR, N. AURELLE and L. EYRAUD**, *Simulations of transducer behavior as a function of the frequency and the mechanical, dielectric and piezoelectric losses*, *IEEE Applications of ferroelectrics, Proceedings of the Tenth IEEE International Symposium*, vol 1 , P365 - 372, (1996).
- [31] **R. BESSON**, *Aide mémoire d'électronique pratique: composants Radio - Télévision – Vidéo - Sonorisation*, Dunod. Paris (1998).

- [32] **K. KAKEGAWA, J. MOHRI, T. TAKAHASHI, H. YAMAMURA and S. SHIRASAKI**, *A Compositional Fluctuation and Properties of Pb(Zr, Ti)O₃, Solid. State. Commun, Vol 24, N° 11, p 769-772, (1977).*
- [33] **J. M. DORLOT, J. P. BAILON and J. MASOUNAVE**, *Des matériaux. Editions de l'école polytechnique de Montréal, Décembre (1991).*
- [34] **F. KULCSAR**, *Electromechanical properties of Lead Titanate Zirconate ceramics with Lead partially replaced by Calcium or Strontium, J. Am. Ceram. Soc, Vol 42, N° 1, p 49 – 51, (1959).*
- [35] **W. P. MASON and H. JAFFE**, *Methodes for measuring piezoelectric, elastic, and dielectric constants of crystals and ceramics. Proceedings of the IRE, Vol 42, p 921 - 930, (1954).*
- [36] **H. OUCHI, M. NISHIDA and S. HAYAKAWA**. *Piezoelectric properties of Pb (Mg_{1/3} Nb_{2/3})O₃ PbTiO₃ - PbZrO₃ ceramics modified with certain additives, J. Am. Ceram. Soc, Vol 49, N° 11, p577 - 582, (1966).*
- [37] **S. TAKAHASHI, S. HIROSE and K. UCHINO**, *Stability of PTZ piezoelectric ceramics under vibration level change, J. Am. Ceram. Soc, Vol 77, N° 9, p 2429-2432, (1994).*
- [38] **K. H. HARDTL**, *Physics of ferroelectric ceramics used in electronic devices, Ferroelectrics, Vol 12, p 9 – 19, (1976).*
- [39] **R. KODURI and M. LOPEZ**, *Ferroelectric and piezoelectric properties of Ag modified PMN – PZT solid solutions, Europ. Physic. J. Appli. Physi, Vol 37, N°1, p 93 – 99, (2007).*
- [40] **B. JAFFE, R. S. ROTH and S. MARZULLO**, *Properties of piezoelectric ceramics in the solid-solution series Lead Titanate-Lead Zirconate-Lead oxide: Tin oxide and lead Titanate- Lead Hafnate, Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol 55, p 239- 254, (1955).*
- [41] **W. P. MASON and H. JAFFE**, *Methods for measuring piezoelectric, Elastic, and dielectric coefficients of crystals and ceramics, Proceedings of the IRE, Vol 42, N° 6, p 921 - 930, (1954).*

Chapitre III

Détermination de la Frontière Morphotropique de Phase (FMP) de la solution solide en céramiques:



Chapitre III

L'intérêt de ce chapitre, est de caractérisés par différentes techniques d'analyses physico-chimiques les matériaux synthétisés, pour un but de déterminer la frontière morphotropique de phase (FMP) ou la zone de coexistence des deux phases tétragonale et rhomboédrique de système ternaire: $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y})\text{O}_3 - x\text{Sm}(\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})\text{O}_3$ à l'aide de la méthode d'analyse par diffraction des Rayons X et les mesures des propriétés diélectriques, piézoélectriques et mécaniques en fonction de la température, de la composition et de la fréquence.

Chapitre III

Détermination de la Frontière Morphotropique de Phase (FMP) de la solution solide en céramiques:



1- Introduction

Les céramiques de la solution solide Zircono-Titanate de plomb (PZT) sont bien connues comme des céramiques piézoélectriques de structure pérovskite [1, 2].

La nature ferroélectrique et piézoélectrique de la céramique PZT a rendu aujourd'hui la technologie de fabrication de ces matériaux de plus en plus intéressante. Ceci est justifié par l'intense activité piézoélectrique des céramiques de type PZT pour des compositions proches de la frontière morphotropique de phase (FMP) [3] séparant deux phases ferroélectriques: la phase tétraédrique et la phase rhomboédrique.

La plupart des études ont montré que la frontière morphotropique de phase apparaît à un rapport spécifique de Zr et Ti dans la solution solide PZT, alors qu'un autre groupe de chercheurs a démontré qu'il peut y avoir une région de coexistence de phase tétragonale et rhomboédrique sur une large rangée de composition autour de la frontière morphotropique de phase [4-6]. Plusieurs auteurs ont montré que la coexistence des deux phases autour de la FMP est due à la variation de la composition locale de Zr/Ti.

Lors de la transition de phase (tétragonale-rhomboédrique) en fonction de la composition, les distorsions tétragonale et rhomboédrique caractérisées par c_T/a_T et $90-\alpha_R$ respectivement diminuent d'une façon continue si l'on approche de la FMP d'un côté ou de l'autre.

P. Ari-Gur et L. Benguigui [7] ont constaté que les céramiques du type $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ montrent pour $X = 0.55$ (à la température ambiante) une transition morphotropique de phase de la phase tétragonale ferroélectrique à la phase rhomboédrique ferroélectrique. Ils ont montré aussi que dans cette composition les modules piézoélectriques, la constante diélectrique et la polarisation rémanente des matériaux polycristallins ont leurs valeurs maximums.

A. P. Singh et al [8] ont reporté que les compositions en PbZrO_3 correspondant à la transition de phase sont comprises entre 0.52 et 0.53. Au-dessus de 0.53 la PZT possède la structure rhomboédrique, en dessous de 0.52, elle possède la structure tétragonale.

Diverses méthodes sont employées pour localiser les compositions correspondant à la frontière morphotropique de phase des céramiques de type PZT et ses dérivées (addition des dopants), parmi lesquelles :

- ❖ L'analyse par diffraction des Rayons X [6].
- ❖ L'analyse théorique thermodynamique [9, 10].
- ❖ Les mesures des propriétés diélectriques et piézoélectrique [11, 12].

2- Synthèse

La synthèse de nos échantillons en céramique a été faite par la méthode céramique (la voie solide), définie de façon détaillée, dans le chapitre II. La formule chimique de nos échantillons que nous avons choisie pour cette étude est : $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y})\text{O}_3-x\text{Sm}(\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})\text{O}_3$ ou par cette formule $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sm}_x [(\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y})_{1-x} - (\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})_x]\text{O}_3$ avec $x = 2 \%$, $41 \leq y \leq 57 \%$, abrégée dans le texte comme suit PZT-SFN.

Le tableau III.1 présente les différentes compositions à étudier dans ce travail. Toutes les conditions de stabilité de la structure pérovskite sont vérifiées.

On note que la recherche des limites de la zone de coexistence nous a amené à ajouter des compositions à droite ou à gauche du diagramme ternaire.

Tableau III.1 : Différentes compositions préparées pour notre étude.

N° d'échantillon	Matrice
1	$\text{Pb}_{0.98} \text{Sm}_{0.02} [(\text{Zr}_{0.41} \text{Ti}_{0.59})_{0.98} - (\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$
2	$\text{Pb}_{0.98} \text{Sm}_{0.02} [(\text{Zr}_{0.43} \text{Ti}_{0.57})_{0.98} - (\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$
3	$\text{Pb}_{0.98} \text{Sm}_{0.02} [(\text{Zr}_{0.45} \text{Ti}_{0.55})_{0.98} - (\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$
4	$\text{Pb}_{0.98} \text{Sm}_{0.02} [(\text{Zr}_{0.47} \text{Ti}_{0.53})_{0.98} - (\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$
5	$\text{Pb}_{0.98} \text{Sm}_{0.02} [(\text{Zr}_{0.49} \text{Ti}_{0.51})_{0.98} - (\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$
6	$\text{Pb}_{0.98} \text{Sm}_{0.02} [(\text{Zr}_{0.51} \text{Ti}_{0.49})_{0.98} - (\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$
7	$\text{Pb}_{0.98} \text{Sm}_{0.02} [(\text{Zr}_{0.53} \text{Ti}_{0.47})_{0.98} - (\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$
8	$\text{Pb}_{0.98} \text{Sm}_{0.02} [(\text{Zr}_{0.55} \text{Ti}_{0.45})_{0.98} - (\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$
9	$\text{Pb}_{0.98} \text{Sm}_{0.02} [(\text{Zr}_{0.57} \text{Ti}_{0.43})_{0.98} - (\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$

3- Résultats et discussion

3-1- Etude morphologique des céramiques PZT-SFN

3-1-1- La densité

❖ Evolution de la densité en fonction de la température de frittage

L'étude de la densité est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage optimale. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [13]. La température optimale de frittage est déterminée à partir du diagramme de la densité en fonction de la température de frittage $d = f(T)$. La densité maximale correspond au produit de meilleure qualité électrique (faibles pertes diélectriques). La figure III.1 rassemble Les courbes de la densité de tous les échantillons PZT-SFN en fonction de la température de frittage.

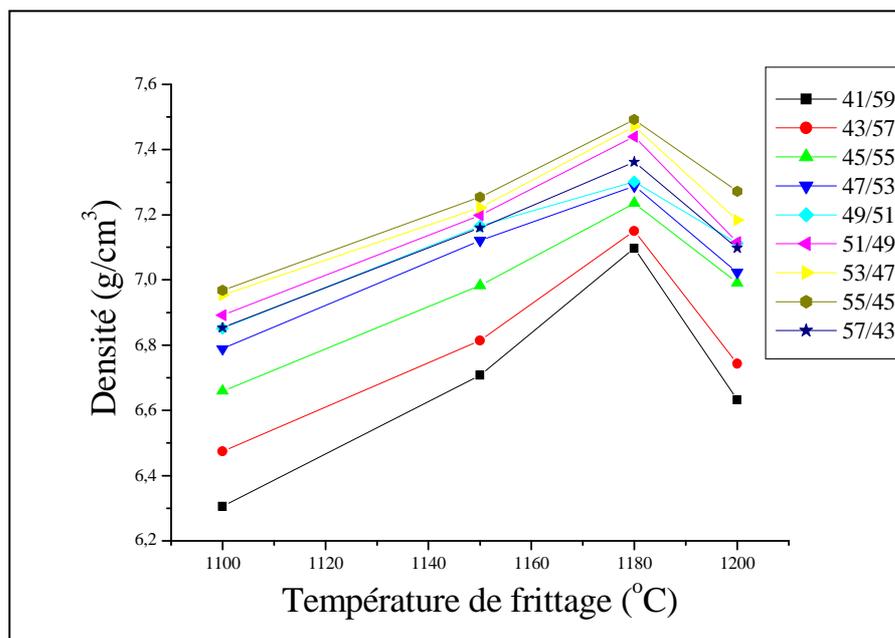
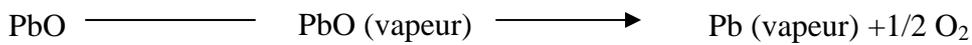


Figure III.1 : Evolution de la densité en fonction de la température de frittage.

On observe la même allure pour l'ensemble des courbes : la densité est minimale pour une température de frittage $T_F = 1100$ °C, elle commence à croître jusqu'à atteindre une valeur maximale à une température de frittage $T_F = 1180$ °C, au de la de cette température la densité elle commence à diminuée une autre fois pour les échantillons frités a la température

de frittage $T_F = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, ce qui signifie que la température optimale de frittage est $1180\text{ }^\circ\text{C}$. L'augmentation de la densité implique une diminution du nombre et de dimension des pores, donc le volume de la maille diminue et par conséquent la structure devient plus compacte. La température de frittage optimale dépend de plusieurs facteurs tels que : l'addition des impuretés, la vitesse de frittage, le temps de maintien ainsi que la quantité de PbZrO_3 ajoutée pour minimiser la volatilisation de PbO .

La température optimale de frittage correspond à l'équilibre évaporation – recondensation de PbO , établi selon la réaction [14] :



❖ Evolution de la densité en fonction de la composition

La figure III.2 représente l'évolution de la densité, des différents échantillons de PZT-SFN frittés à 1100 , 1150 , $1180\text{ }^\circ\text{C}$ en fonction de la concentration de Zirconium.

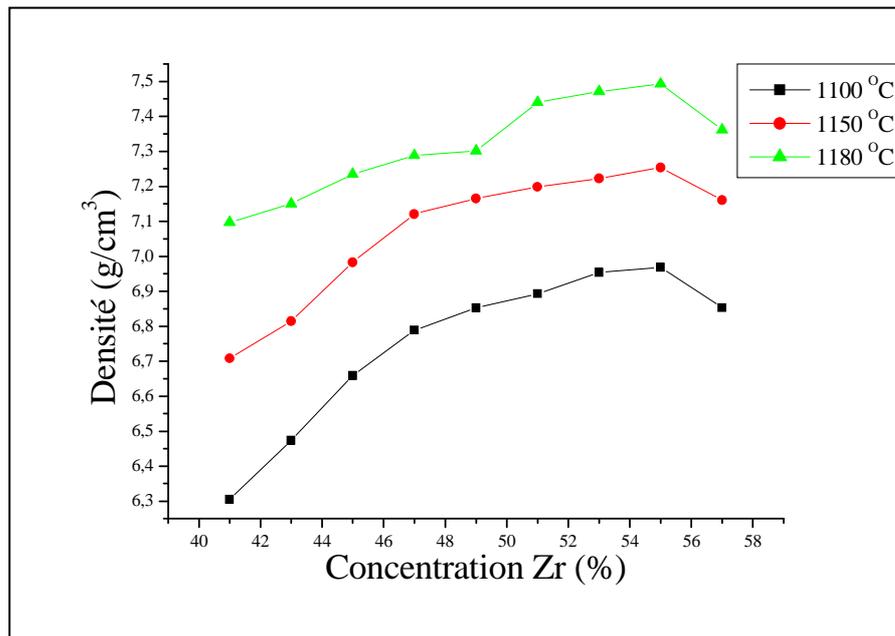


Figure III.2 : Evolution de la densité en fonction de la concentration de Zr (%).

La figure III.2 montre que la densité augmente pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes températures de frittage avec l'augmentation de la concentration de Zr, et prend

des valeurs maximales à 1180 °C, à cette température la densité atteint une valeur maximale de 7.492g/cm³ (93.65% de la densité théorique) à Zr = 55%.

3-1-2- La porosité

Le suivi de la variation de la porosité en fonction de la température de frittage pour tous les échantillons est rapporté sur les courbes de la figure III.3.

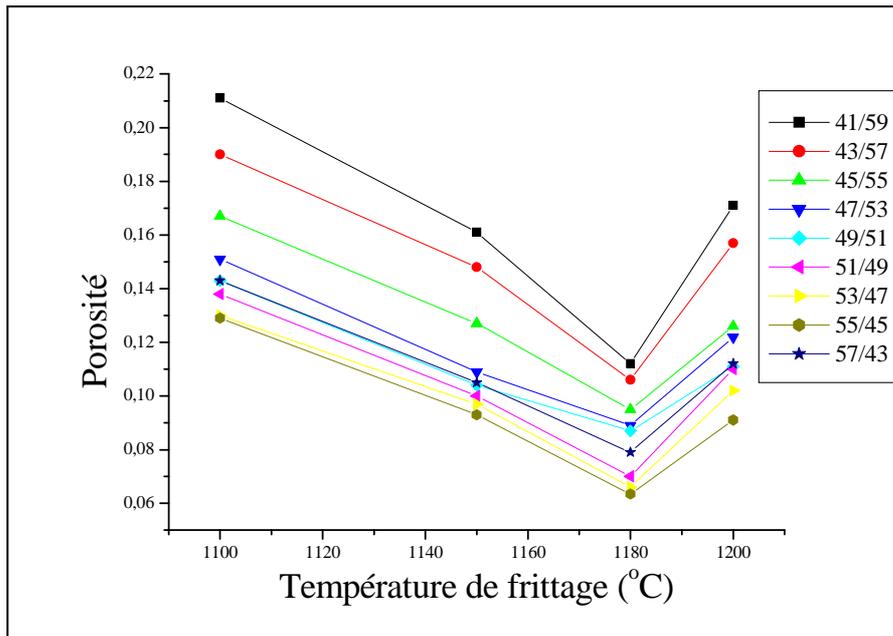


Figure III.3 : Variation de la porosité en fonction de la température de frittage.

Nous constatons que l'allure de la courbe de la porosité est l'inverse de celle de la densité. Le même comportement observé pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes températures de frittage, la porosité diminue, lorsque la température de frittage augmente jusqu'à atteindre un minimum qui correspond à la densité maximale à 1180 °C puis elle commence à augmenter à la température de frittage qui correspond à 1200 °C, ce qui confirme que la température optimale de frittage est 1180 °C.

3-1-3- Microstructure

❖ La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microstructure des céramiques PZT-SFN avec 47 % (a), 49 % (b) et 53 % (c) de la concentration de Zr est représentée sur la figure III.4-1. Celle-ci a été obtenue pour une température de frittage à 1180 °C. A première vue, les trois compositions semblent homogènes et il ne semble pas y avoir de grains de la phase pyrochlore qui sont identifiables par leur forme pyramidale [15]. Les ruptures aux joints de grains sont synonymes d'un bon frittage.

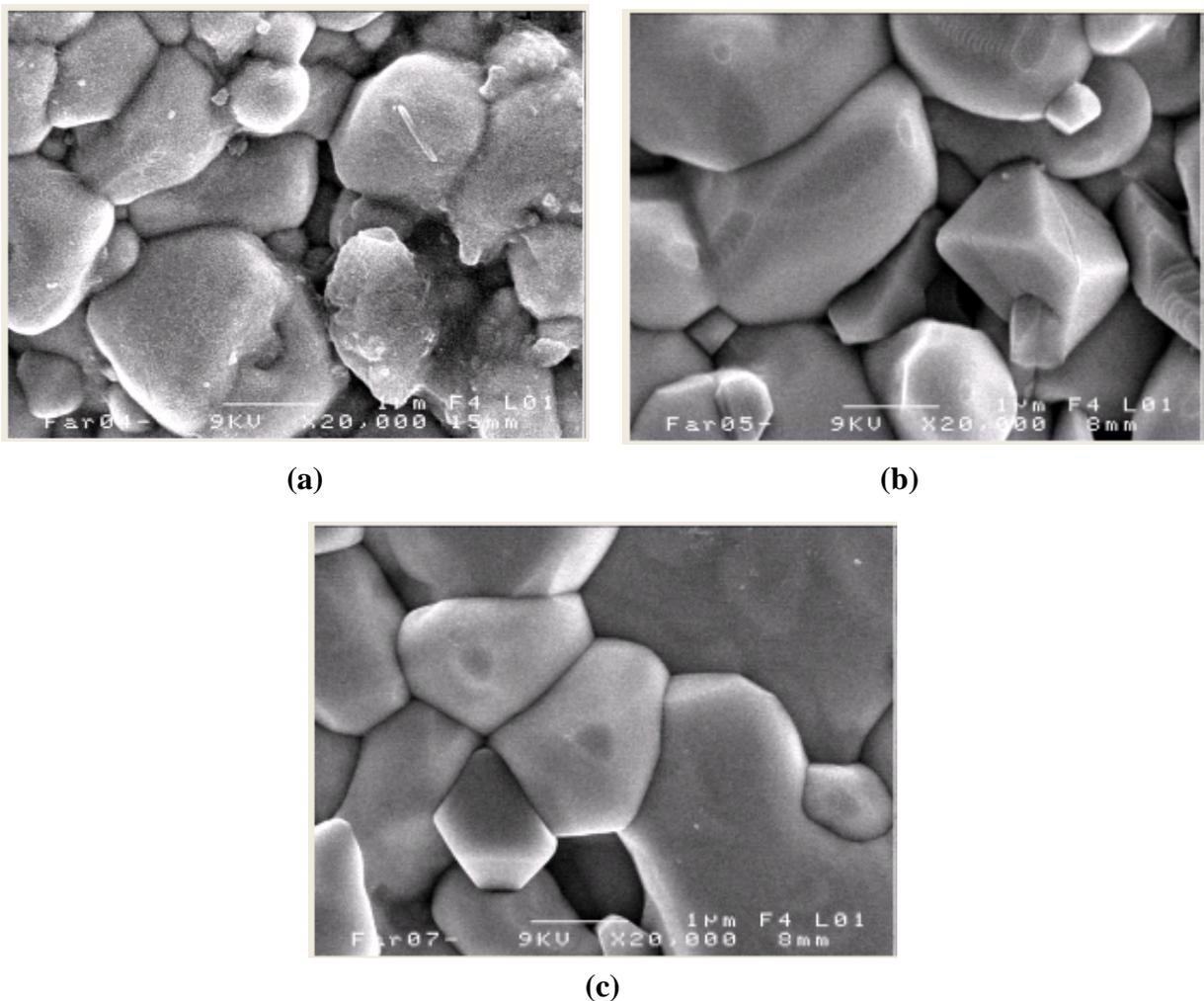
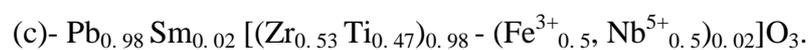
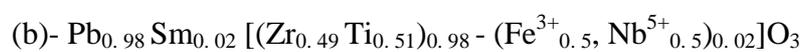
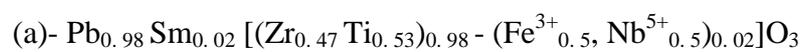


Figure III.4-1 : Les photographies prises par le microscope électronique à balayage pour les trois compositions frittées à 1180 °C :



On remarque que le diamètre moyen des grains augmente significativement avec l'augmentation du taux de Zr. La taille moyenne des grains est 1,718 μm pour l'échantillon (a) avec 47 % de Zr. Par contre, pour l'échantillon (b) la taille moyenne des grains est plus grande (2,167 μm). Dans le cas de la céramique (c) avec 53 % de Zr, la taille moyenne des grains est plus grande que celle de (a) et (b) (de l'ordre 2,605 μm) et la distribution granulométrique est plus large (figure III.4-1.c). L'augmentation de la taille des grains peut avoir à l'origine de la diminution des lacunes d'oxygène dans le PZT [16].

❖ La microscopie à force atomique (AFM)

L'état de la surface des trois échantillons $N^{\circ}=6$, $N^{\circ}=7$ et $N^{\circ}=8$ des céramiques PZT-SFN près de la frontière morphotropique de phase (FMP) a été observé par la microscopie AFM.

La Figure III.5-2 montre des images topographiques à gauche et en trois dimensions à droite obtenues par AFM en mode contact intermittent TM, sur des surfaces céramiques PZT-SFN frittées à des températures de 1100, 1150 et 1180 °C pendant 2 h aux différents taux de Zr (51, 53 et 55 %). Les analyses ont été réalisées sur des surfaces au plus égal à 10.14 μm x 10.14 μm . L'observation des différentes figures montre bien la présence d'une surface typique d'une morphologie granulaire sur tout les échantillons considérés avec une structure plus ou moins compacte.

A partir de ces images, en terme de la température de frittage on constate que la taille moyenne des grains augmente avec l'augmentation de la température de frittage et d'autre part on remarque une diminution considérable dans les valeurs de la rugosité moyenne avec la température de frittage (Tableau III.2), ce qui est caractéristique d'un matériau céramique. Des joints de grains sont également observables de la même façon que sur des surfaces en MEB de PZT-SFN obtenu par réaction à l'état solide. Les céramiques se densifient avec la température d'après les résultats de la taille moyenne des grains (Tableau III.2), indiquant un frittage efficace à 1180 °C. Ces résultats sont conformes aux autres résultats [17, 18].

Cette évolution de la taille des grains et de la rugosité peut s'expliquer, par la coalescence des nodules entre eux et une meilleure cristallisation qui est généralement accompagnée d'un grossissement de grains avec l'élévation de la température du frittage, d'où une surface plus lisse.

Tableau III.2: Evolution de la taille moyenne des grains et de la rugosité des céramiques PZT-SFN en fonction de la température de frittage et du taux de Zr (%).

N°= d'échantillon	Température de frittage (°C)					
	1100		1150		1180	
	Taille moyenne des grains (μm)	La rugosité (nm)	Taille moyenne des grains (μm)	La rugosité (nm)	Taille moyenne des grains (μm)	La rugosité (nm)
Echantillon N°= 6 (51/49)	1.67	265.016	1.88	232.606	1.90	256.399
Echantillon N°= 7 (53/47)	2.32	130.630	2.50	112.624	2.62	101.347
Echantillon N°= 8 (55/45)	1.84	119.334	2.15	107.916	2.28	73.710

A partir des valeurs de ce tableau et en terme du taux de Zr (51, 53 et 55 %), on observe que la taille moyenne des grains augmente de l'échantillon N°= 6 (51/49) à l'échantillon N°= 7 (53/47) puis diminuée pour l'échantillon N°= 8 (55/45) pour les différents cas de la température de frittage et d'autre part on constate une diminution considérable dans les valeurs de la rugosité moyenne avec l'augmentation du taux de Zr (%).

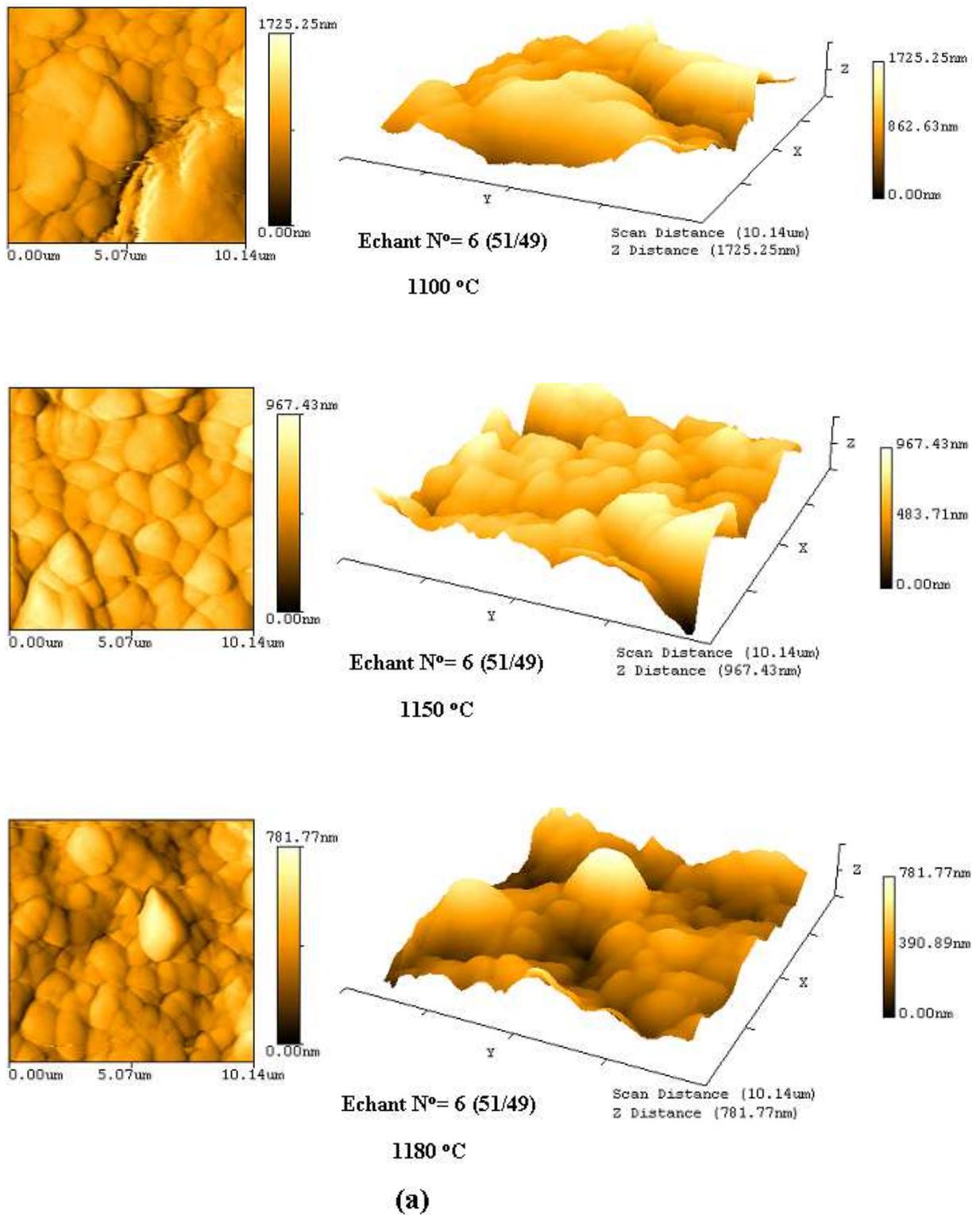


Figure III.4-2: Images AFM topographiques à gauche et en 3D à droite obtenues sur des pastilles céramiques PZT-SFN près de la frontière morphotropique de phase (FMP): (a) échantillon N°=6 (51/49), (b) échantillon N°=7 (53/47) et (c) échantillon N°=8 (55/45) frittés à 1100, 1150 et 1180 °C pendant 2h.

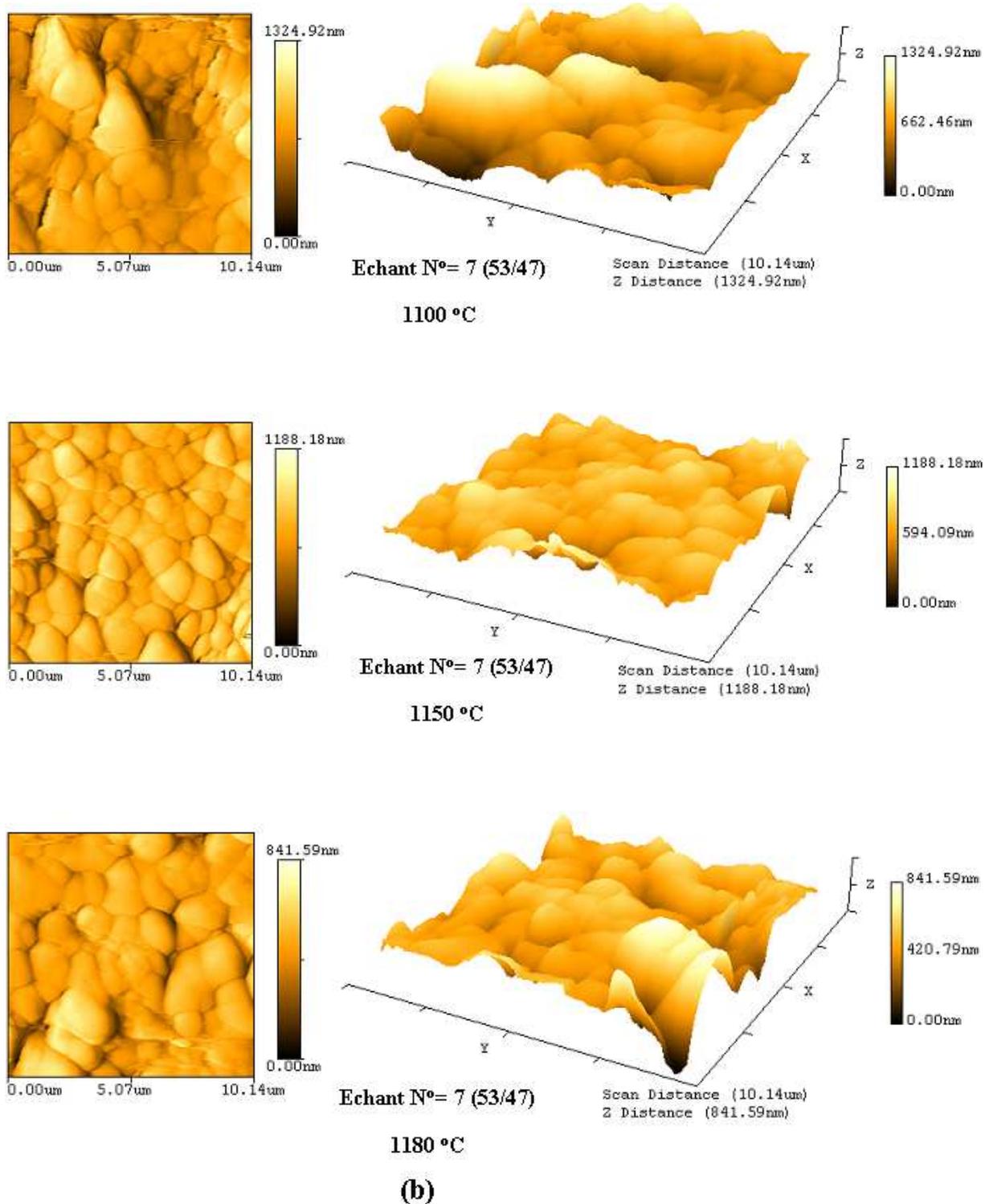


Figure III.4-2: Images AFM topographiques à gauche et en 3D à droite obtenues sur des pastilles céramiques PZT-SFN près de la frontière morphotropique de phase (FMP): (a) échantillon N°=6 (51/49), (b) échantillon N°=7 (53/47) et (c) échantillon N°=8 (55/45) frittés à 1100, 1150 et 1180 °C pendant 2h.

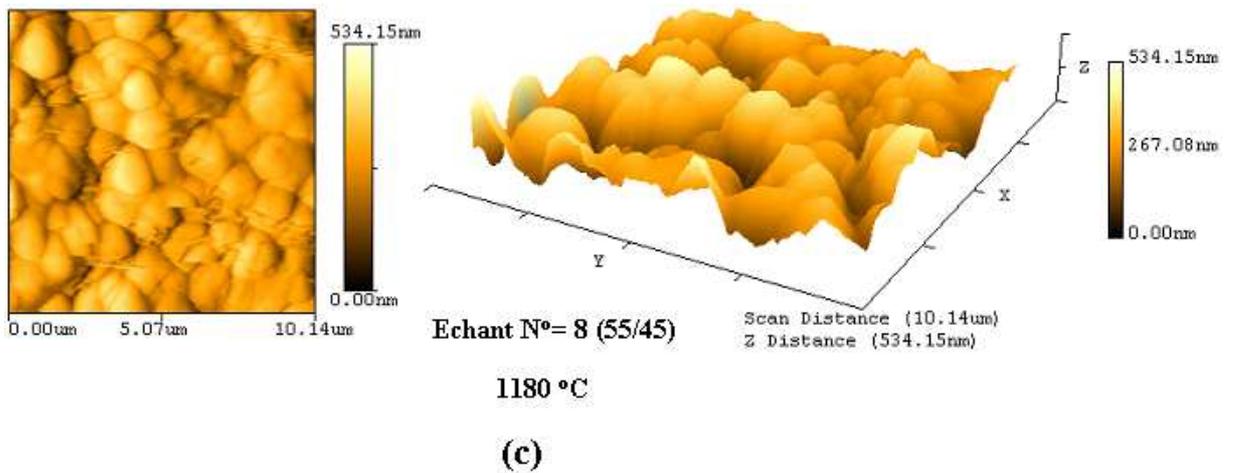
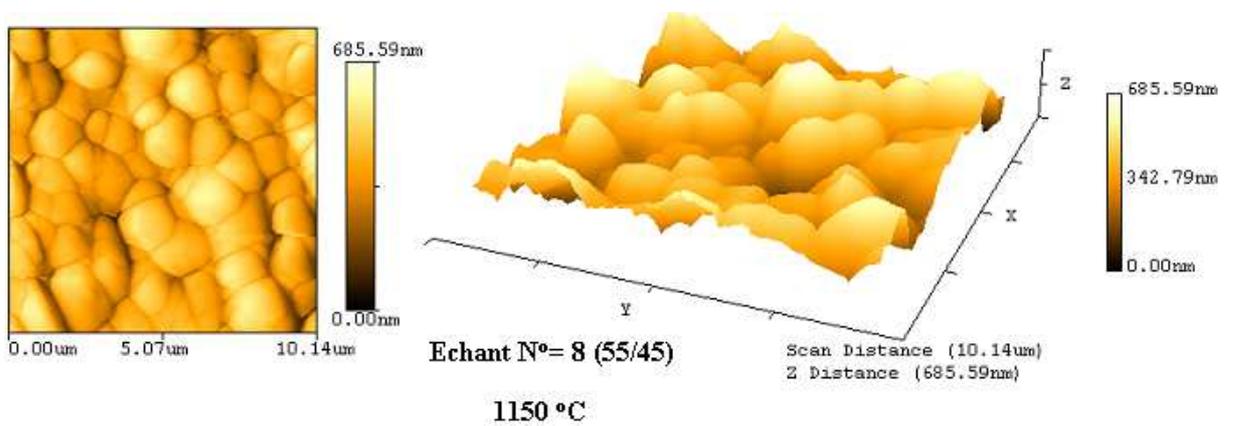
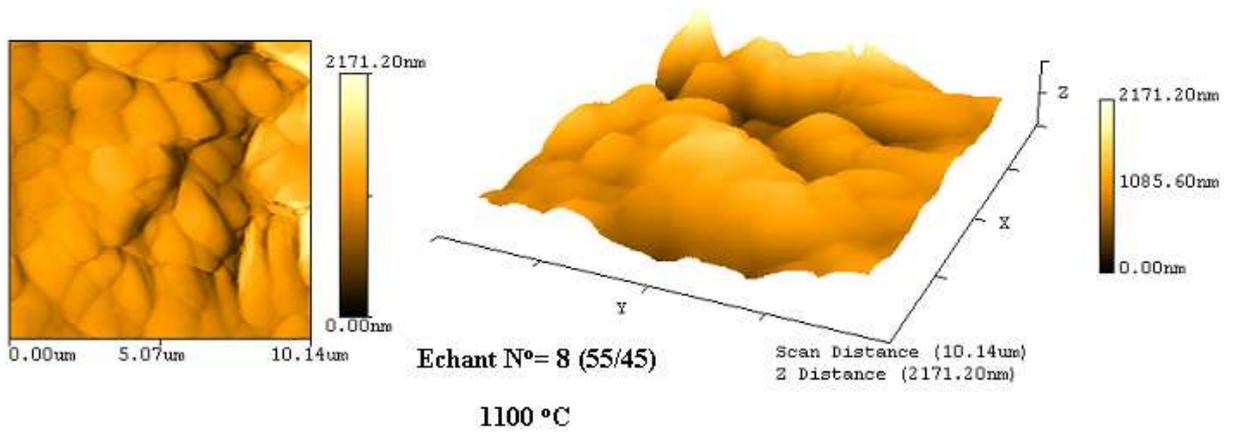


Figure III.4-2: Images AFM topographiques à gauche et en 3D à droite obtenues sur des pastilles céramiques PZT-SFN près de la frontière morphotropique de phase (FMP): (a) échantillon N°=6 (51/49), (b) échantillon N°=7 (53/47) et (c) échantillon N°=8 (55/45) frittés à 1100, 1150 et 1180 °C pendant 2h.

3-2- Etude structurale des PZT-SFN

3-2-1- Analyses par diffraction des rayons X

Afin d'établir la ligne de transition de phase de nouveau matériau de céramique de type Zirconate-Titanate de Plomb contenant des dopants tels que l'Oxyde de Niobium Nb_2O_5 , l'Oxyde de Fer Fe_2O_3 , l'Oxyde de Samarium Sm_2O_3 , nous avons entrepris une étude par la méthode "d'addition géométrique".

En dessous de la température de Curie, la structure de la céramique piézoélectrique de type PZT se présente sous la forme de deux phases : l'une tétragonale (T) correspondant à la composition riche en Titane, l'autre rhomboédrique (R) correspondant à la composition riche en Zirconium. Dans la structure rhomboédrique (R), la raie (200) reste inchangée (fig. III.5-a). Dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002) [19] (fig. III.5-b).

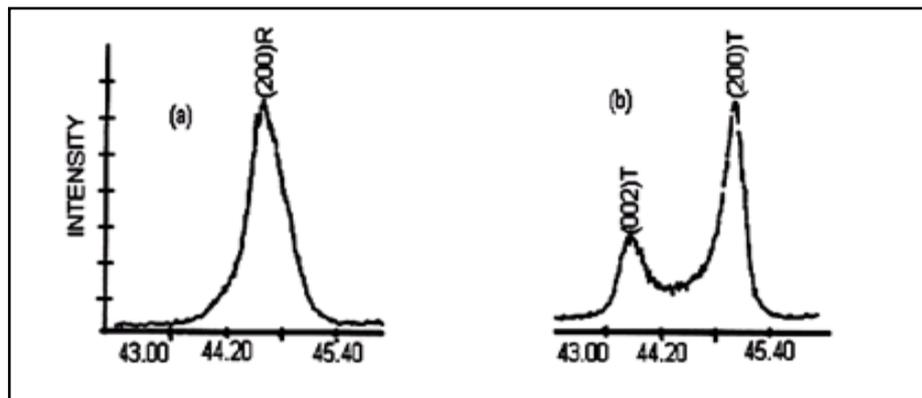


Figure III.5 : Spectres de diffraction typiques des phases : tétragonale (T) et rhomboédrique (R).

La frontière morphotropique de phase (T+R) est déterminée par la méthode d'addition géométrique, c'est-à-dire l'observation des allures des raies diffractées.

L'allure des raies diffractées par les échantillons où coexistent les deux phases tétragonale et rhomboédrique (T+R) peut être représentée par trois types de diagramme de diffraction [20] (fig. III.6-a, b, c).

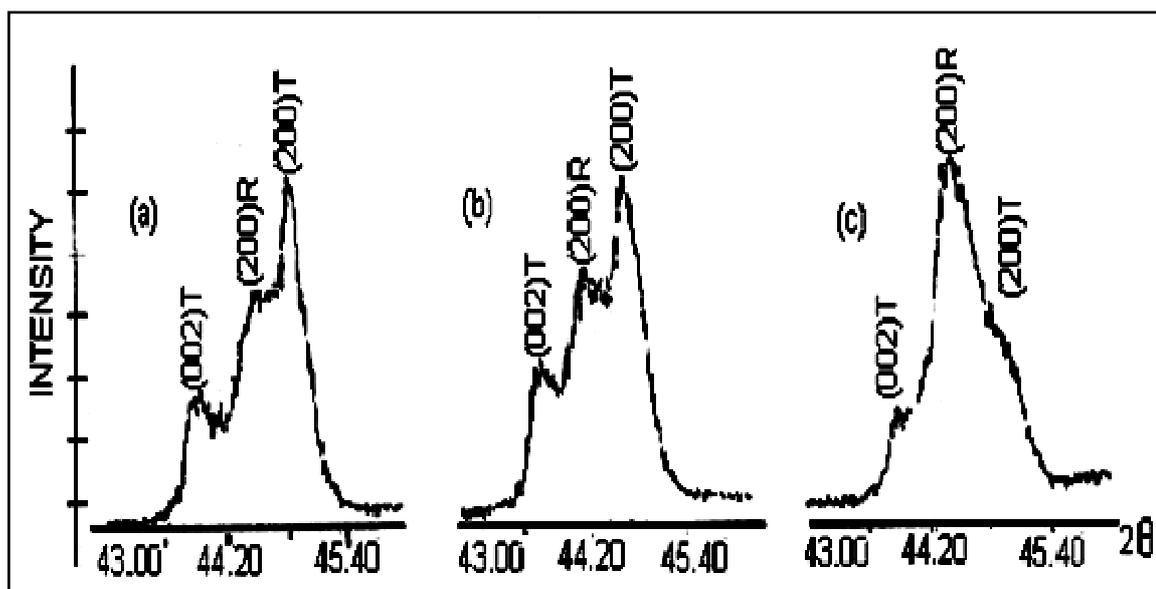


Figure III.6 : Les différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R)

Il est à noter que de nombreux chercheurs ont reporté que la coexistence des phases tétragonale (T) et rhomboédrique (R) peut être détecté dans plusieurs régions du spectre de rayons X, elle n'est pas comprise dans telle ou telle région du spectre. Le tableau III.3 ci-dessous résume les régions en 2θ les plus importantes de coexistence des phases R et T.

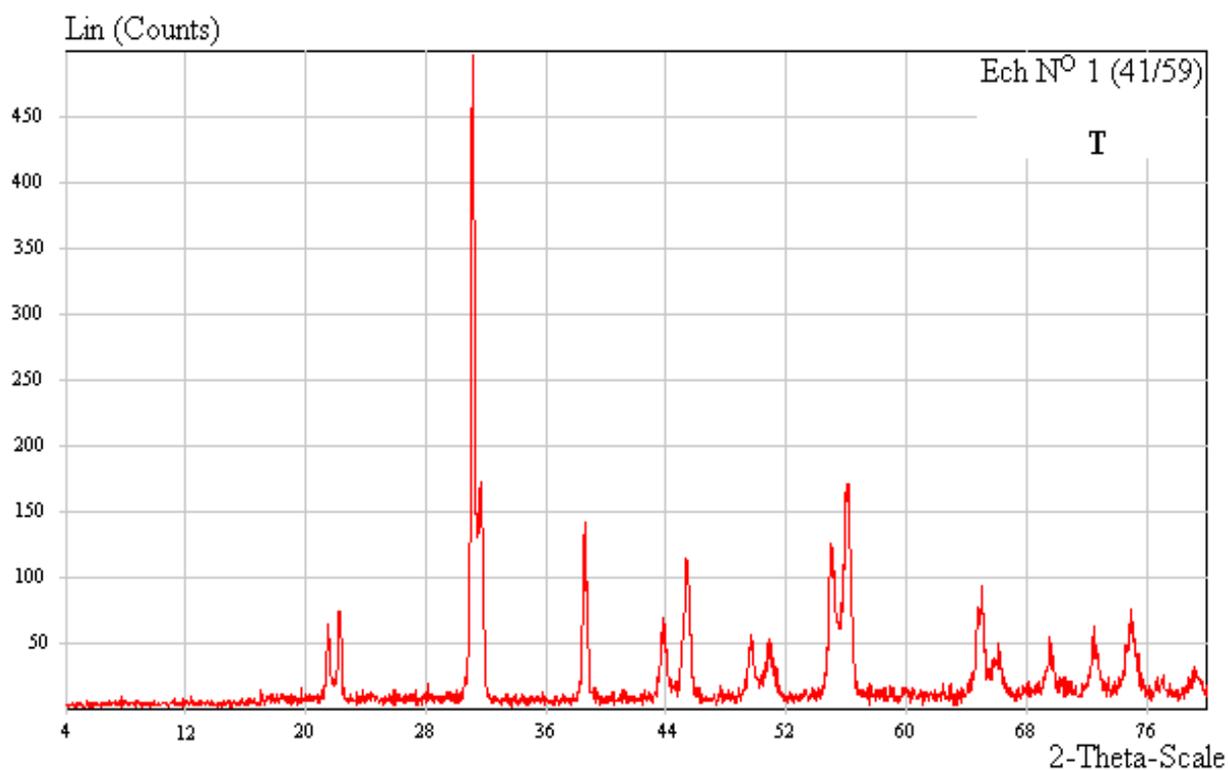
Tableau III.3 : Région de coexistence des phases Tétragonale-Rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant.

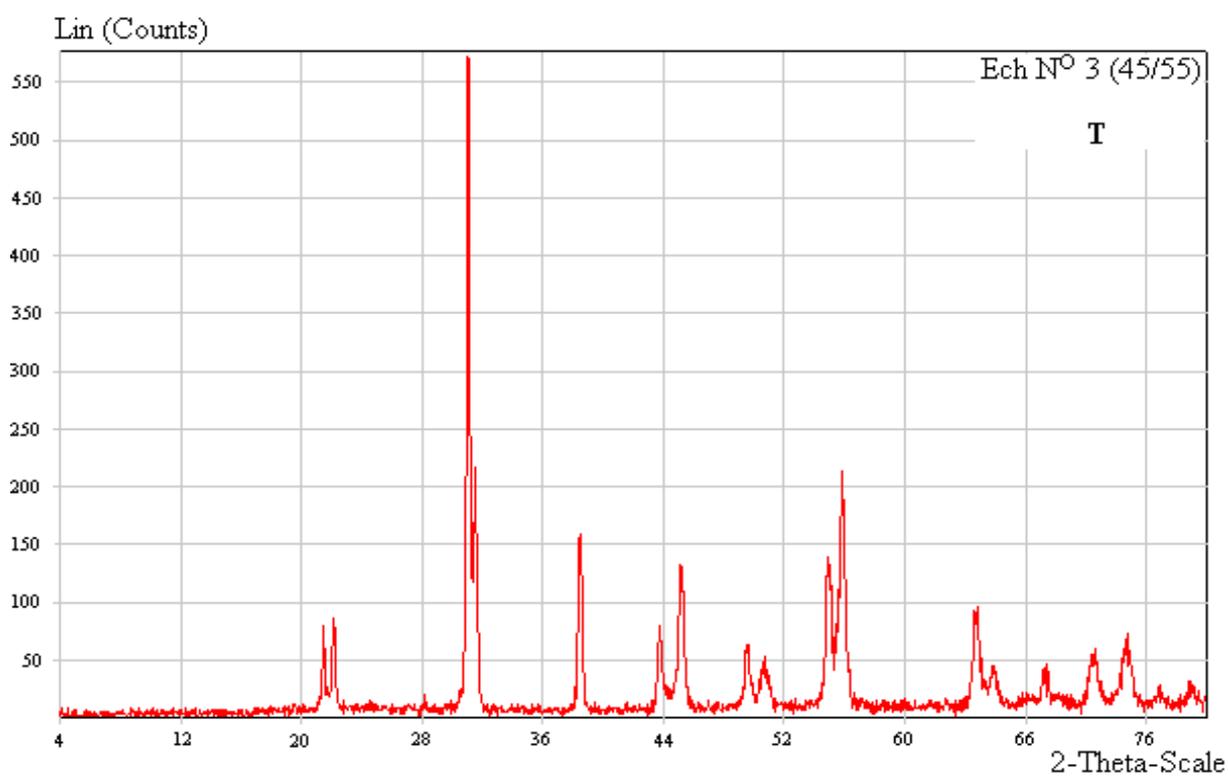
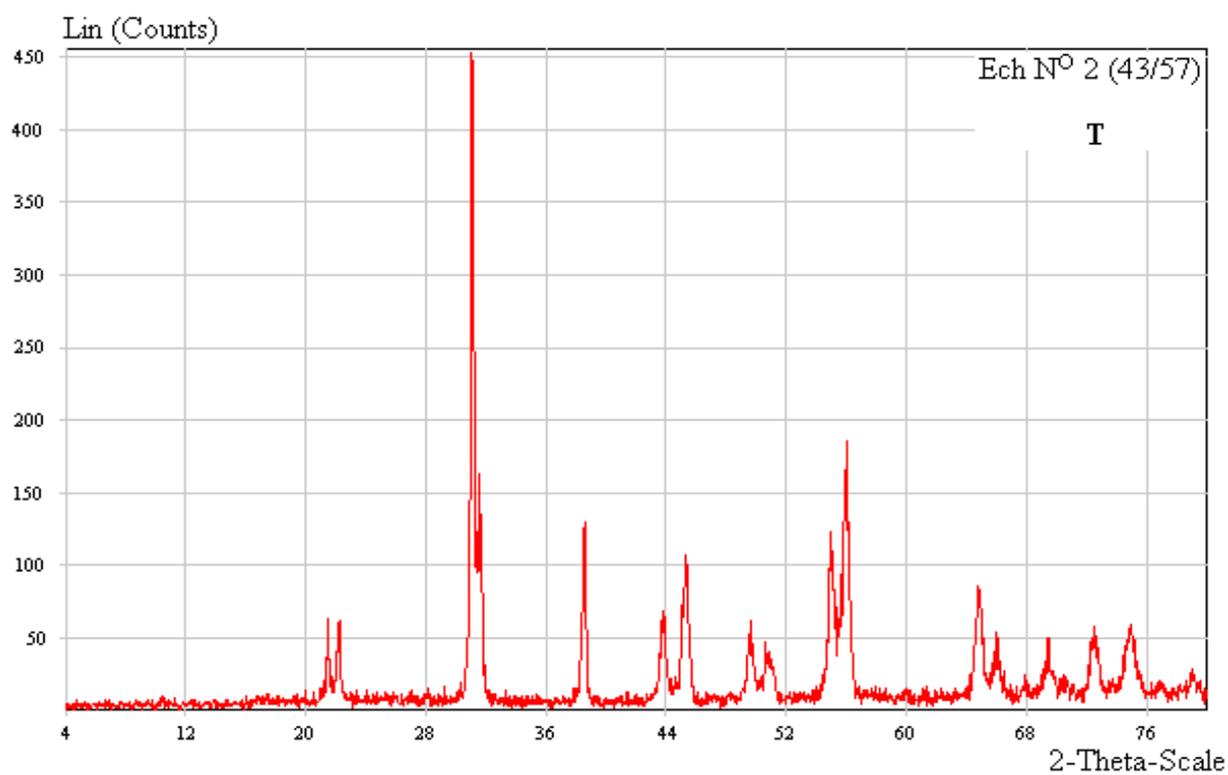
2θ	$(HKL)_T$	$(HKL)_R$
21-23	(001) et (100)	(100)
30-33	(101) et (110)	(110) et (10-1)
37-40	(111)	(111) et (11-1)
43-47	(002) et (200)	(200)
53-56	(112) et (211)	(211), (2-1-1) et (21-1)

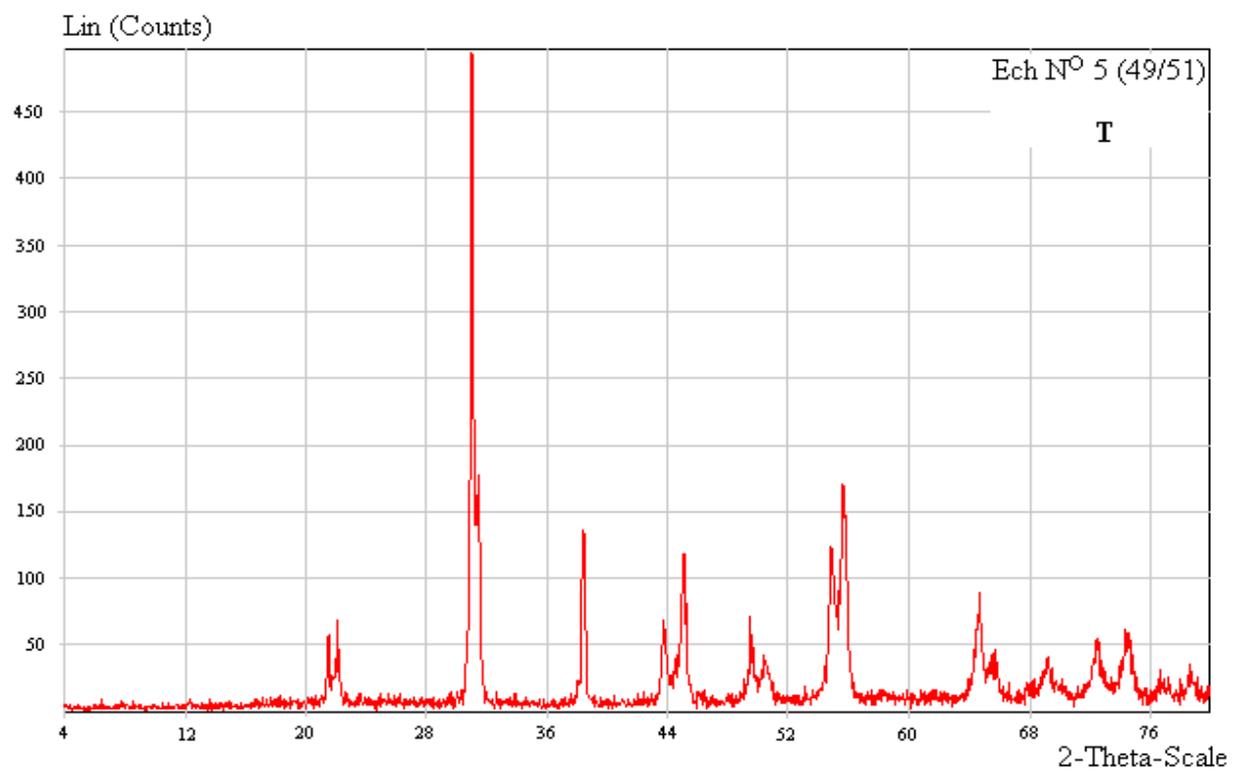
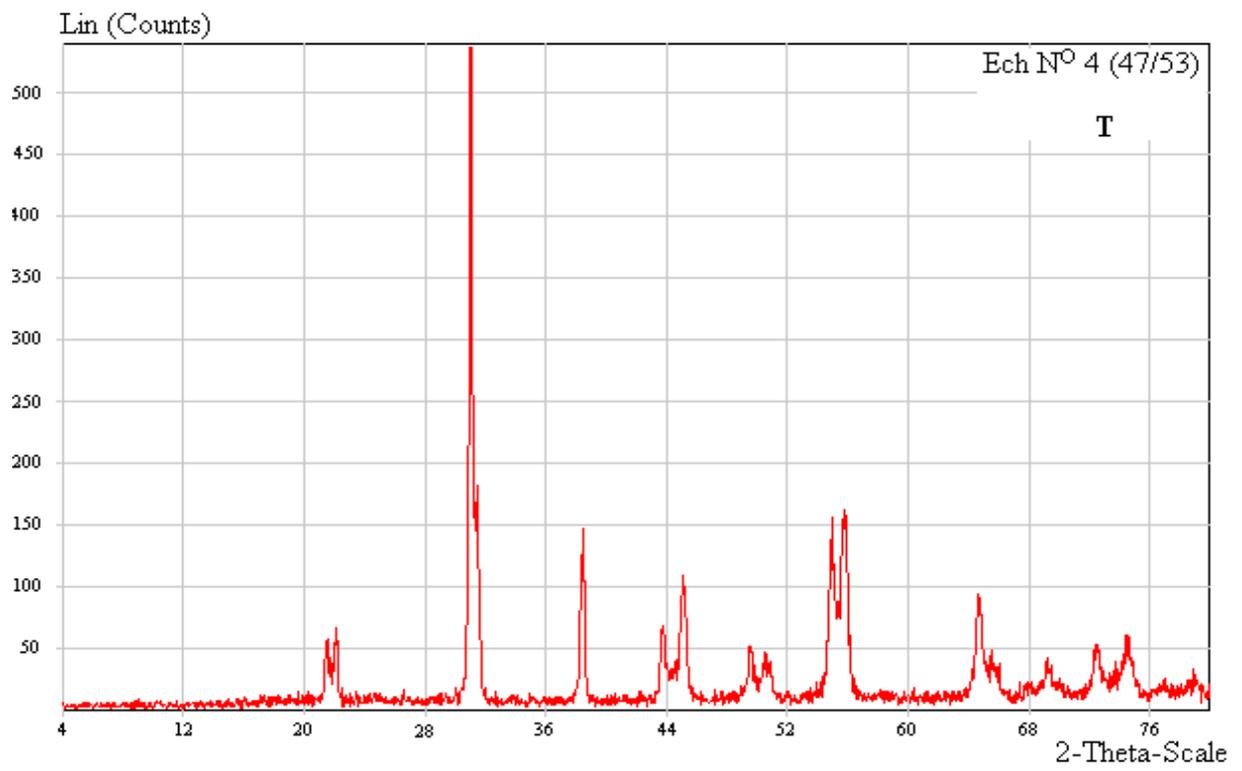
Les compositions frittées $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y})\text{O}_3-x\text{Sm}(\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})\text{O}_3$ sont soigneusement broyés, puis analysés par diffraction des rayons X pour établir les phases cristallographiques: tétragonale, rhomboédrique et tétragonale-rhomboédrique. Les échantillons frittés ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D500 utilisant le

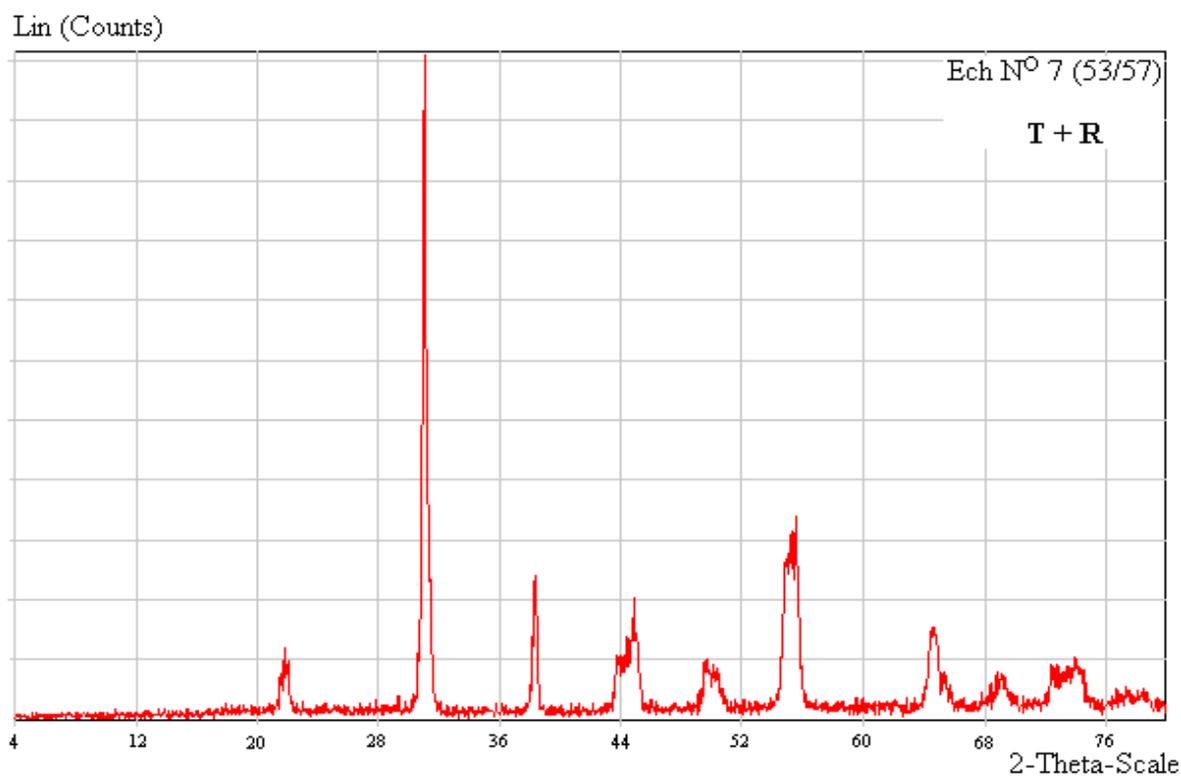
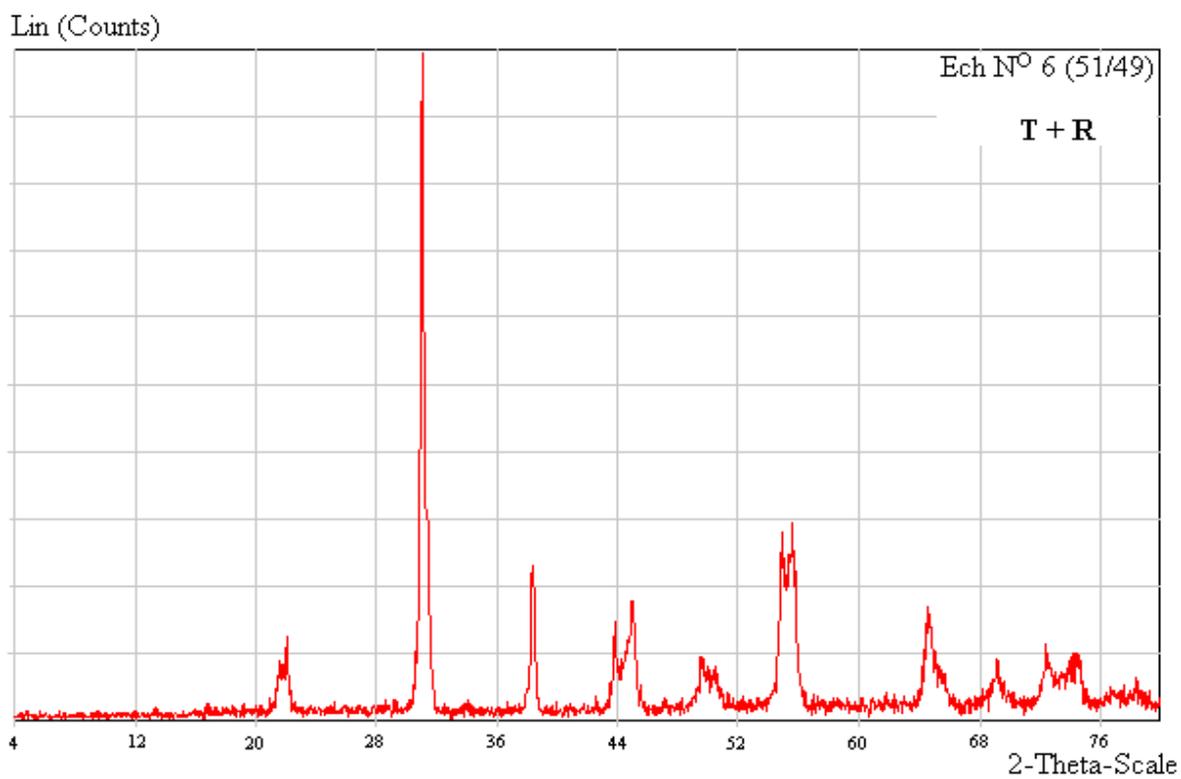
rayonnement K_{α} du cuivre ($\lambda_{Cu\ K\alpha 1}$: 1.54056 Å). Les diagrammes de diffraction sont enregistrés dans le domaine angulaire $4^{\circ} < 2\theta < 80^{\circ}$ qui semble être suffisant pour l'identification des différentes phases. La diffraction des rayons X sur tous les échantillons de PZT-SFN est effectuée à l'ambiante.

Les résultats des rayons X concernant notre série de composition frittée à 1100 °C (voir **annexe I**), 1180 et à 1150 °C sont illustrés sur les deux figures: III.7-a, III.7-b et par le tableau III.4.









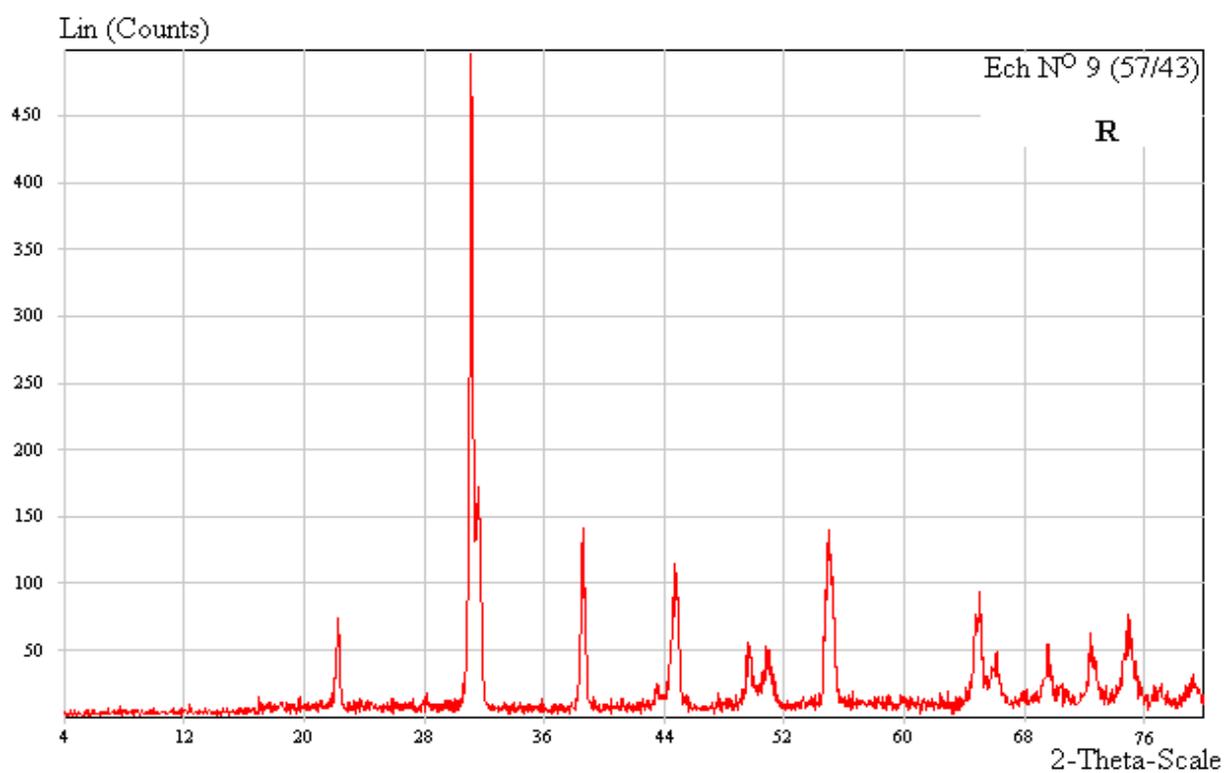
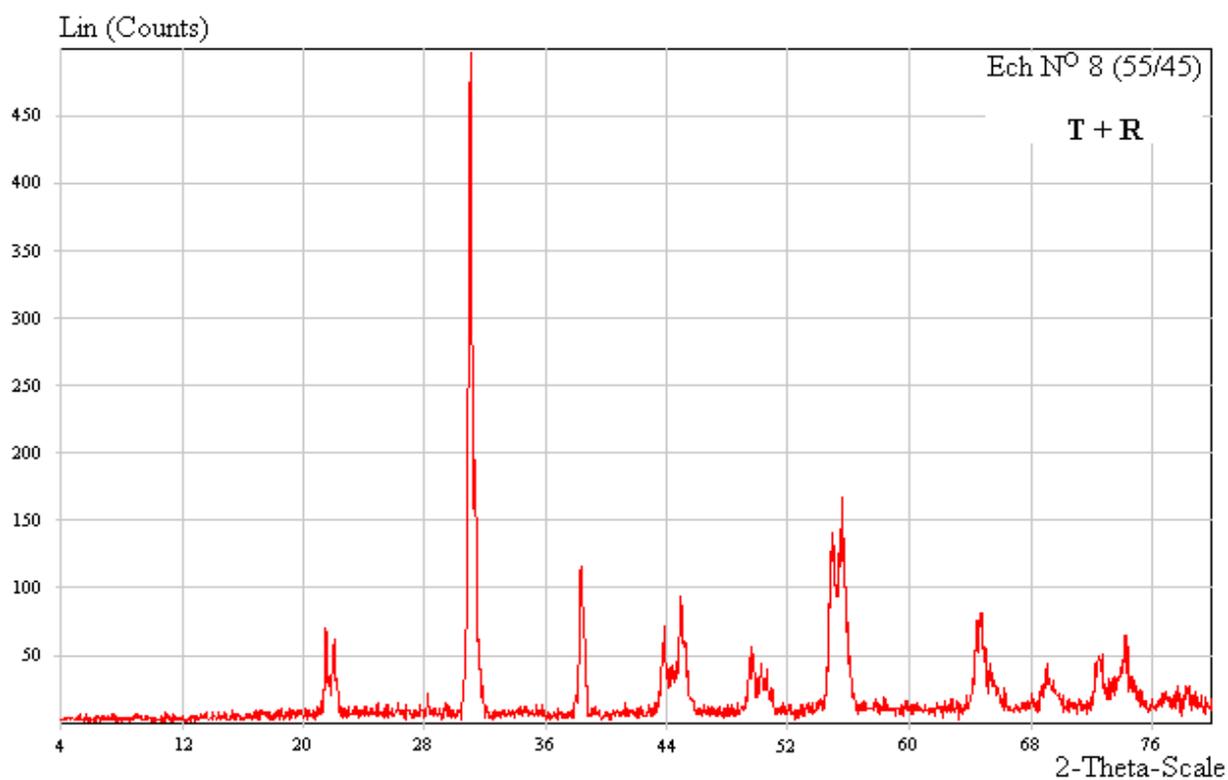
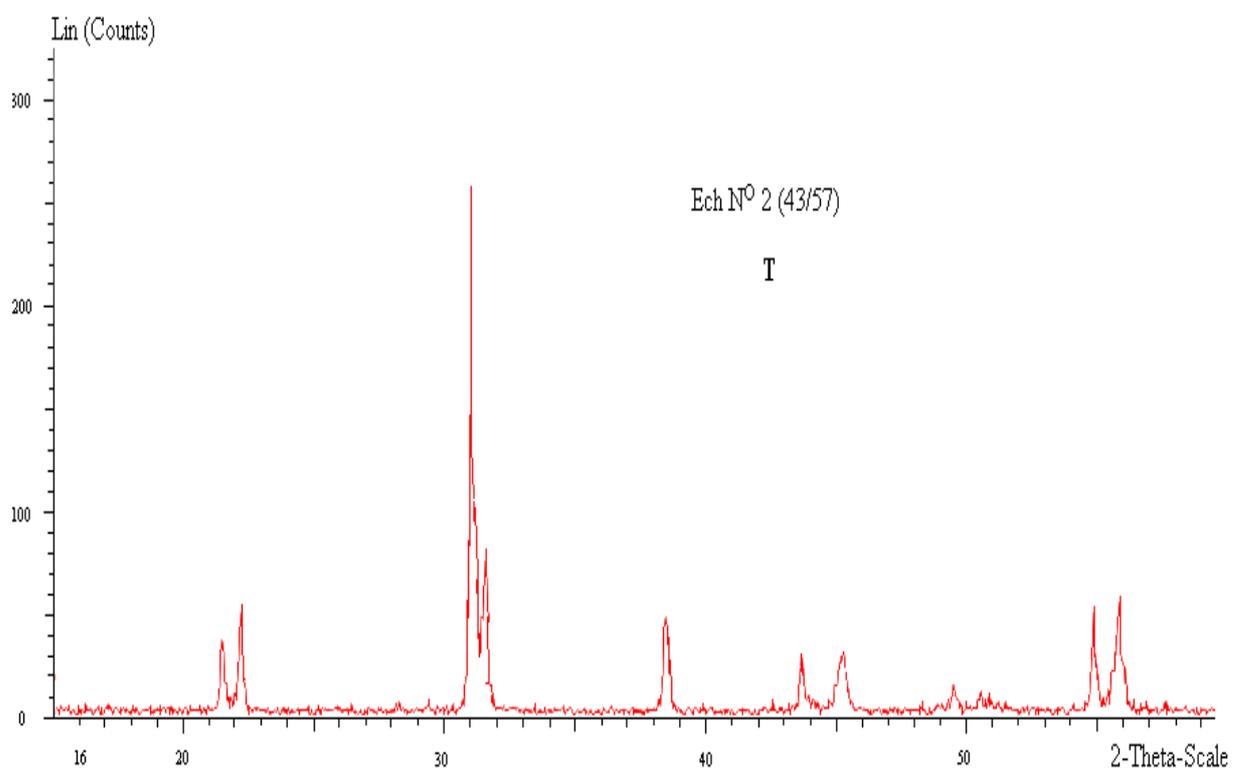
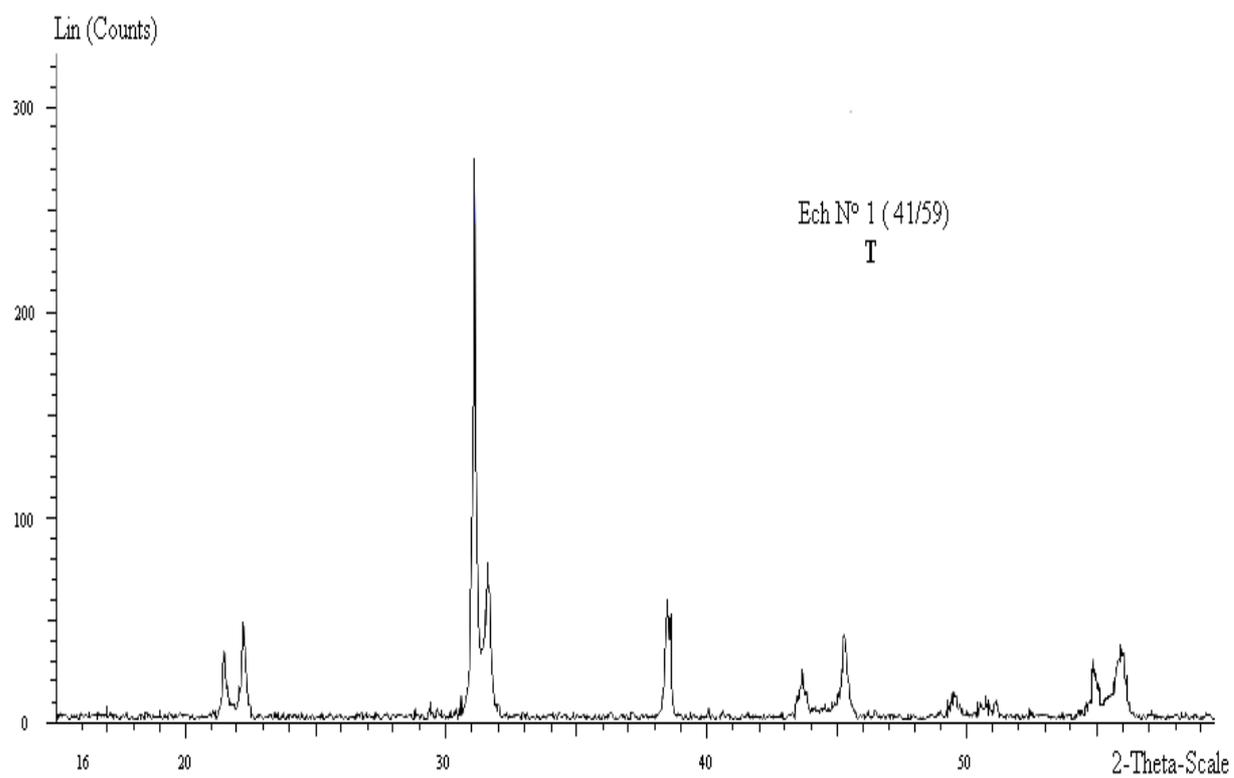
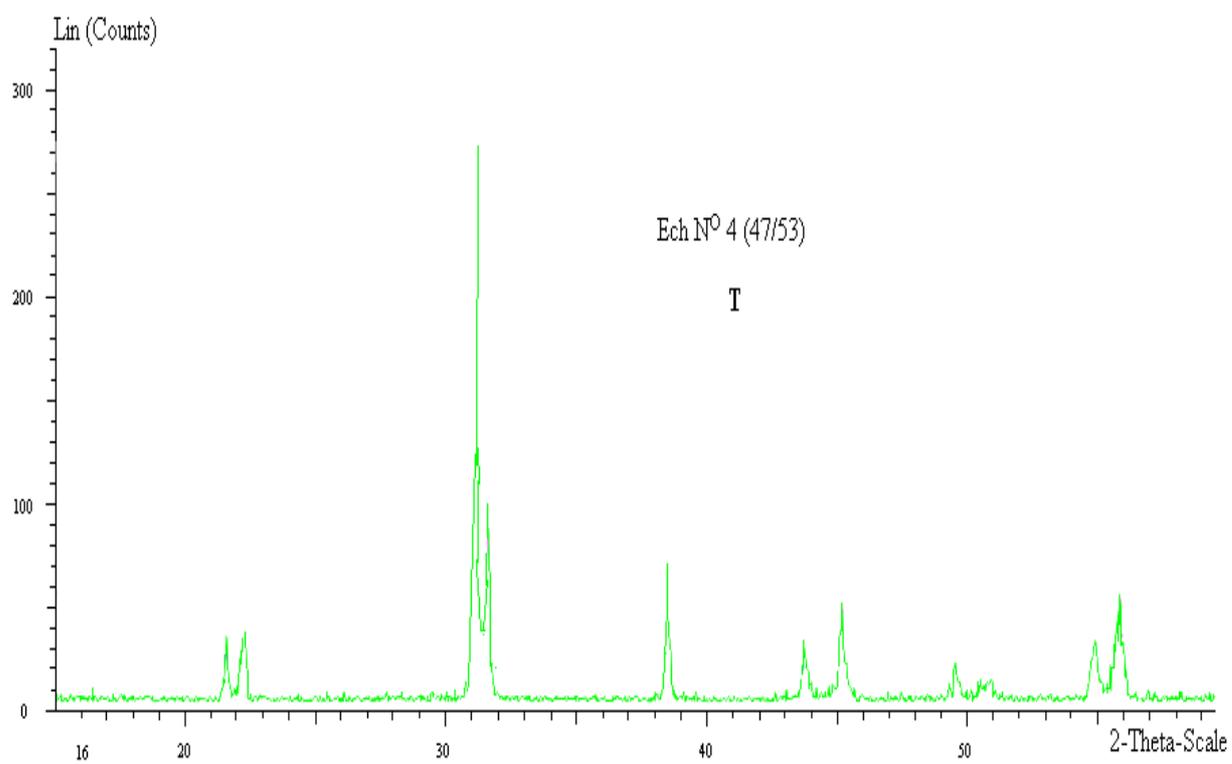
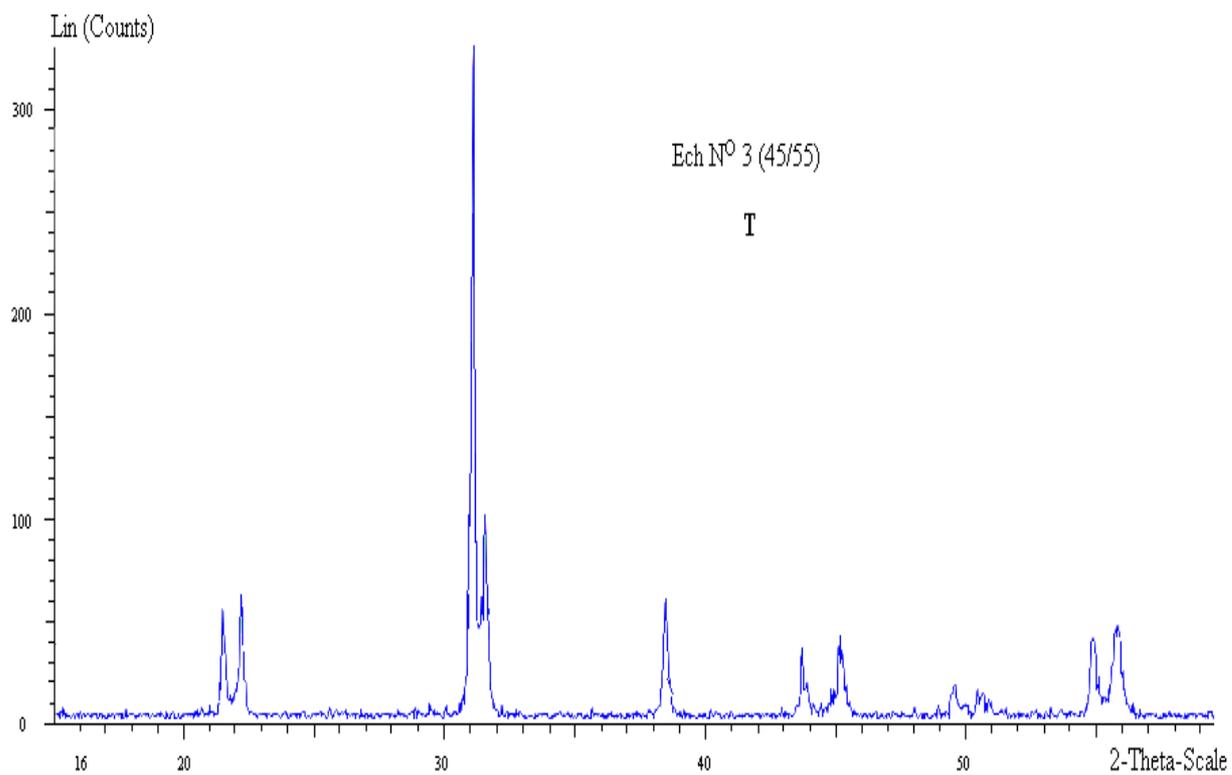
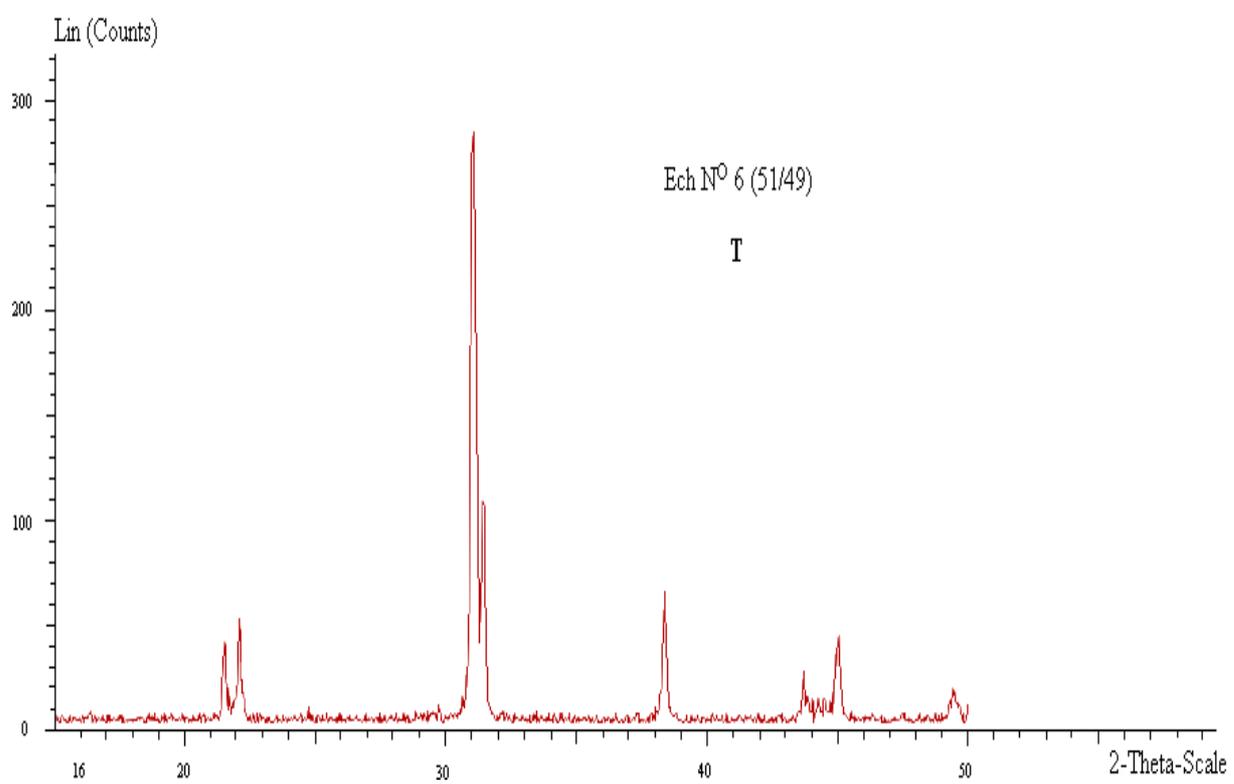
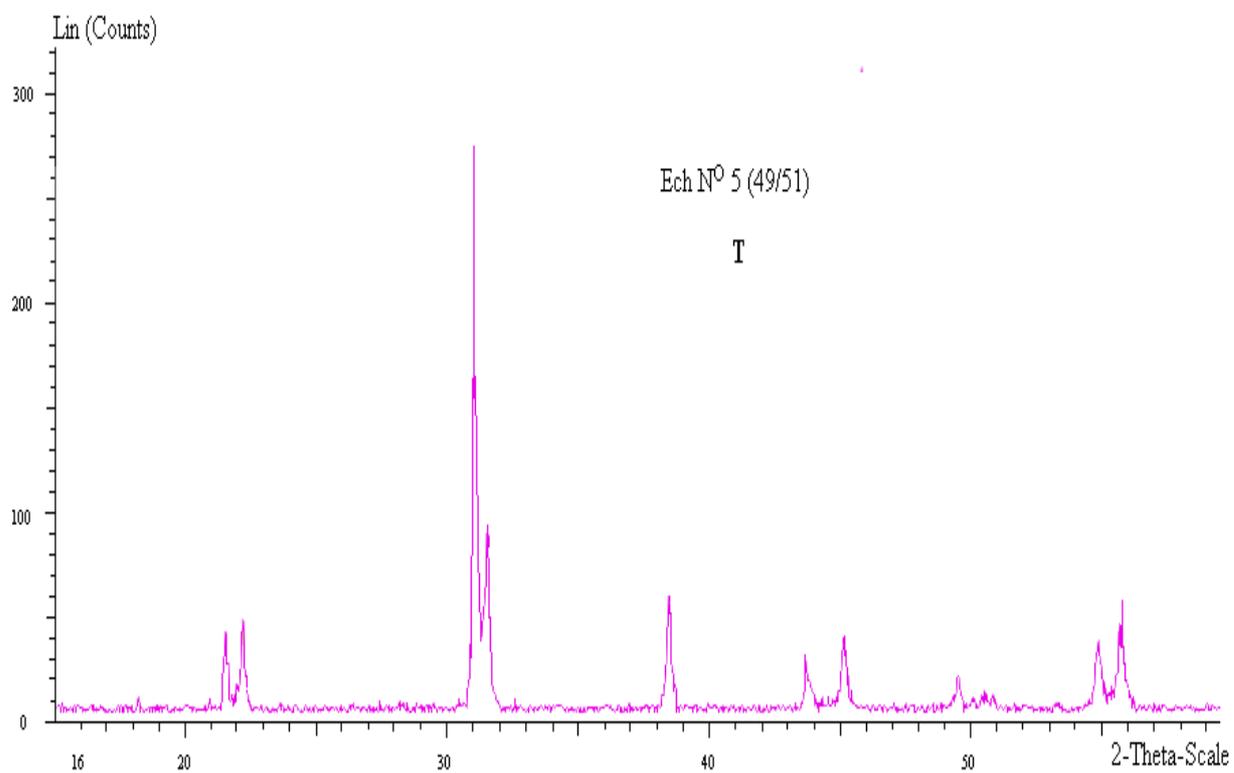
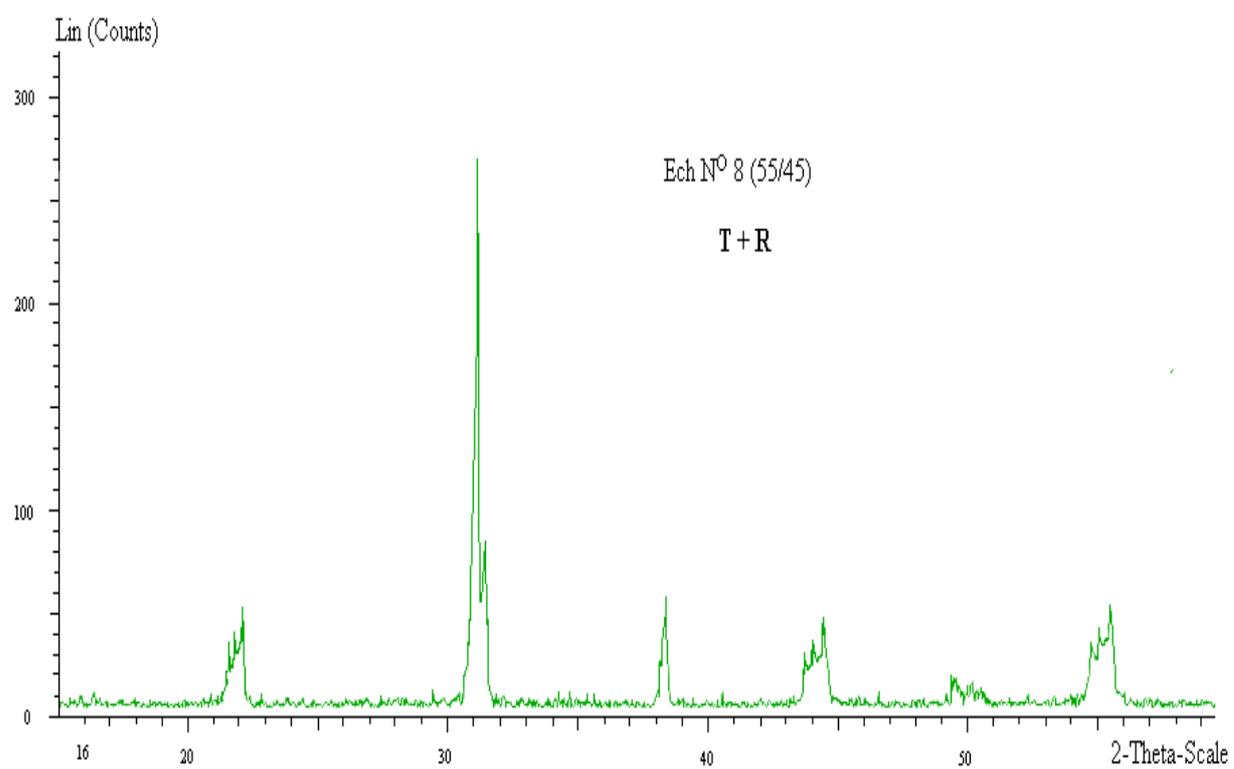
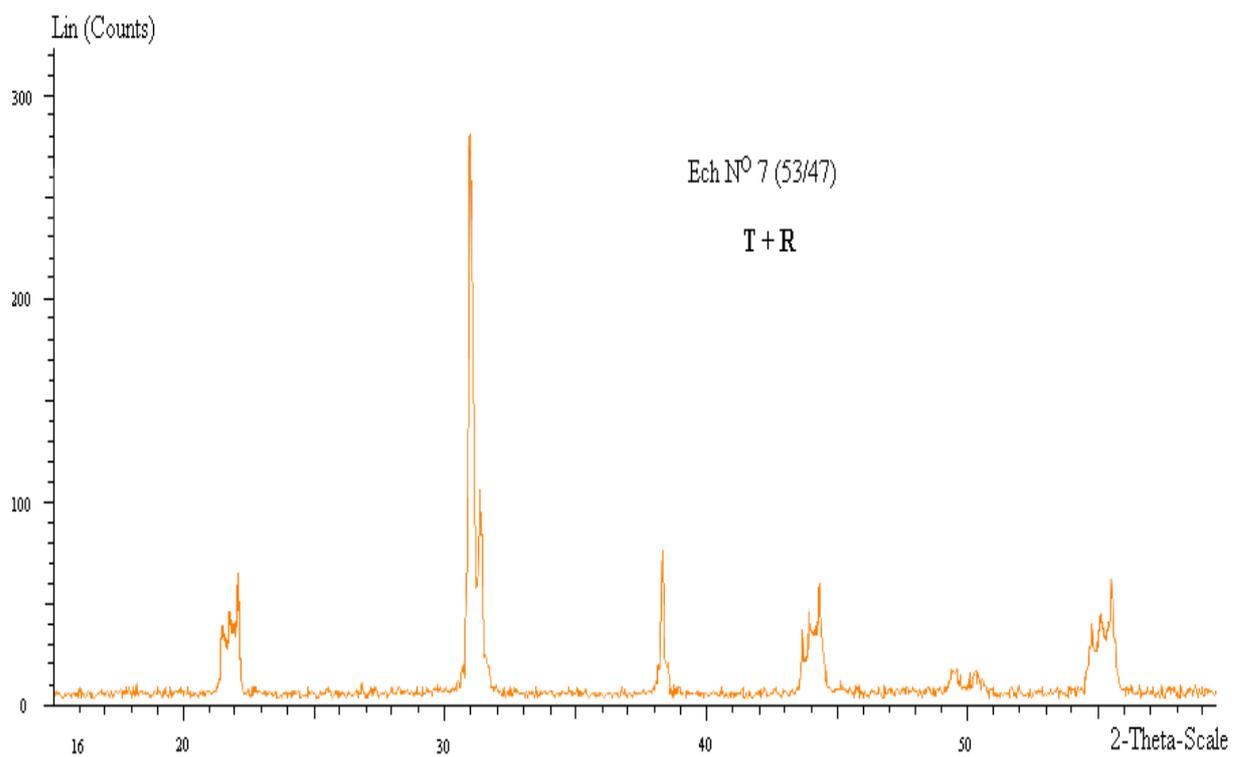


Figure III.7-a : Les diagrammes de rayons X des céramiques de PZT-SFN frittés à 1180 °C.









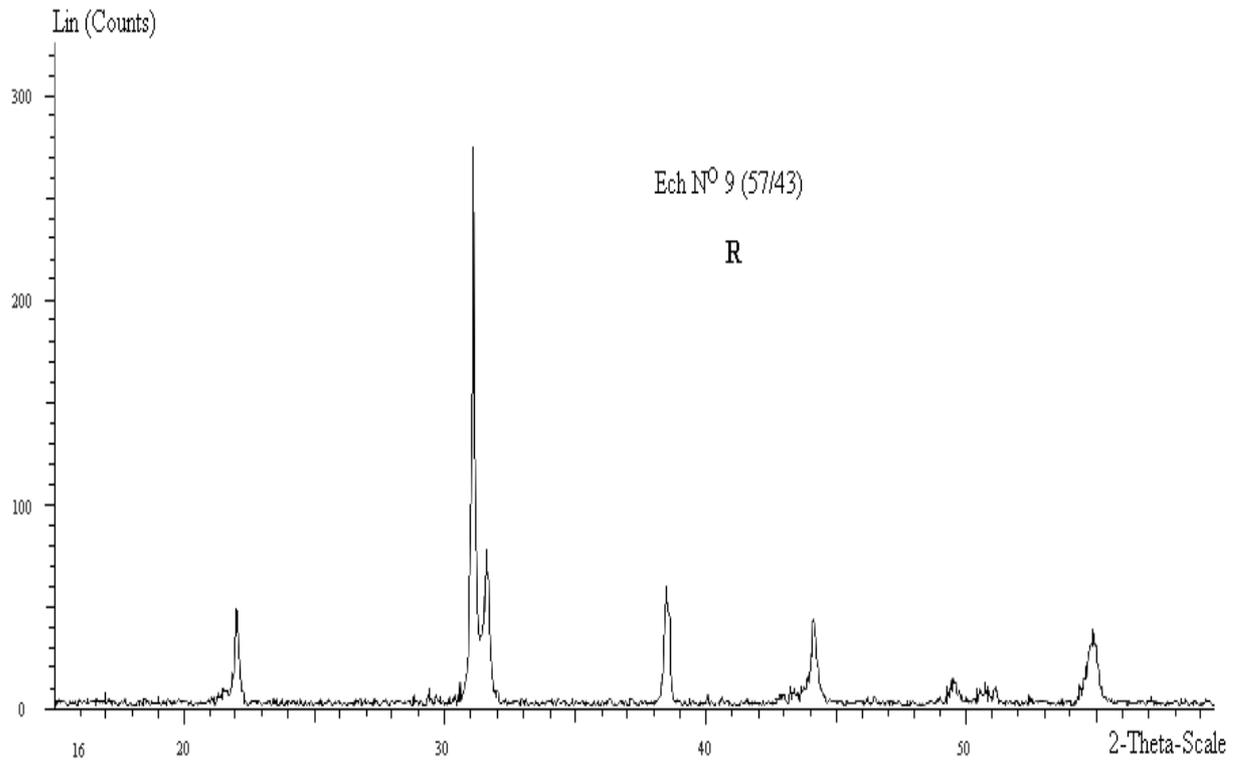


Figure III.7-b : Les diagrammes de rayons X des céramiques de PZT-SFN frittés à 1150 °C.

Tableau III.4: Nature des phases cristallographiques à 1100, 1150 et 1180 °C.

Concentration en Zr %	Nature des phases		
	1100 °C	1150 °C	1180 °C
41	T	T	T
43	T	T	T
45	T	T	T
47	T	T	T
49	T	T	T
51	T+R	T	T+R
53	T+R	T+R	T+R
55	T+R	T+R	T+R
57	R	R	R

A partir de ces résultats, on constate qu'il y a une région où les deux phases T et R coexistent. Cette région est détectée pour les compositions : Zr = 51%, Zr = 53 % et pour Zr =

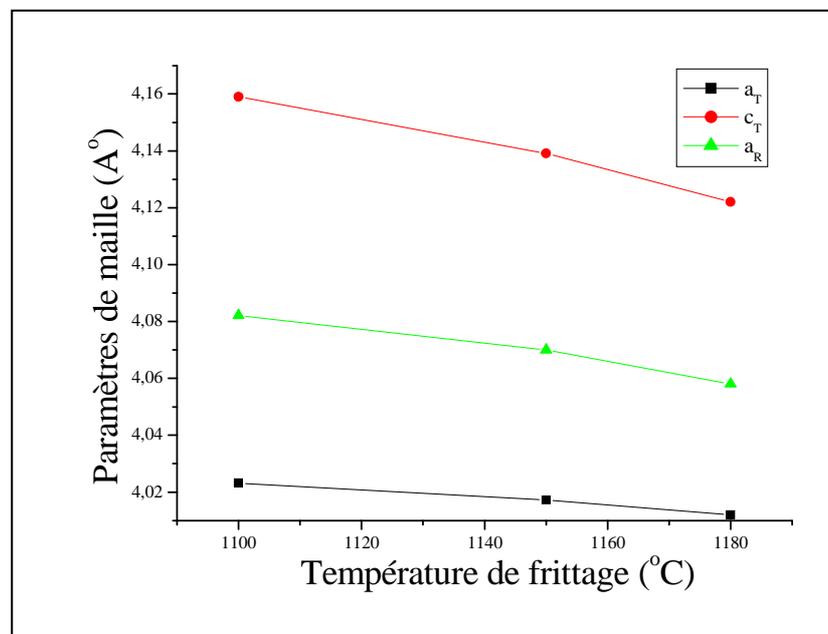
55%. Par contre les compositions correspondent à $Zr \leq 49 \%$, montrent sans ambiguïté que le matériau obtenu est de structure tétragonale, tandis que les compositions au $Zr \geq 57 \%$ le matériau est cristallisé dans une structure rhomboédrique.

3-2-2- Evolution des paramètres de maille des PZT-SFN

❖ Evolution des paramètres de maille en fonction de la température de frittage

Compte tenu de l'intérêt que nous portons aux changements des paramètres de maille en fonction de la température, nous avons étudié l'influence de la température de frittage (à 1100, 1150 et 1180 °C) sur les paramètres de maille des deux structures tétragonale et rhomboédrique de l'échantillon N°= 8 (55/45).

La figure III.8 montre une illustration de l'évolution des paramètres de maille (a_R , a_T , c_T) et le rapport de distorsion c_T/a_T en fonction de la température de frittage.



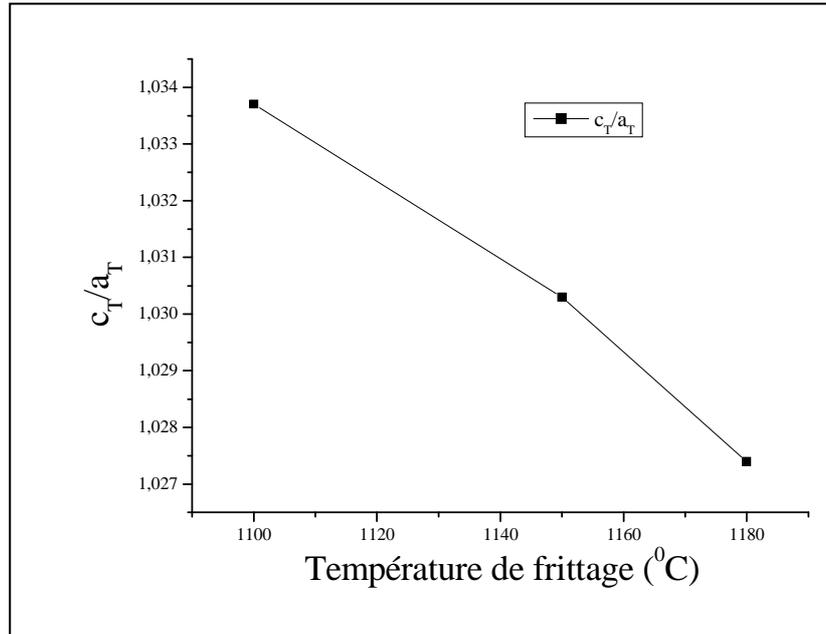


Figure III.8 : Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion de l'échantillon N°= 8 (55/45) en fonction de la température de frittage.

On voit bien que la valeur du paramètre de maille (a_R) varié d'une façon très Légère et reste presque le même lorsqu'on passe de la température de frittage de 1100 à 1180 °C, la même remarque constatée pour les deux paramètres (a_T , c_T).

La structure de PZT-SFN est stable, cette stabilité est due à la diminution légère du rapport de distorsion c_T/a_T de la température de frittage 1100 °C à la température optimale 1180 °C.

❖ Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition

A une température fixe à 1180 °C, nous avons étudié l'évolution des paramètres de maille de la solution $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y})\text{O}_3-x\text{Sm}(\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})\text{O}_3$ en fonction de la composition en Zr (figure III.9). On constate que ces paramètres sont très sensibles à la variation de la composition, et la distorsion de la structure pérovskite c_T/a_T diminue lorsque la concentration en Zr croit. La phase tétragonale montre que le paramètre a_T augmente et c_T diminue quand la concentration de Zr augmente. Le paramètre a_R de la phase rhomboédrique augmente avec l'augmentation de la concentration de Zr.

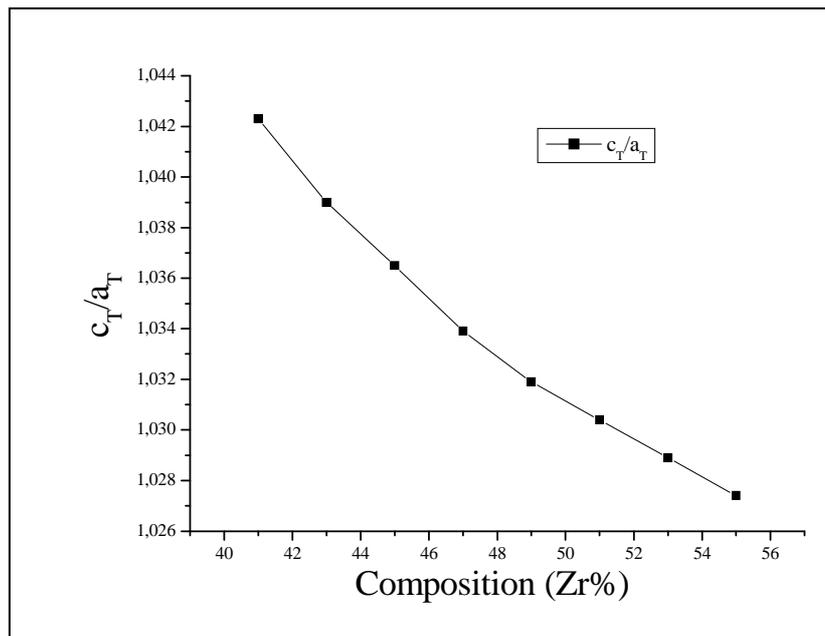
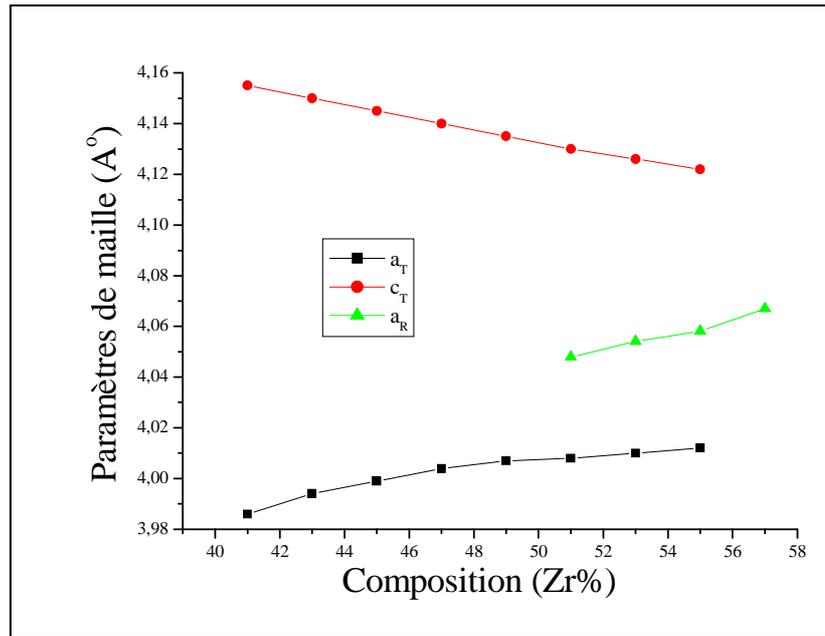


Figure III.9 : Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction de la composition en Zr (%).

L'influence de la substitution de Zr/ Ti sur les paramètres de la structure peut être expliqué par la différence entre les rayons ioniques du Ti et Zr (0.68 et 0.79 Å respectivement). Ceci ne peut pas fournir une totale homogénéité dans les solutions solides contenant les deux phases tétragonale et rhomboédrique.

3-3- Etude des propriétés diélectriques

Lorsqu'on prend uniquement en considération les propriétés diélectriques on choisit de préférence un matériau non polaire, car cela permet d'obtenir une haute résistivité, une forte constante diélectrique et une faible perte diélectrique. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un analyseur multifréquences LCR mètre combiné à un four programmable (0-1200 °C) avec une vitesse de chauffage de 2 °C/min et à une fréquence de 1kHz.

3-3-1- La constante diélectrique (ϵ_r)

❖ Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage

L'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage pour l'ensemble des échantillons est représentée par la figure III.10. On constate que la permittivité diélectrique augmente avec l'augmentation de la température de frittage, et atteint des valeurs maximales à 1180 °C.

L'échantillon N°= 08 (02/55) présente une meilleure valeur de la constante diélectrique (1075,896) comparable avec des autres valeurs des compositions frittées à 1180 °C.

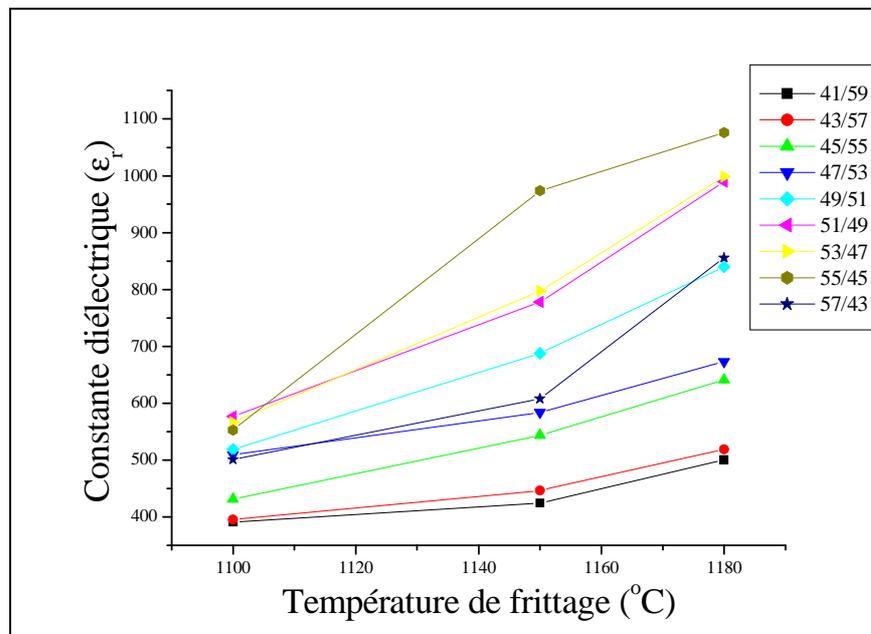


Figure III.10 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage.

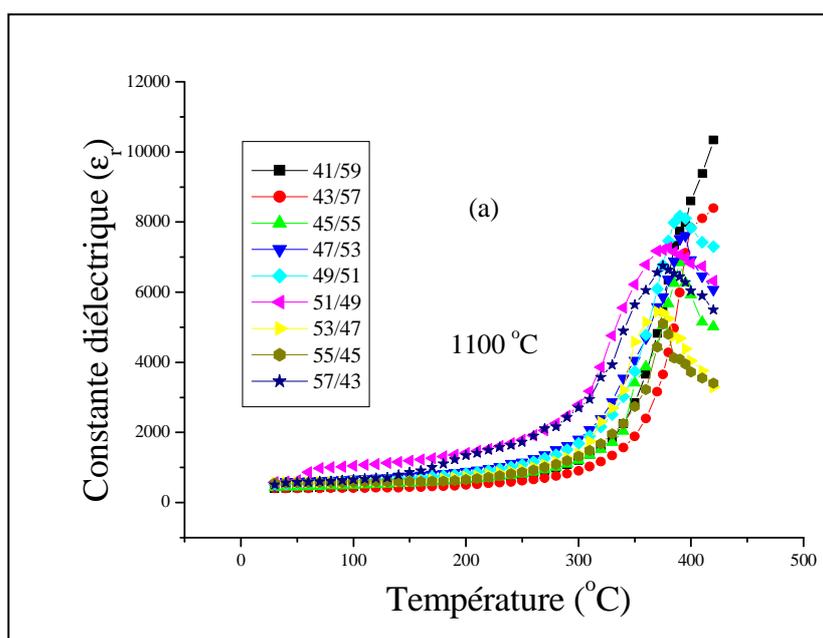
❖ Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température

Les mesures de la variation de la constante diélectrique en fonction de la température est pour un principal objectif de : déterminer et comparer la température de transition ferr-para électrique des échantillons dopés.

Les figures III.11 (a, b, c) donne l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour 1kHz comme fréquence de mesure, les résultats sont donnés pour les températures de frittage 1100, 1150, 1180 °C. Les courbes ci-dessous montrent que les différents échantillons gardent pratiquement la même allure quelque soit la température de frittage.

La constante diélectrique ϵ_r augmente avec la température dans le domaine de la ferroélectricité, elle passe par un maximum qui correspond à la température de Curie, puis décroît dans la zone où la céramique n'est plus ferroélectrique. Notons que, l'échantillon N°= 7 (53/47), présente une valeur de la constante diélectrique allant jusqu'à 13583,036 et l'échantillon N°= 8 (55/45), sa constante diélectrique est de 13072,59 à la température de frittage 1180 °C.

Les deux échantillons N°= 1 (41/59) et N°= 2 (43/57) présentent une exception dans l'évolution de ϵ_r (T). En fait, la constante diélectrique augmente continûment en fonction de la température, donc ces échantillons ne possèdent pas un point de Curie pour une température comprise entre (0, 420 °C) [21, 22].



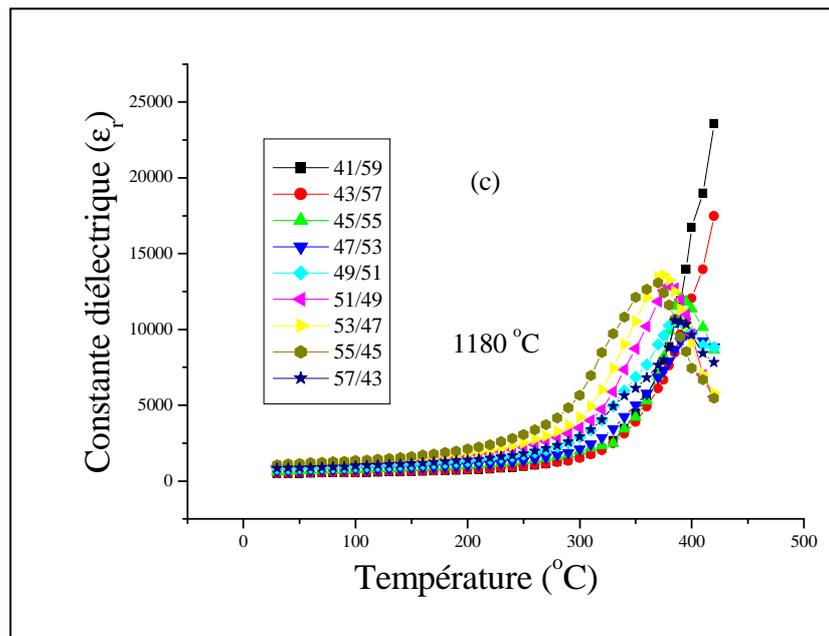
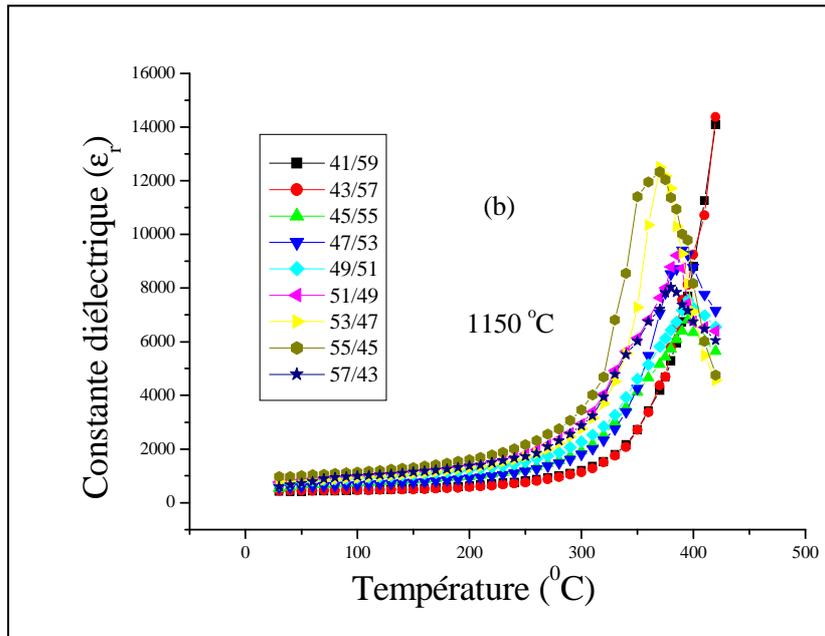


Figure III.11 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons : a) 1100 °C, b) 1150 °C, c) 1180 °C.

En dessous de la température de transition (T_c), la distorsion de la structure pérovskite sous l'influence de la température est accompagnée d'un déplacement relatif des ions. Ceci engendre la majeure partie de la polarisation spontanée à l'échelle de la maille. Ainsi, les ions Ti^{4+} , Zr^{4+} et Pb^{2+} n'occupent plus respectivement le centre et les sommets de la maille, ils sont

décalés dans l'une des directions principales du réseau cristallin. Ceci donne lieu à une polarisation spontanée de plus en plus importante jusqu'à atteindre une valeur maximale à T_C . Ces évolutions de la polarisation avec T_C permettent d'expliquer la valeur de ϵ_r à cette température. La température de transition T_C correspond à la valeur maximale du pic de la constante diélectrique.

La figure III.12 donne l'évolution de la température de Curie en fonction de la concentration de Zr (%) pour les trois températures de frittage. A ces températures de frittage (1100, 1150 et 1180 °C), la température de Curie varie linéairement avec le pourcentage de Zr c.-à-d. une diminution de la température de Curie de l'échantillon N°= 3 à l'échantillon N°= 7 puis une stabilité remarquable de la valeur de cette température de l'échantillon N°= 7 à l'échantillon N°= 8 et ensuite une augmentation de cette température de l'échantillon N°= 8 à l'échantillon N°= 9. On constate qu'à la température de frittage 1180 °C, les températures de Curie des compositions près de la FMP (d'après les résultats des DRX) sont différentes : l'échantillon N°= 6 (51/49) $T_C = 385$ °C, N°= 7 (53/47) $T_C = 375$ °C et N°= 8 (02/55) $T_C = 375$ °C.

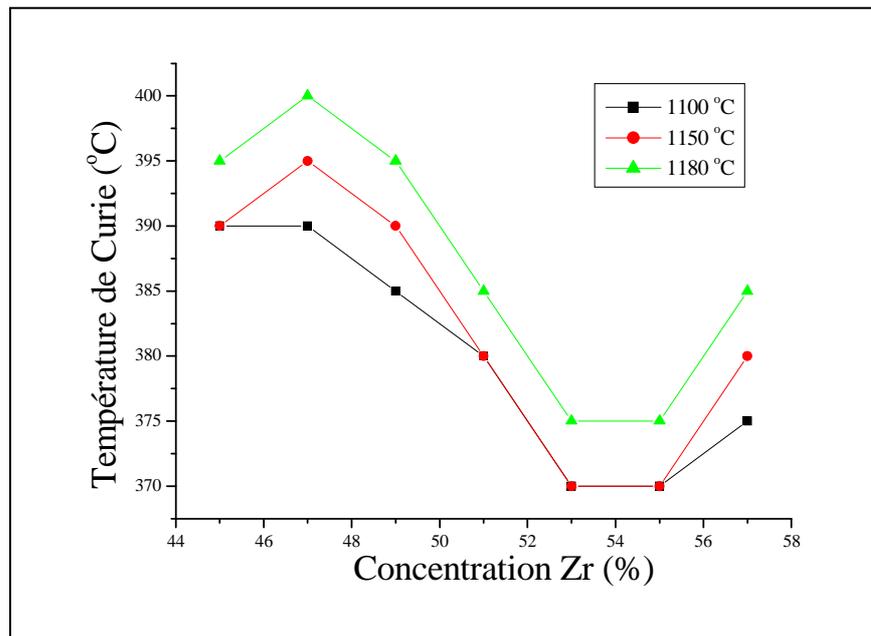


Figure III.12 : Evolution de la température de Curie en fonction de la composition en Zr (%).

❖ Etude de la constante diélectrique en fonction de la composition en Zr

Le rapport Zr/Ti joue un rôle important sur les propriétés diélectriques des céramiques de type PZT, car au voisinage de la frontière morphotropique de phase la constante diélectrique devient de plus en plus élevée [23]. La figure III.13 présente la variation de la constante diélectrique en fonction de la composition en Zr aux températures de frittage 1100, 1150 et 1180 °C.

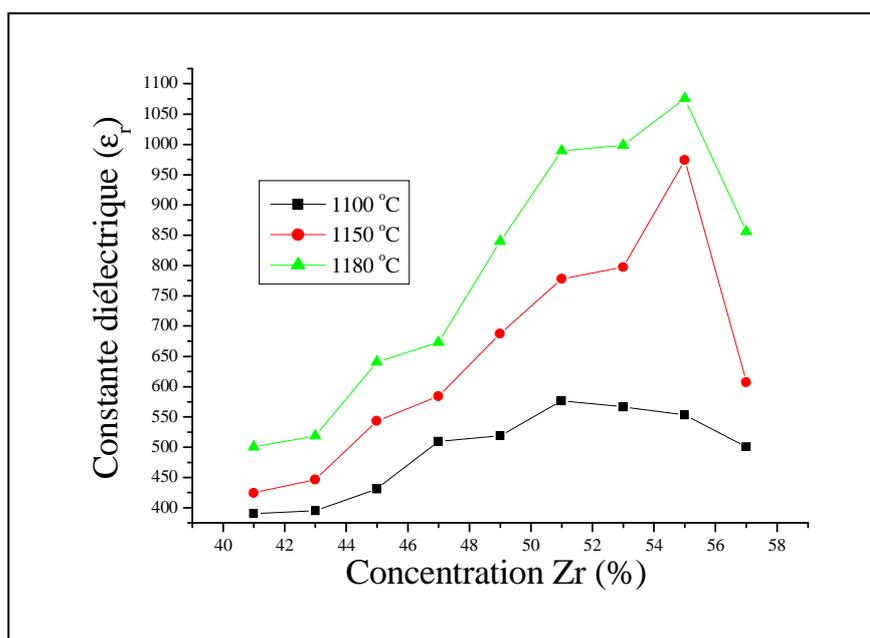


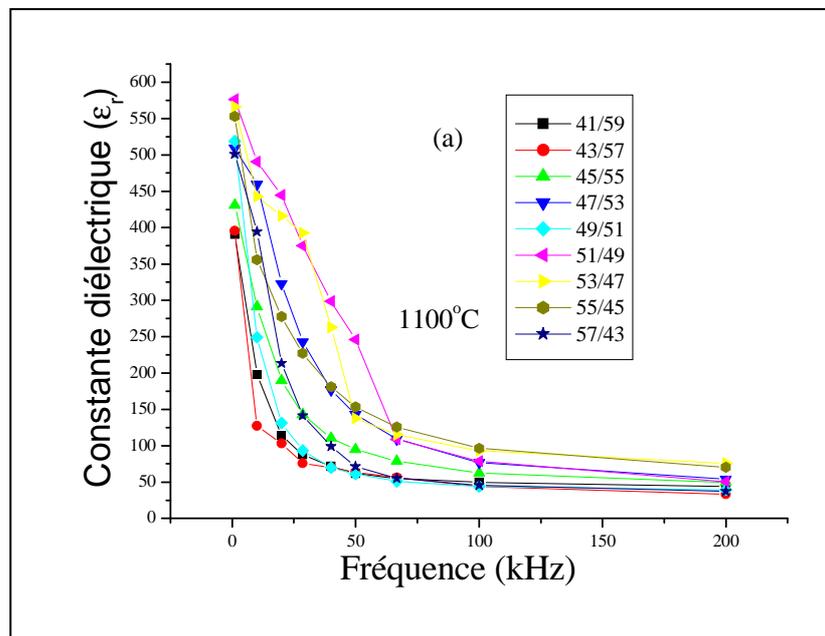
Figure III.13 : Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la composition en Zr aux différentes températures de frittage.

A la température de frittage 1100 °C, on observe que la constante diélectrique augmente avec la concentration de Zr jusqu'à atteindre l'échantillon N^o= 6 puis diminue pour les autres compositions. Pour les deux températures de frittage 1150 et 1180 °C, la constante diélectrique augmente progressivement avec l'augmentation de la composition en Zr (%) jusqu'à atteindre l'échantillon N^o= 8, puis une diminution notée de cette constante pour l'échantillon N^o= 9. L'échantillon N^o= 8 (55/45) inclus dans la FMP prend un maximum de 1075,896 de la permittivité diélectrique à la température 1180 °C. Ce maximum d'activité diélectrique peut être expliqué par la présence de plusieurs directions de polarisation spontanée relative à l'existence des deux structures rhomboédrique et tétragonale [24-26].

❖ Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence

Les courbes de la figure III.14 (a, b, c) montrent la variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes températures de frittage (1100, 1150, 1180 °C). Sur les courbes $\epsilon_r = f(F)$, on constate que les différents échantillons gardes les mêmes allures à différentes températures de frittage, c'est-à-dire la constante diélectrique montre une diminution quand la fréquence augmente pour l'ensemble des échantillons.

Certains auteurs [27, 28] expliquent la valeur maximale de la constante diélectrique à température ambiante et à des valeurs faibles de fréquence par l'existence des différents types de polarisations.



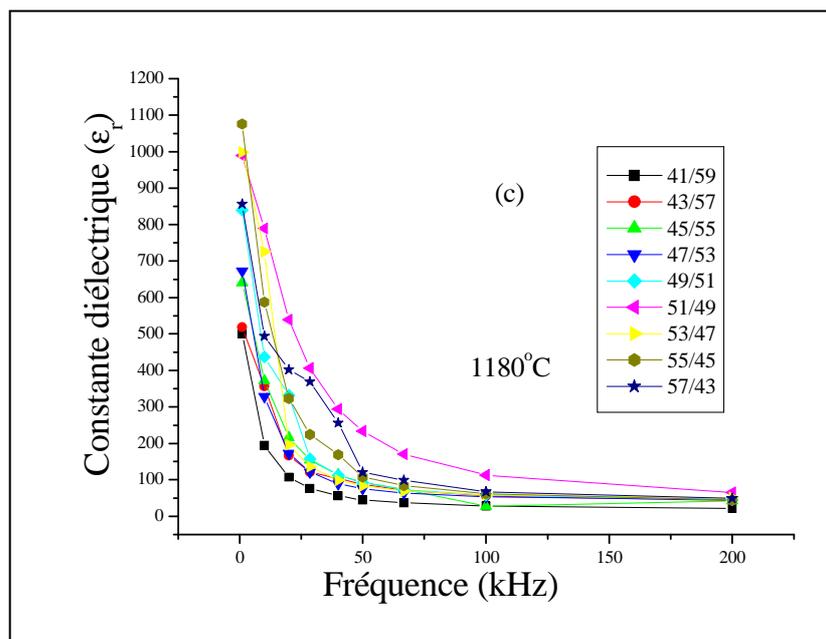
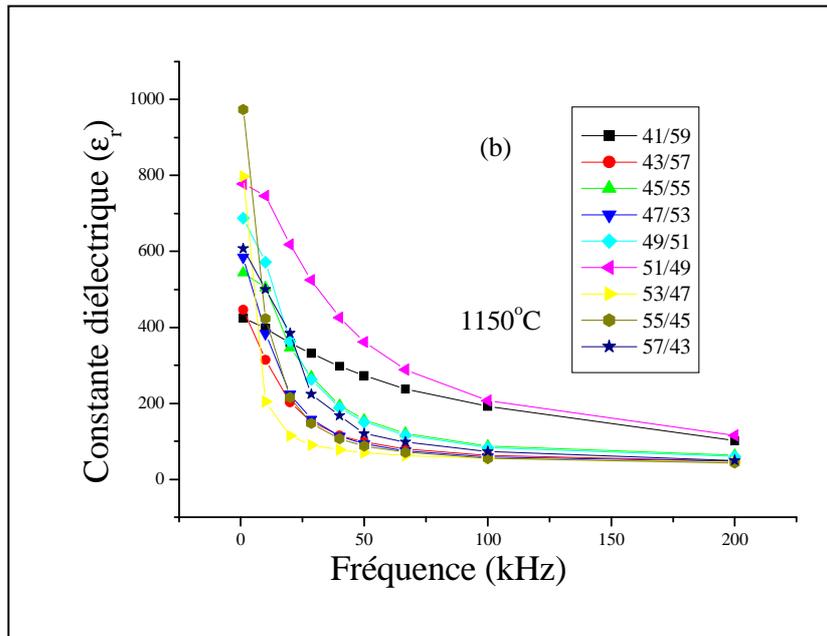


Figure III.14 : Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence aux différentes températures de frittage :

a)- 1100 °C

b)- 1150 °C

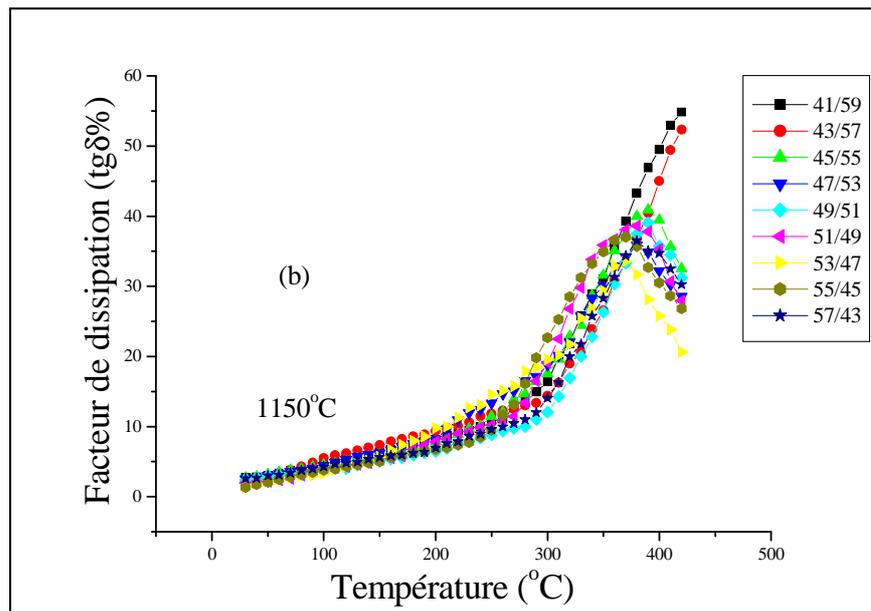
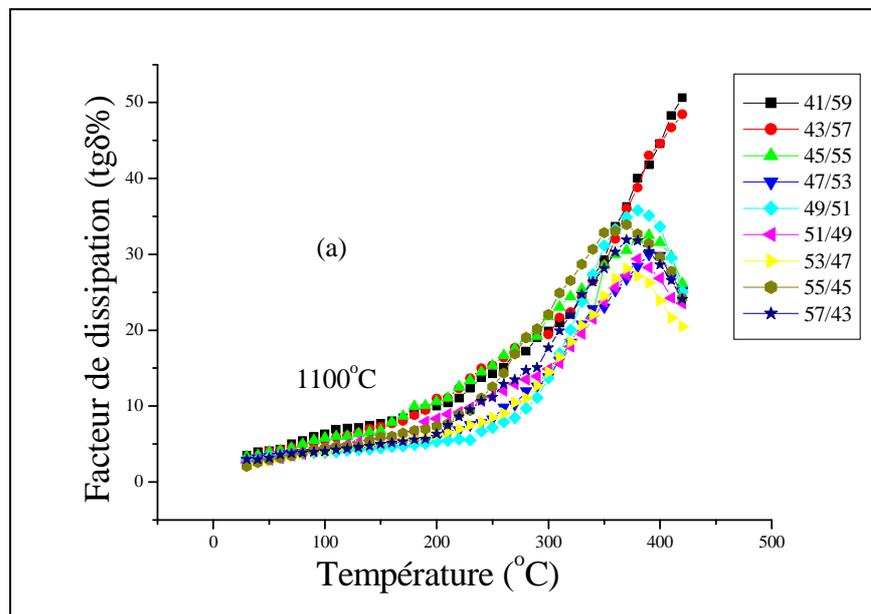
c)- 1180 °C.

3-3-2- Facteur de dissipation (pertes diélectriques $\text{tg}\delta$)

Lorsqu'un matériau ferroélectrique est sollicité électriquement ou mécaniquement, il apparaît au cours de la conversion de l'énergie des pertes diélectrique et mécanique.

❖ Evolution de $\text{tg}\delta$ en fonction de la température

Ce facteur qui varie selon la température et la fréquence, joue un rôle important particulièrement dans les circuits à hautes fréquences. Les courbes de la figure III.15 (a, b, c) présentent la variation du facteur de dissipation en fonction de la température pour tous les échantillons frittés aux différentes températures (1100, 1150 et 1180 °C) à une fréquence de mesure de 1kHz.



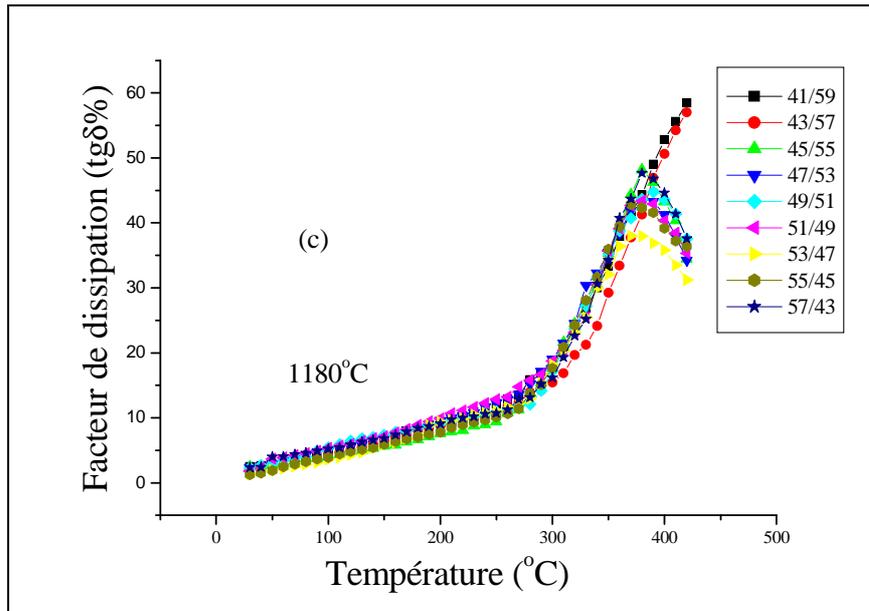


Figure III.15 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons frittés à : a) 1100 °C, b) 1150 °C, c) 1180 °C.

Les courbes donnant les variations de $\text{tg } \delta$ gardent la même forme (allure) quand on fait varier la température de frittage. L'existence d'une transition de phase F-P se traduit sur ces courbes par une variation plus ou moins brutale des pertes diélectriques.

L'angle des pertes croît avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur maximale à la température de transition, qui traduit un maximum des pertes diélectriques du mélange, puis il diminue. Cette diminution causée par l'augmentation de la température entraîne une détérioration des propriétés du matériau qui sont liées au mouvement des murs de domaines [29, 30].

❖ Etude du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage

La figure III.16 représente la variation de l'angle des pertes en fonction de la température de frittage (1100, 1150, 1180 °C).

On constate que le facteur de dissipation décroît avec l'augmentation de la température de frittage jusqu'à atteindre des valeurs minimales à la température 1180 °C pour l'ensemble des échantillons. A cette température, l'angle des pertes est presque négligeable pour l'échantillon N°= 8, N°= 7 (de l'ordre 1.3 %) comparable avec les autres valeurs de différents échantillons.

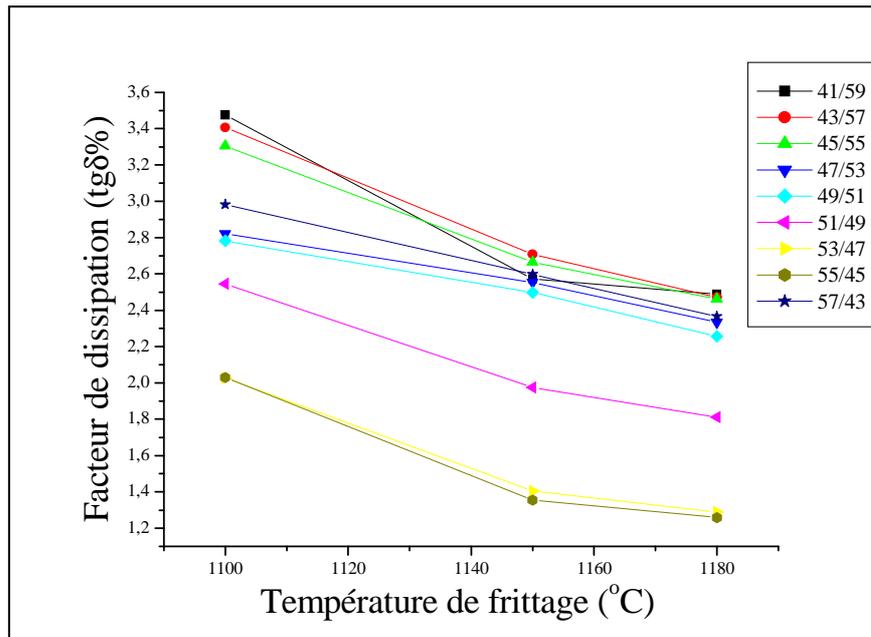


Figure III.16 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage.

❖ Etude du facteur de dissipation en fonction de la composition en Zr

La figure III.17 montre l'évolution des pertes diélectriques en fonction du taux de Zr pour l'ensemble des échantillons frittés aux différentes températures (1100, 1150 et 1180 °C).

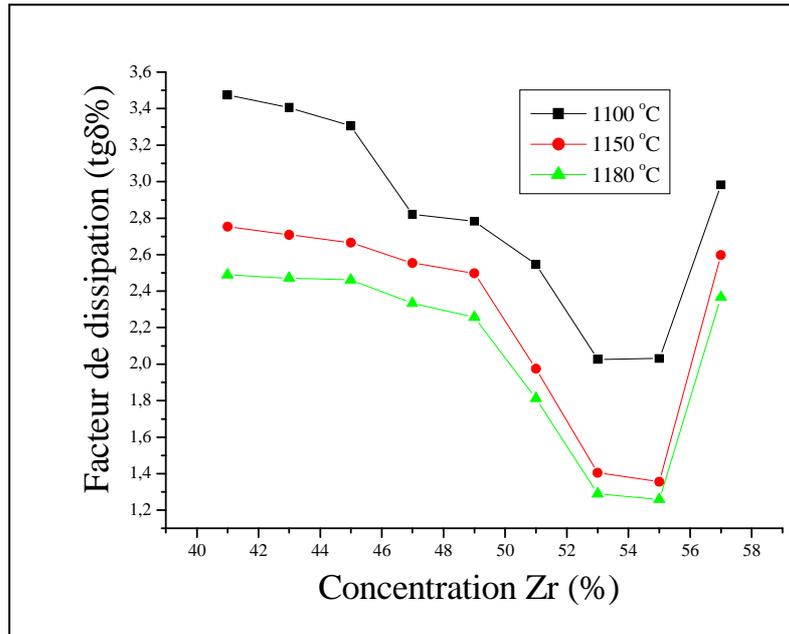


Figure III.17 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la composition Zr (%).

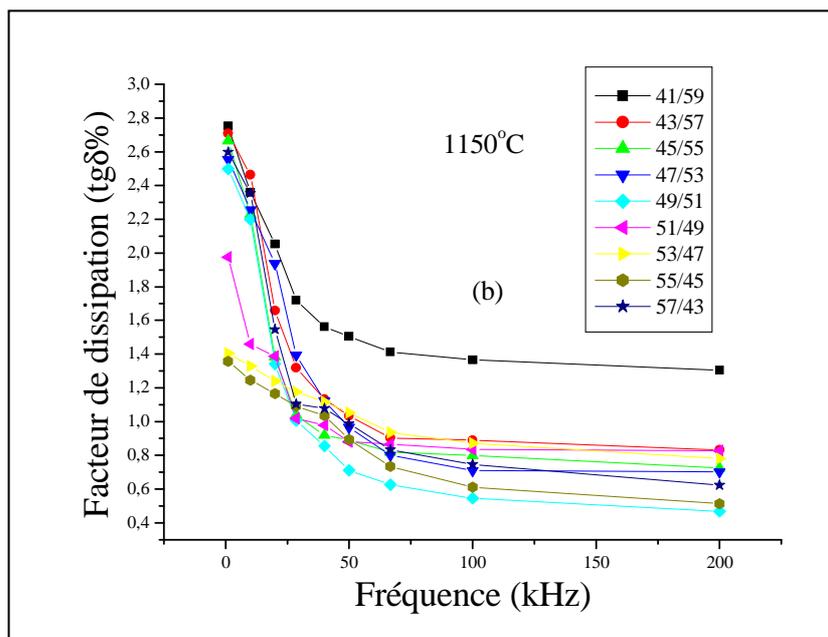
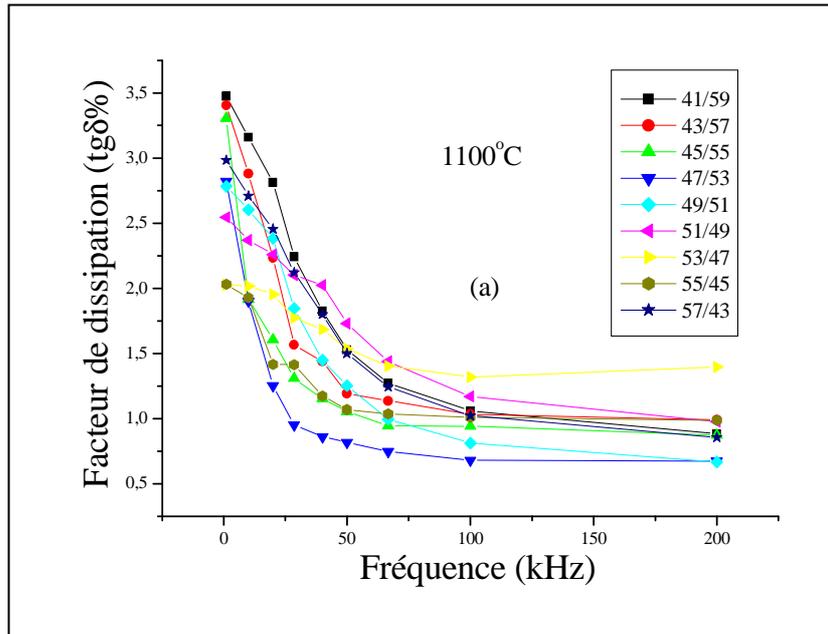
On remarque qu'il y a sur la figure III.17 une diminution des pertes diélectriques avec l'augmentation de la composition de Zr, de l'échantillon N^o= 1 à l'échantillon N^o= 8, puis une augmentation des pertes diélectriques de l'échantillon N^o= 9. Comme on note aussi que ces pertes est prends des valeurs minimales pour les échantillons près de la frontière morphotropique de phase (c.à.d. les compositions N^o= 6, N^o= 7 et N^o= 8). Cette constatation a été observée pour l'ensemble des échantillons frittés aux différentes températures.

❖ Etude du facteur de dissipation en fonction de la fréquence

La variation du facteur de dissipation de l'ensemble des échantillons en fonction de la fréquence aux différentes températures est illustrée par les courbes de la figure III.18 (a), (b) et (c).

Sur ces figures, on peut observer très clairement que les valeurs du facteur de dissipation diminue au fur et à mesure que la fréquence augmente, ceci caractérise un comportement normale pour les ferroélectriques en général [31, 32]. Le résultat tiré à partir de ces courbes est : aux basses fréquences les pertes diélectriques sont très importantes qu'aux hautes fréquences, elles deviennent presque négligeables.

A des fréquences suffisamment faibles, tous les moments se réorientent dans la direction du champ et tous les mécanismes de la polarisation sont concernés. La polarisation est alors maximale implique un déphasage qui se produit entre le basculement du champ et la réorientation des moments dipolaires ; ce phénomène est à l'origine de la dissipation d'une partie de l'énergie du champ dans le matériau (encore appelées pertes diélectriques) autour d'une fréquence F_R dite de relaxation [33, 34].



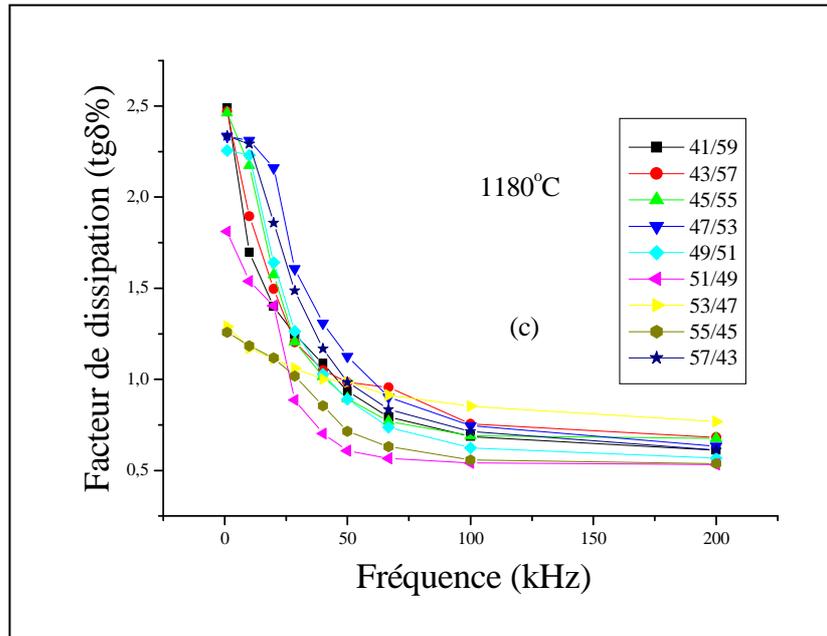
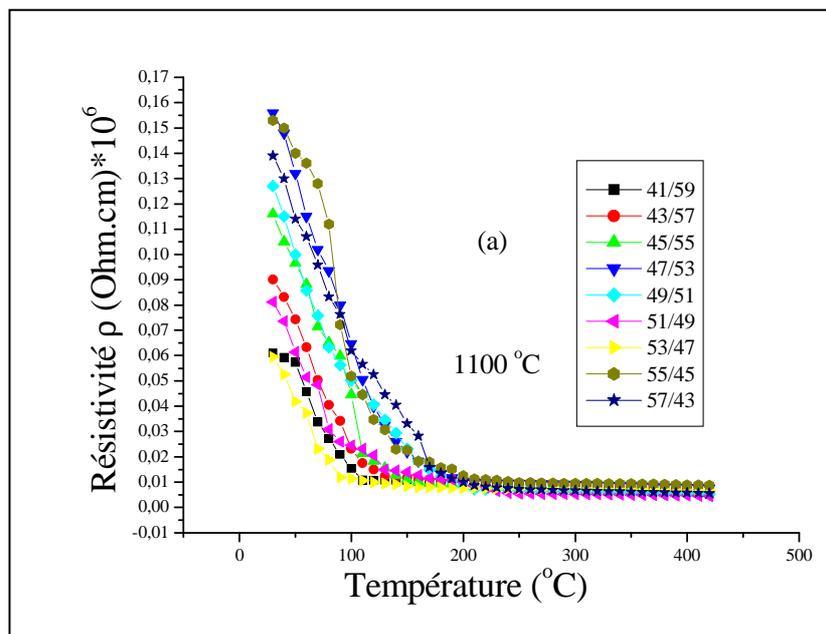


Figure III.18 : Evolution de l'angle des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour tous les échantillons.

3-3-3- la résistivité (ρ) et la conductibilité électrique (γ)

❖ Etude de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température

L'étude de la variation de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes températures (1100, 1150, 1180 °C) est représentée sur les figures III.19 et III.20.



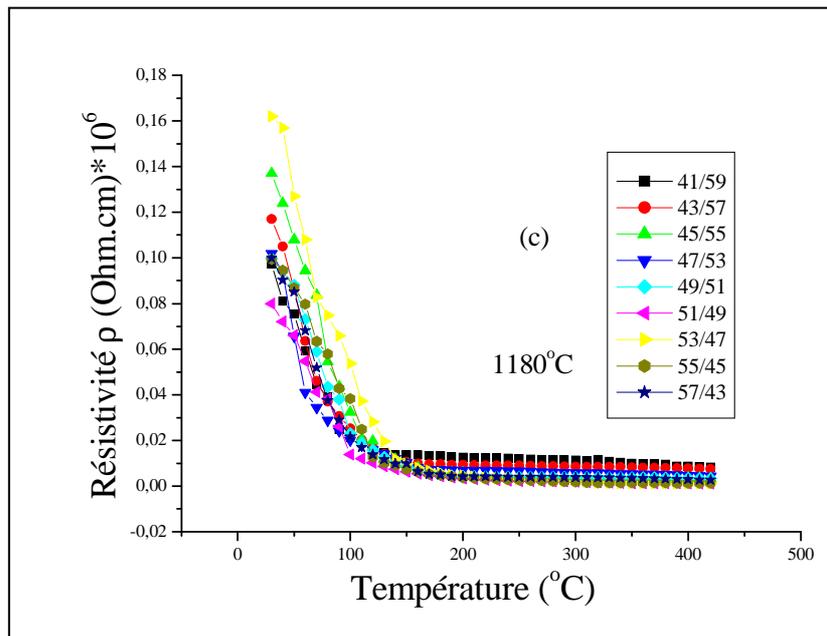
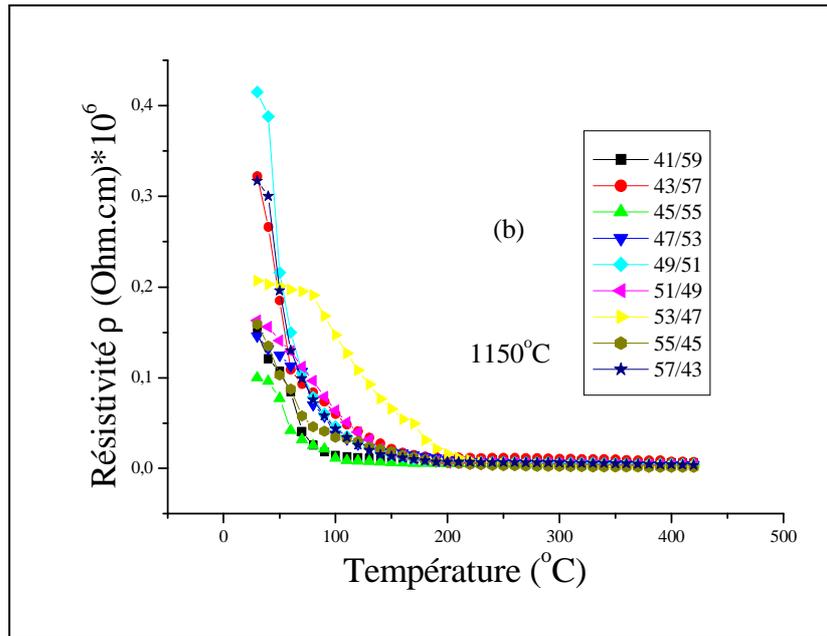


Figure III.19 : Variation de la résistivité en fonction de la température :

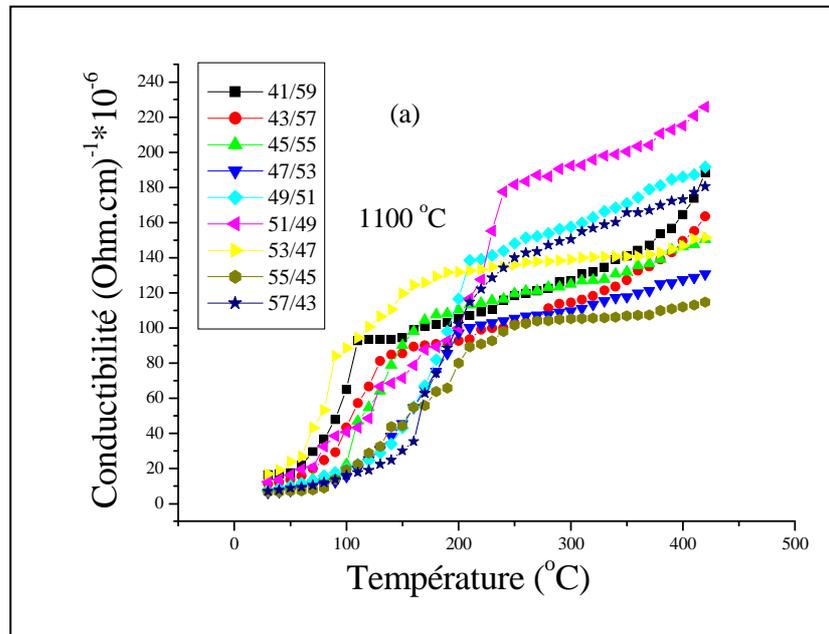
a) 1100 °C, b) 1150 °C, c) 1180 °C.

Sur les courbes $\rho = f(T)$, on constate que la résistivité des matériaux de type PZT diminue avec l'augmentation de la température, car à haute température l'énergie thermique

peut être suffisante pour rompre quelques liaisons ioniques ou covalentes et entraîne une certaine mobilité des ions. Par exemple, la résistivité décroît de plus en plus pour l'échantillon N°= 8 (55/45) a la température de frittage 1180 °C (à 30 °C, $\rho = 0,0995 * 10^6 \Omega.cm$, à 420 °C, $\rho = 0,00126 * 10^6 \Omega.cm$).

La présence des dopants (Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , Sm_2O_3) entraîne des effets sur la diminution de la résistivité du matériau et par conséquent augmente sa conductibilité. Ceci est dû au non stoechiométrie du matériau après le dopage qui engendre l'apparition des sites vacants (en Pb ou en O). Ces sites vacants augmentent le nombre de charges dans le matériau ce qui décroît la résistivité du matériau.

En revanche, La conductibilité électrique varie en sens inverse de la résistivité, elle croit avec l'augmentation de la température, par exemple l'échantillon N°= 8 (55/45) a la température de frittage 1180 °C à 30 °C, $\gamma = 10,05 * 10^{-6} (\Omega.cm)^{-1}$, à 420 °C, $\gamma = 793,65 * 10^{-6} (\Omega.cm)^{-1}$.



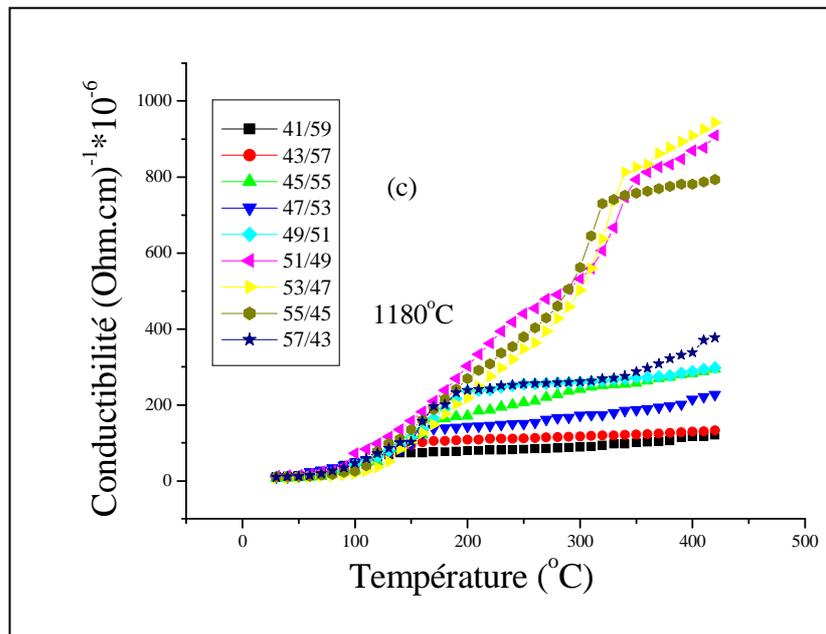
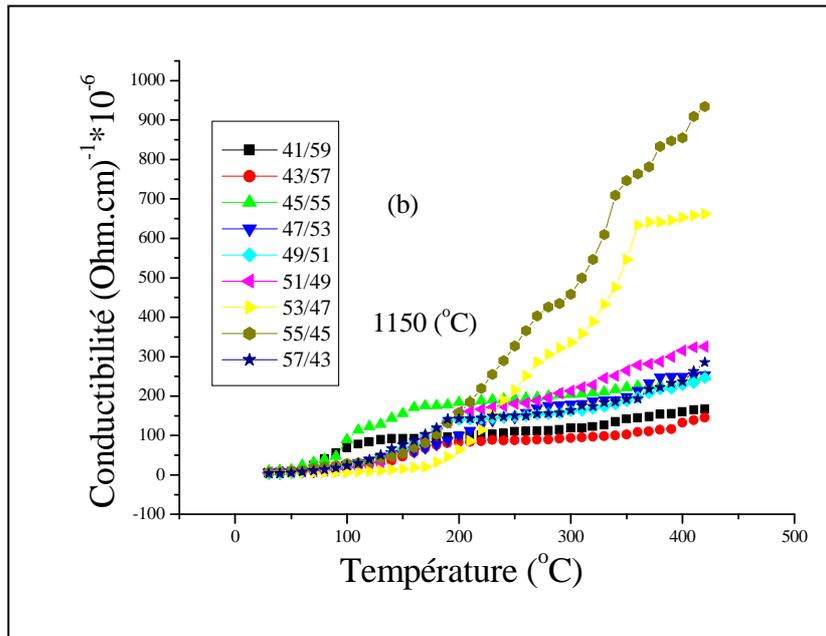


Figure III.20 : Variation de la conductivité en fonction de la température

a) 1100 °C, b) 1150 °C, c) 1180 °C.

❖ Etude de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température de frittage

La figure III.21 donne l'effet de la température de frittage sur la variation de la résistivité (a) et de la conductibilité (b) pour l'ensemble des échantillons. Ces courbes montrent une augmentation de la résistivité en fonction de la température de frittage de 1100 °C à 1150 °C, puis elle diminue à 1180 °C. Sauf l'échantillon N^o= 3 (45/55) montre un caractère réversible du phénomène.

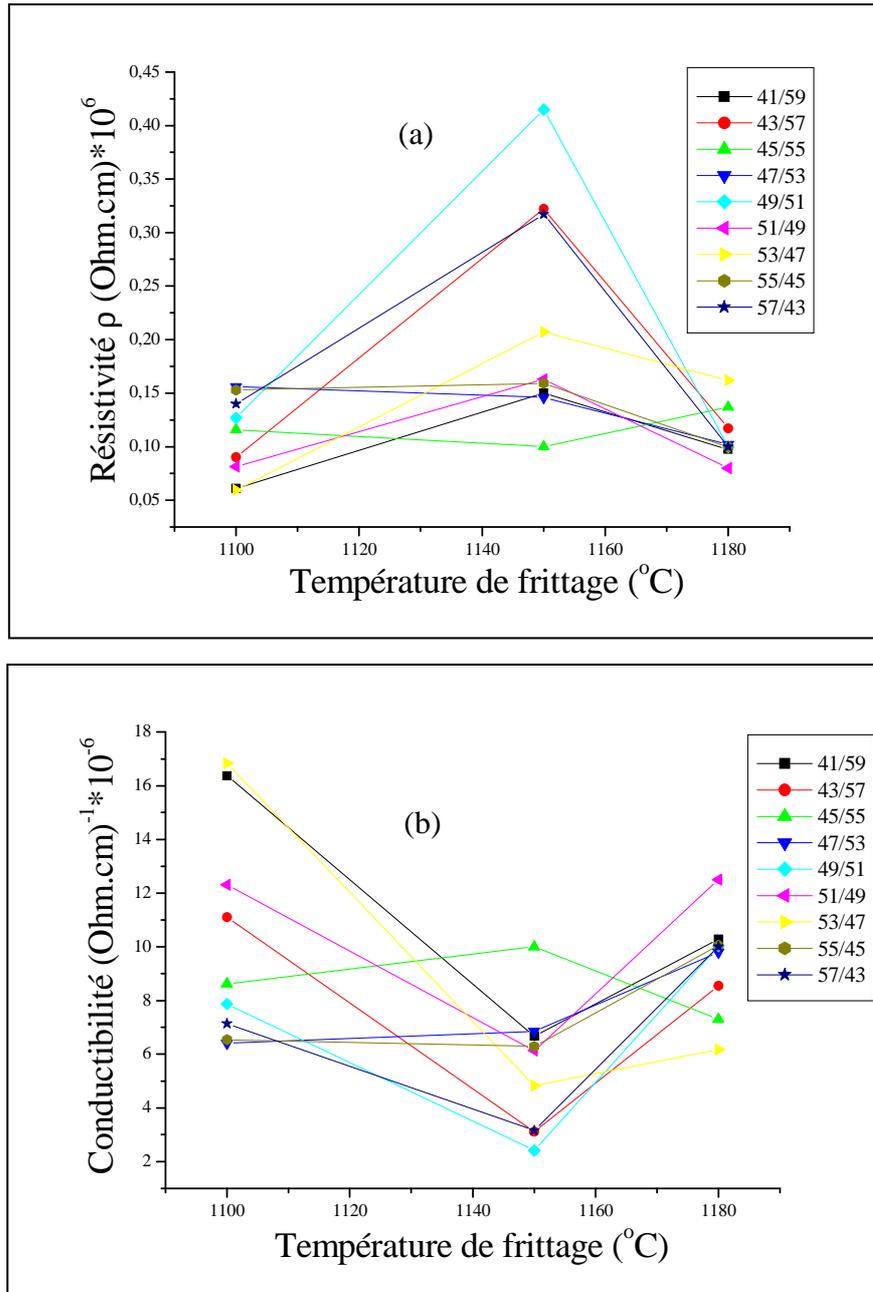


Figure III.21 : Variation de la résistivité (a) et de la conductibilité (b) en fonction de la température de frittage.

❖ Etude de la résistivité et de la conductibilité en fonction du taux de Zirconium

La figure III.22 présente l'évolution de la résistivité (a) et de la conductibilité (b) en fonction de la concentration de Zr, cette mesure a été réalisée sur l'ensemble des échantillons frittés aux différentes températures (1100, 1150 et 1180 °C). Ces courbes montrent que la résistivité et la conductibilité varie d'une façon aléatoire avec la composition en Zr.

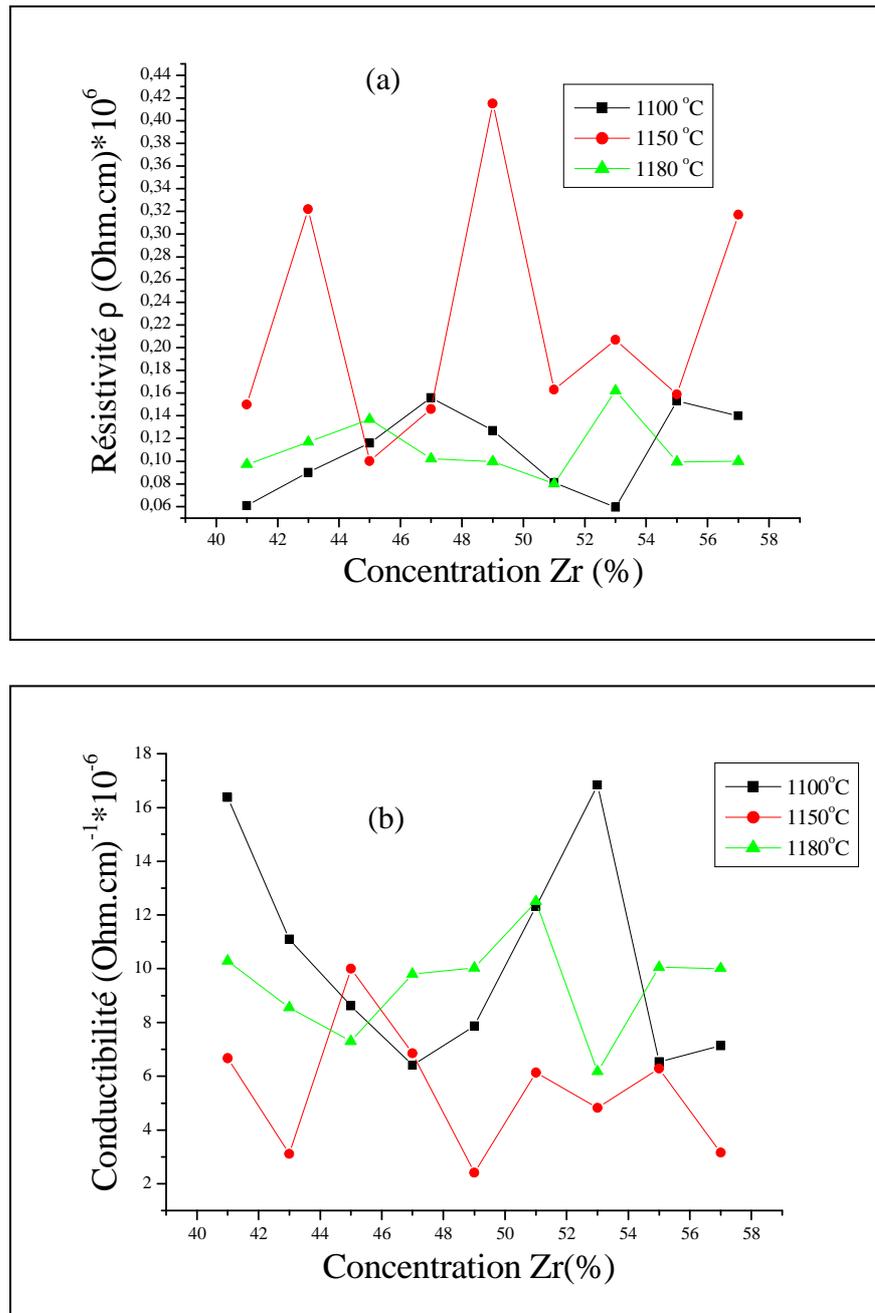


Figure III.22 : Variation de la résistivité (a) et de la conductibilité (b) en fonction de la composition en Zr (%).

3-4- La rigidité électrique

La mesure de la rigidité électrique a été faite pour tous nos échantillons frittés aux différentes températures, par application d'une haute tension qui augmentant progressivement (de 0 à 6 kV) jusqu'au claquage. L'ensemble des résultats qui concernent la rigidité électrique des différents échantillons sont présentés dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Valeurs de la rigidité électrique des différents échantillons frittés aux différentes températures.

N° d'échantillon	La tension de claquage (kV/mm)		
	1100 °C	1150 °C	1180 °C
N°= 1 (41/59)	2,9	4,5	4,2
N°= 2 (43/57)	2,7	4,7	4,7
N°= 3 (45/55)	2	4,8	3,6
N°= 4 (47/53)	> 6	5,2	3,7
N°= 5 (49/51)	> 6	5	4
N°= 6 (51/49)	> 6	4,5	> 6
N°= 7 (53/47)	> 6	4,4	5,2
N°= 8 (55/45)	> 6	5,6	> 6
N°= 9 (57/43)	2,4	4,6	4,4

3-5- Etude des propriétés piézoélectriques

A fin de confirmer les résultats obtenus par l'étude morphologique des céramiques PZT-SFN, l'analyse par diffraction des rayons X et l'étude des propriétés diélectriques, nous avons étudié les propriétés piézoélectriques des céramiques PZT-SFN pour les trois compositions près de la FMP [N°= 6 (51/49), N°= 7 (53/47) et N°= 8 (55/45)].

Après 24 heures de l'opération de la polarisation, les coefficients piézoélectriques sont déterminés par la méthode de résonance – antirésonance pour une fréquence de mesure 1kHz.

3-5-1- Le facteur de couplage électromécanique planaire K_p

❖ Evolution de K_p en fonction de la température de frittage

La figure III.23 montre l'évolution du facteur de couplage K_p des trois échantillons $N^{\circ}=6$, $N^{\circ}=7$ et $N^{\circ}=8$ en fonction de la température de frittage.

Ce facteur augmente de manière presque linéaire avec l'augmentation de la température de frittage, elle atteint un maximum de 0,632 pour l'échantillon $N^{\circ}=6$; 0,63 pour l'échantillon $N^{\circ}=7$ et 0,631 pour l'échantillon $N^{\circ}=8$ à la température de frittage 1180 °C, ce qui confirme que 1180 °C est la température de frittage optimale.

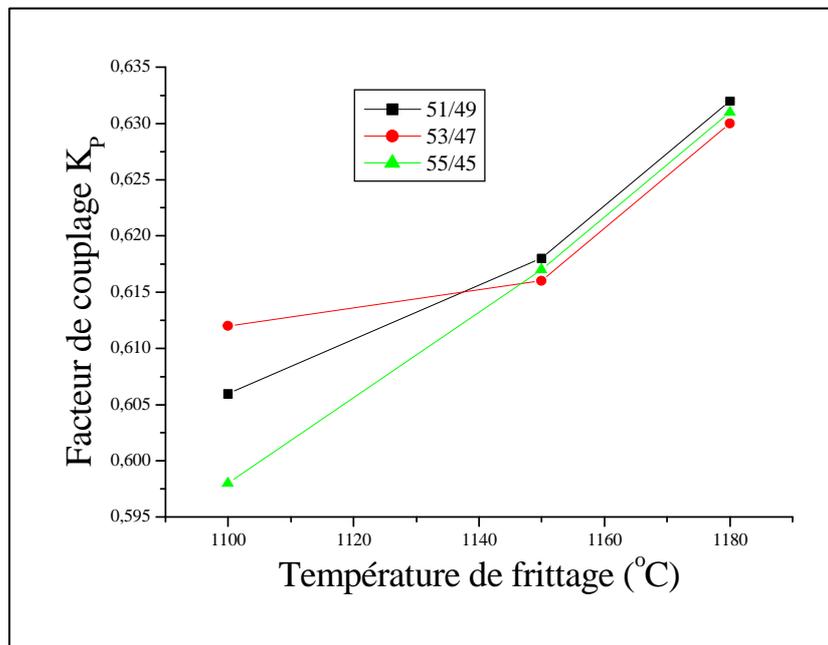


Figure III.23 : Variation du facteur de couplage en fonction de la température de frittage.

❖ Evolution de K_p en fonction du taux de Zirconium

La variation du facteur de couplage électromécanique planaire K_p est très sensible à la variation de la composition [changement de phase (T, R et T+R)]. Le rapport Zr/Ti varie de 41/59 à 57/43, la figure III.24 représente l'évolution de K_p en fonction du rapport Zr/Ti à $T_F=1180$ °C.

On constate une augmentation du facteur de couplage avec l'augmentation du taux de Zr jusqu'à atteindre une valeur maximale à Zr = 51 % ($K_p = 0,632$), en deçà de cette valeur de Zr on observe presque une stabilisation du facteur de couplage électromécanique planaire K_p , à Zr = 53 % la valeur de $K_p = 0,63$ et pour l'échantillon $N^{\circ} = 8$ (Zr = 55 %) la valeur de $K_p = 0,631$, puis une diminution de ce facteur pour la composition au Zr = 57 %.

Heywang [35] et Isupov [36] ont expliqué l'augmentation de K_p par la prétention suivante:

Pendant la polarisation du matériau, le degré d'alignement des domaines augmente (K_p augmente) et devient plus élevé dans la région de coexistence des phases tétragonale et rhomboédrique. Cette prétention a été soulignée et confirmée par Dantsiger et Fesenko [37].

On peut dire que le taux de Zirconium pour les compositions appartenant à la FMP est compris entre 51 et 55 %.

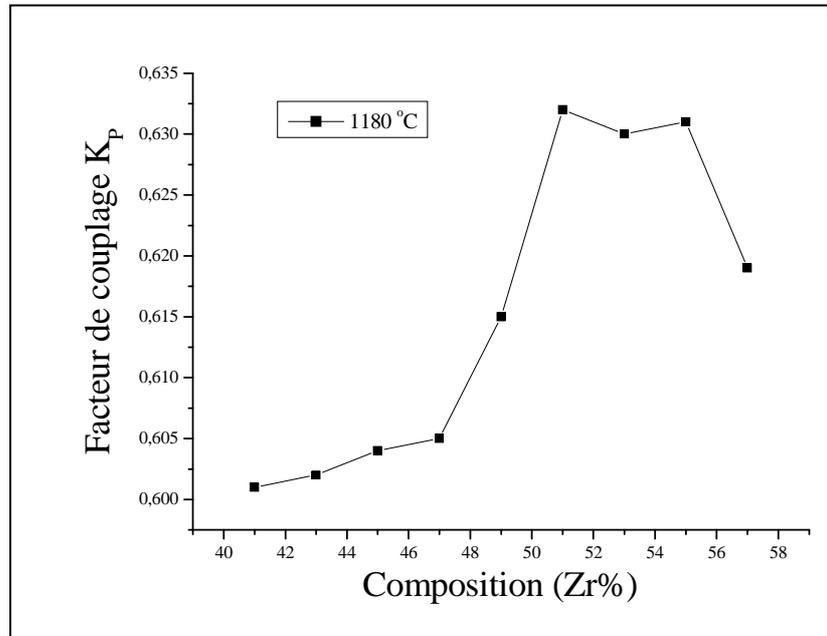


Figure III.24 : Evolution du facteur de couplage en fonction de la composition en Zr (%).

❖ Evolution de K_p en fonction de la température

La variation de K_p en fonction de la température pour les trois compositions $N^{\circ} = 6$ (51/49), $N^{\circ} = 7$ (53/47) et $N^{\circ} = 8$ (55/45) est illustrée par la figure III.25. On observe une augmentation légère du coefficient K_p avec l'augmentation de la température jusqu'à 150 °C

pour l'échantillon N°= 8, 175 °C pour l'échantillon N°= 7 et 200 °C pour l'échantillon N°= 6, à partir de ces trois températures on constate une diminution progressive du facteur de couplage K_p .

La diminution de K_p est due au fait que l'augmentation de la température favorise la mobilité des ions, ceci engendre un bouleversement progressif des moments dipolaires qui s'orientent au hasard.

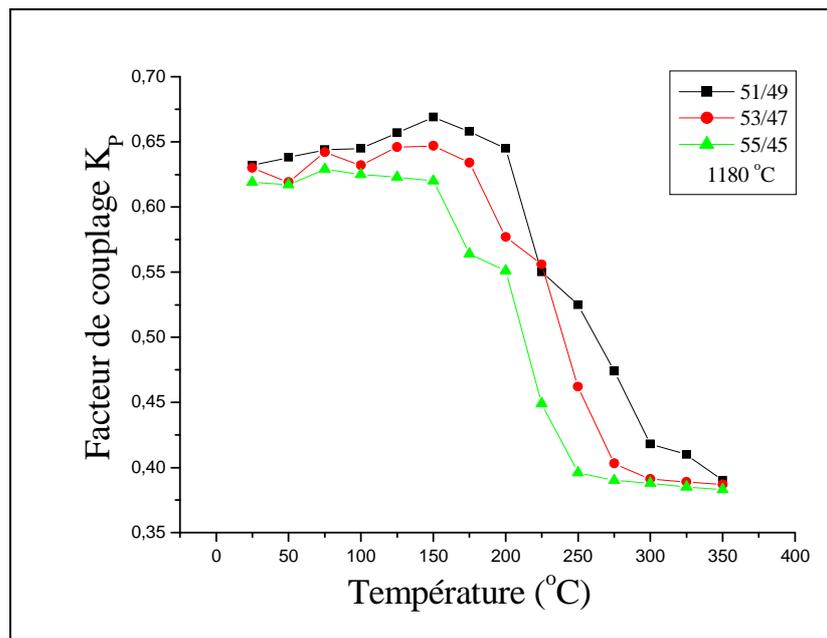


Figure III.25 : Evolution du facteur de couplage en fonction de la température.

3-5-2- Le coefficient piézoélectrique de charge d_{31}

❖ Variation de d_{31} en fonction de la composition en Zr

La figure III.26 montre la variation du coefficient piézoélectrique de charge d_{31} en fonction de la composition en Zr à la température de frittage 1180 °C.

On remarque clairement que ce coefficient croit avec l'augmentation du taux de Zr et prend des valeurs maximales aux compositions incluses dans la FMP (échantillon N°= 6, N°= 7 et N°= 8), ensuite une diminution notée de ce coefficient pour l'échantillon N°= 9.

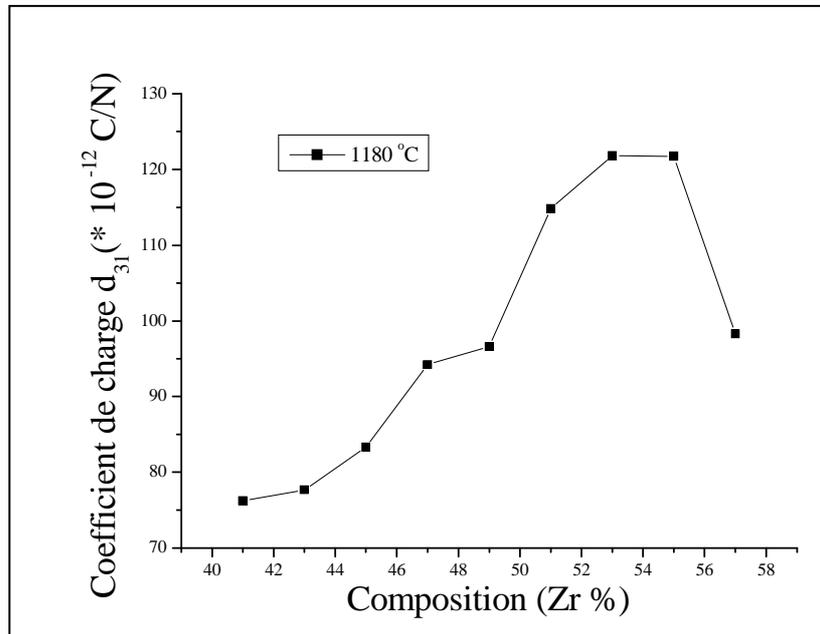


Figure III.26 : Variation du coefficient de charge en fonction de la composition en Zr.

A la région de transition (T+R), la piézoélectricité atteint sa valeur maximale. Ceci est dû aux interactions piézoélectriques des cinq domaines existants (71° , 109° , 180° pour la phase rhomboédrique et 90° , 180° pour la phase tétragonale) [26].

❖ Variation de d_{31} en fonction de la température de frittage

L'effet de la température de frittage sur la variation de d_{31} pour les trois échantillons (51/49, 53/47 et 55/45) est représenté sur la figure III.27.

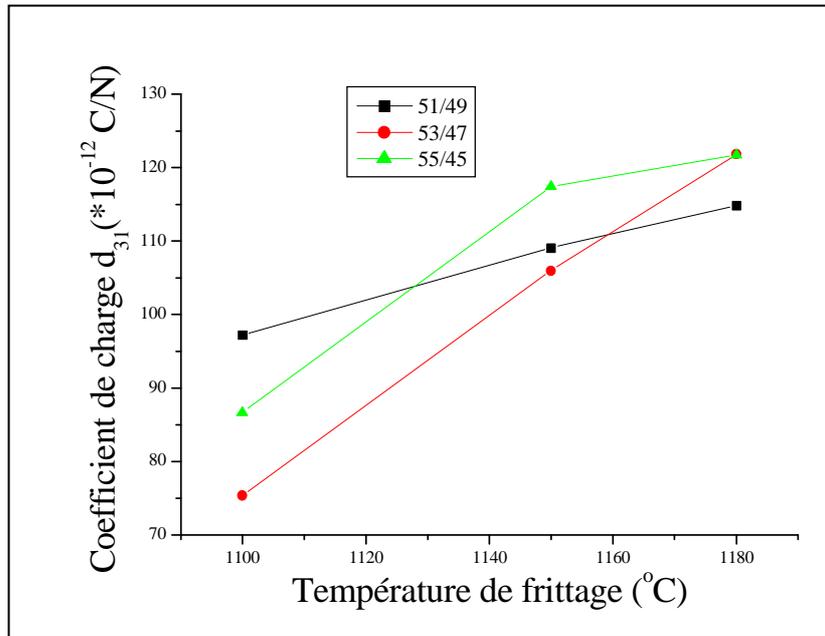


Figure III.27 : Variation du coefficient de charge en fonction de la température de frittage.

Ces courbes montrent une augmentation du coefficient de charge d_{31} avec l'augmentation de la température de frittage jusqu'à atteindre une valeur maximale (pour les trois compositions) à la température de frittage optimale.

Cette augmentation du coefficient d_{31} est expliquée par l'augmentation de la taille des grains durant le frittage à haute température [38].

❖ Variation de d_{31} en fonction de la température

Si l'on trace l'évolution du coefficient de charge (d_{31}) des trois compositions (51/49, 53/47 et 55/45) en fonction de la température (fig. III.28), on constate que ce coefficient diminue légèrement au début avec l'augmentation de la température (150 °C pour l'échantillon N°= 8, 175 °C pour l'échantillon N°= 7 et 200 °C pour l'échantillon N°= 6), au-delà de ces trois températures la valeur du coefficient d_{31} diminue brutalement. Cette diminution est due aux agitations thermiques qui sont responsables du désordre dans le matériau.

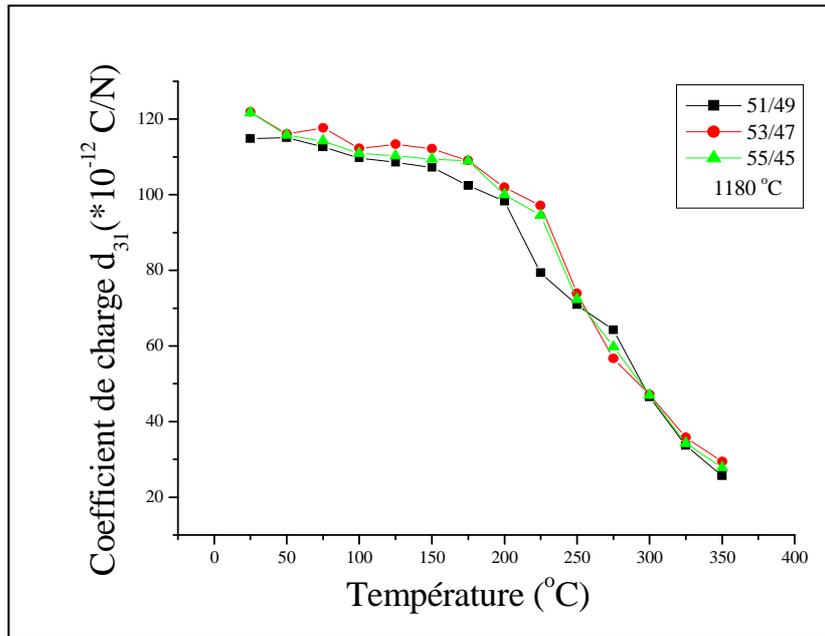


Figure III.28 : Variation du coefficient de charge en fonction de la température.

3-5-3- La variation du coefficient piézoélectrique de tension g_{31}

❖ En fonction de la température de frittage et du taux de Zirconium

Les courbes de la figure III.29 (a), (b) présentent respectivement l'évolution du coefficient de tension g_{31} en fonction de la température de frittage et en fonction de la composition en Zr.

On note sur la figure III.29 (a), que le coefficient g_{31} augmente avec l'augmentation de la température de frittage, cette augmentation peut être expliquée par l'augmentation de la taille des grains [39].

Sur la courbe $g_{31} = f(\text{la composition en Zr})$ de la figure III.29 (b), on constate qu'en s'approchant de la frontière morphotropique de phase, le coefficient de tension devient de plus en plus grand. A titre d'exemple $g_{31} = 18,619 * 10^{-3}$ m.V/N pour la composition $N^0 = 7$ (53/47) et de $18,601 * 10^{-3}$ m.V/N pour la composition $N^0 = 8$ (55/45).

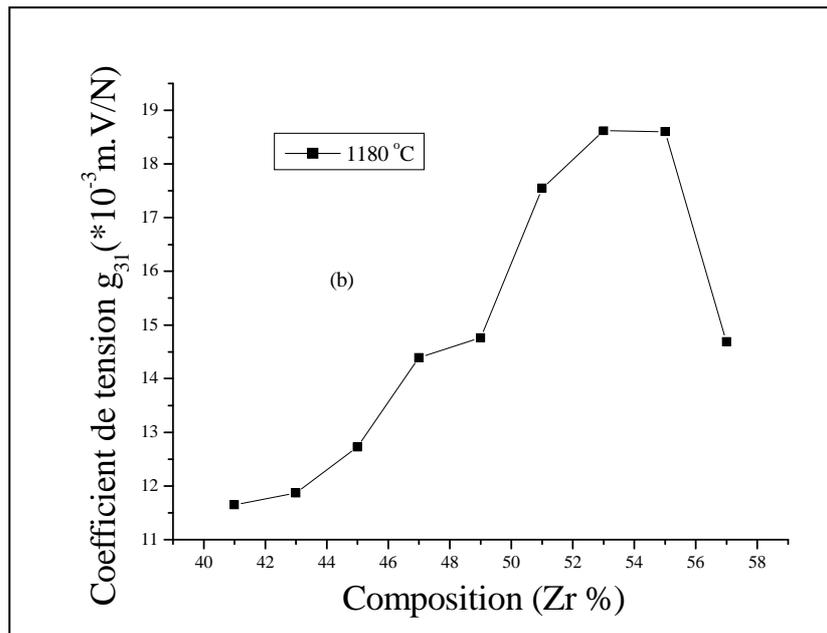
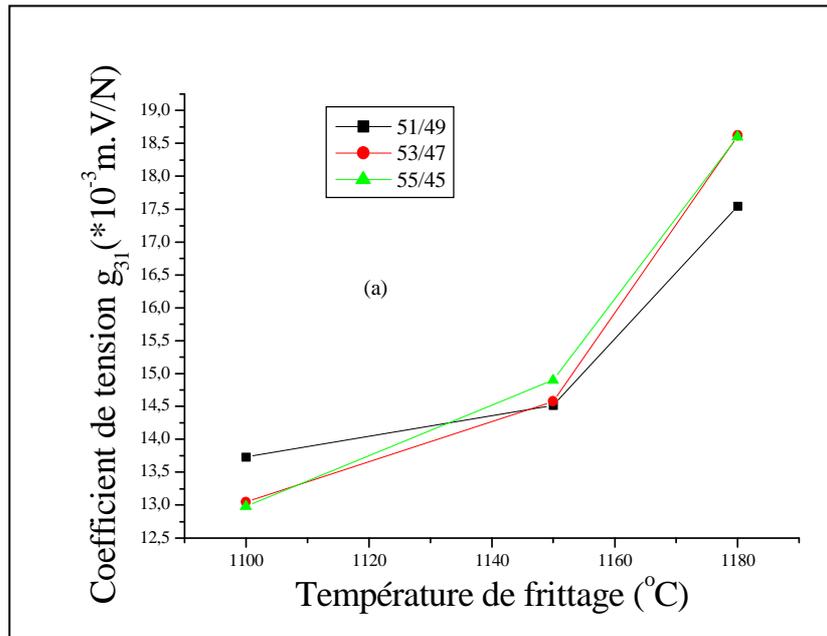


Figure III.29 : Evolution du coefficient de tension en fonction de :

- a) la température de frittage
- b) la composition en Zr (%).

❖ En fonction de la température

L'étude de l'évolution du coefficient de tension g_{31} en fonction de la température pour les trois compositions (51/49, 53/47 et 55/45) à une température de frittage égale 1180 °C, est représentée sur la figure III.30. On constate que ce coefficient diminue quand la température augmente. De manière générale les coefficients piézoélectriques évoluent contrairement en fonction de la température. Ce qui aurait pour conséquence une diminution des propriétés piézoélectriques des compositions.

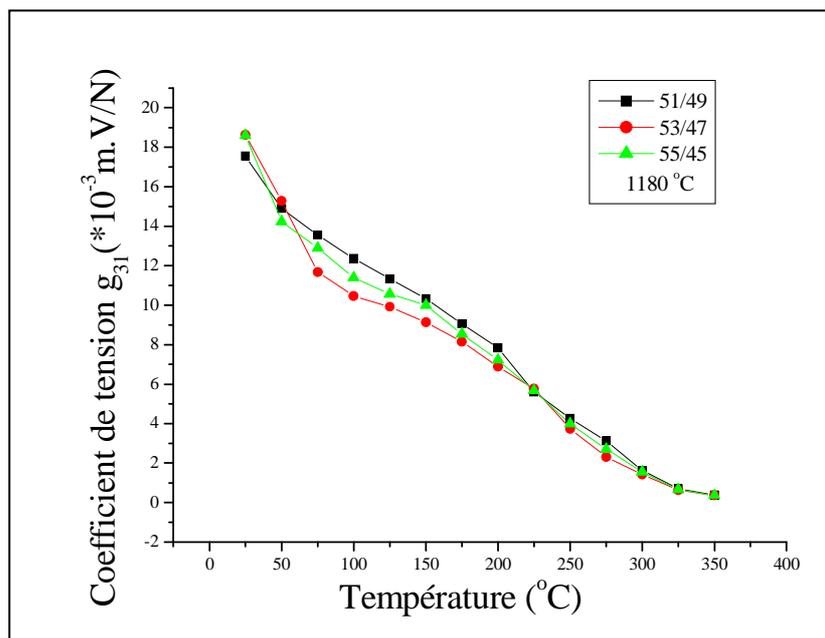


Figure III.30 : Evolution du coefficient de tension en fonction de la température.

3-6- Etude des propriétés mécaniques

3-6-1- Le facteur de qualité mécanique Q_m

❖ Evolution de Q_m en fonction de la température de frittage et du taux de Zirconium

L'évolution du facteur de qualité mécanique en fonction de la température de frittage ou en fonction de la composition en Zr est la même que celle pour d_{31} et g_{31} . C'est-à-dire, on

observe une augmentation du facteur Q_m avec l'augmentation de la température de frittage est prendre des valeurs maximales à la température de frittage optimale 1180 °C (fig. III.31-a), et une augmentation aussi avec le taux de Zr jusqu'à atteindre des valeurs maximales pour les trois échantillons près de la FMP ($N^0 = 6$, $N^0 = 7$ et $N^0 = 8$) (fig. III.31-b).

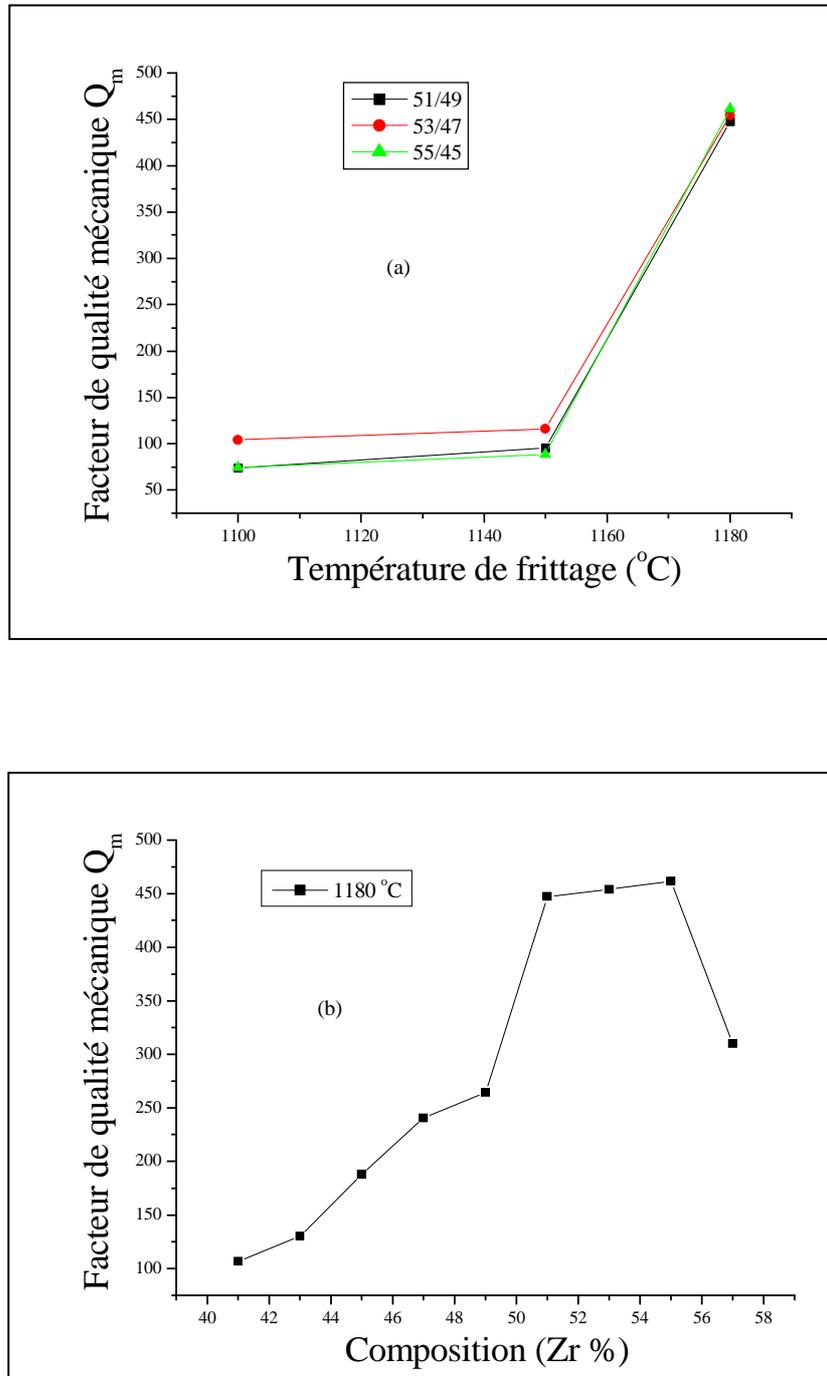


Figure III.31 : Evolution du facteur de qualité mécanique en fonction de :
a) la température de frittage, b) la composition en Zr (%).

❖ Evolution de Q_m en fonction de la température

L'influence de la température sur le facteur de qualité mécanique Q_m est présentée sur la figure III. 32 pour les trois compositions (51/49, 53/47 et 55/45) préparée à la température de frittage 1180 °C. Ces courbes montrent une diminution continue du facteur de qualité mécanique Q_m lorsque la température augmente.

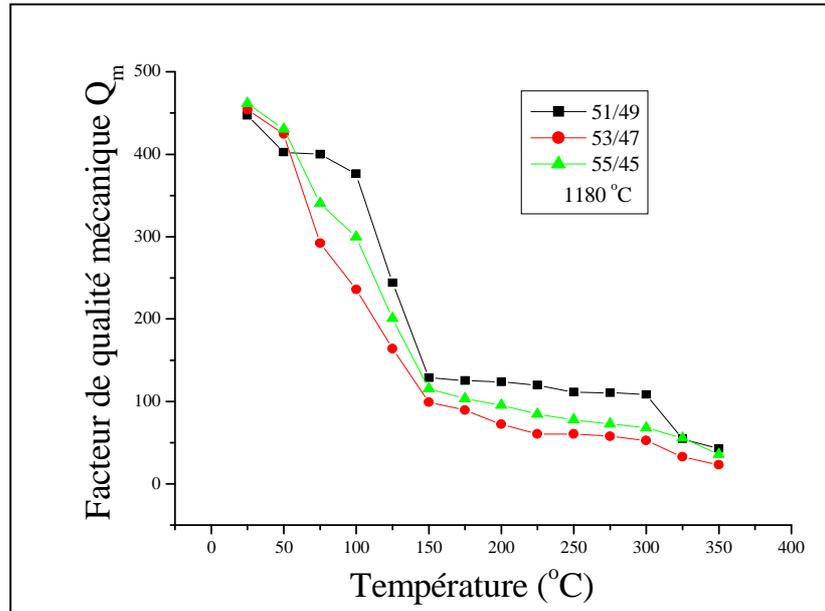


Figure III. 32 : Evolution du facteur de qualité mécanique en fonction de la température.

3-6-2- Le module de Young E

❖ Variation de E en fonction de la température de frittage

La figure III. 33 montre l'évolution du module de Young en fonction de la température de frittage. Les valeurs du module de Young E des trois échantillons diminuent au fur et à mesure que la température de frittage augmente et il atteint des valeurs minimales à la température de frittage optimale (1180 °C).

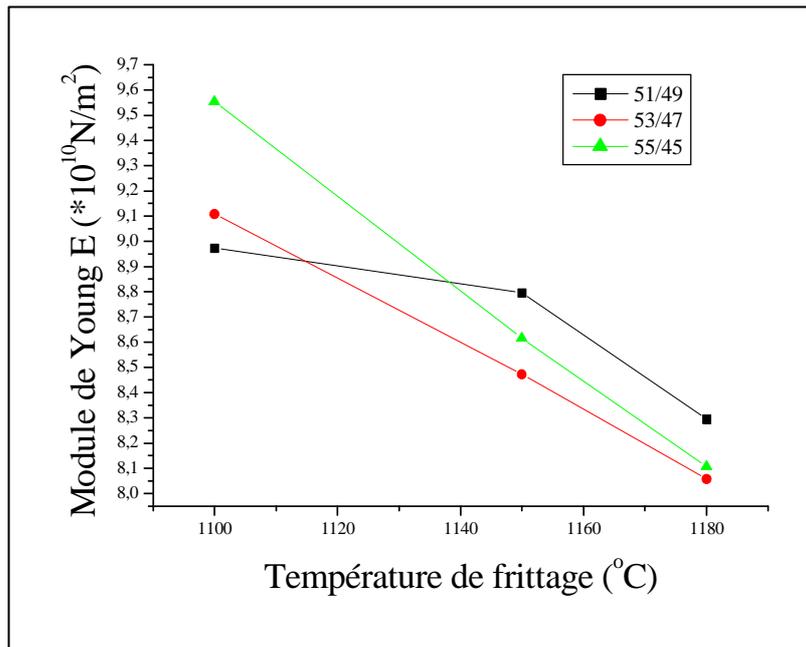


Figure III.33 : Variation du module de Young en fonction de la température de frittage.

❖ Variation de E en fonction de la composition en Zr

L'évolution du module de Young E pour tous les échantillons frittés à 1180 °C, est représentée sur la figure III. 34 en fonction de la composition en Zr.

Cette courbe montre une diminution progressive du module de Young E avec l'augmentation de la composition en Zr jusqu'à atteindre des valeurs minimales pour les échantillons N^o= 6, N^o= 7 et N^o= 8 au voisinage de la frontière morphotropique de phase.

La diminution de ce facteur pourrait être expliquée par la diminution progressive de la tétragonalité (augmentation du taux de Zr) et les forces d'attraction qui empêchent la vibration des dipôles [40].

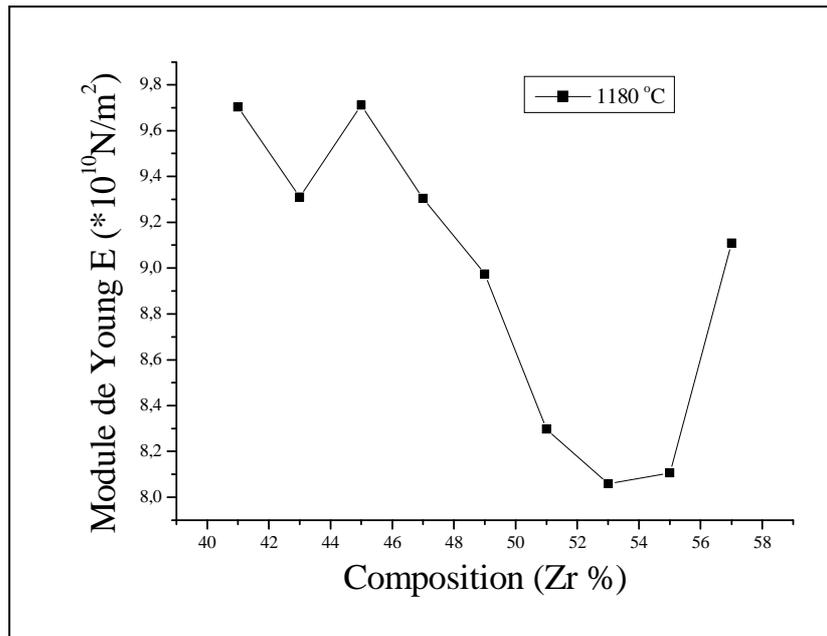


Figure III. 34 : Variation du module de Young en fonction de la composition en Zr.

❖ Variation de E en fonction de la température

La figure III.35 montre la variation du module de Young en fonction de la température. Sur les courbe $E = f(T)$, on constate qu'il y a une diminution de ce module avec l'augmentation de la température.

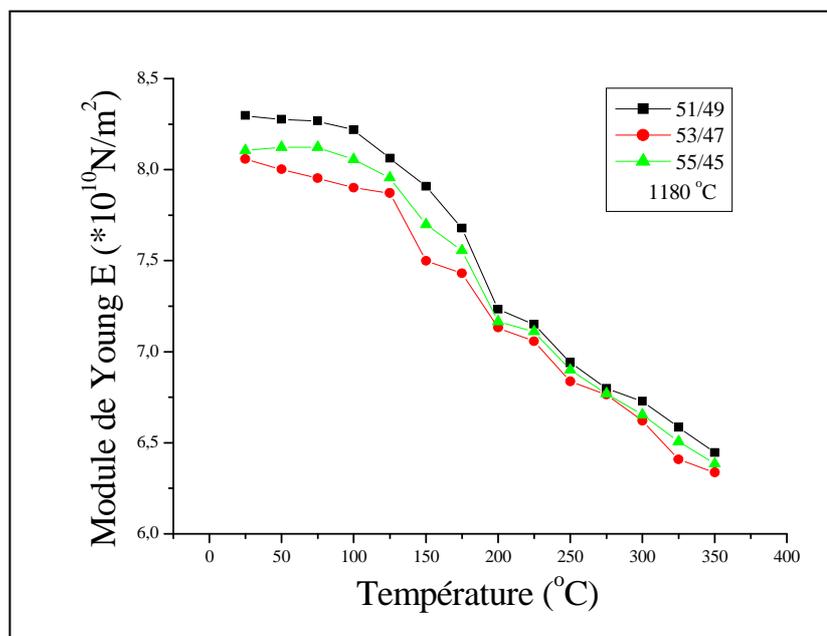


Figure III.35 : Variation du module de Young en fonction de la température.

4- Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté l'ensemble des caractérisations effectuées :

- la morphologie des céramiques.
- la méthode DRX (analyse d'addition géométrique).
- les caractérisations physiques (propriétés diélectriques, piézoélectriques et mécaniques).

pour localiser les compositions des céramiques PZT correspondantes à la zone de coexistence des phases tétragonale-rhomboédrique (T+R) dans le système ternaire de formule générale : $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3-x\text{Sm}(\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})\text{O}_3$, où $x = 2\%$, $41\% \leq y \leq 57\%$.

Les structures cristallographiques des céramiques PZT ont été caractérisées par la méthode habituelle pour ce genre d'étude : DRX. A partir de cette méthode nous avons montré la coexistence de la phase tétragonale- rhomboédrique (T+R) qui se trouve approximativement à $y = 51-55\%$ à la température de frittage 1180°C .

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 température 1180°C .

L'étude de différents coefficients diélectriques, piézoélectriques et mécaniques en fonction de la température montre une dépendance de ces coefficients avec l'évolution de la température. En fait, l'augmentation de la température implique d'une part l'augmentation de la constante diélectrique et les pertes diélectriques. D'autre part, elle implique la diminution de : la résistivité, le coefficient piézoélectrique de charge et le coefficient de couplage planaire, le facteur piézoélectrique de tension, le facteur de qualité mécanique et le module de young.

Pour l'effet de la fréquence, on conclut qu'aux hautes fréquences les pertes diélectriques et la constante diélectrique prennent des valeurs très basses.

Le facteur de dissipation diminué de façon continue avec l'augmentation de la concentration de Zr (de 41% à 55%).

La constante diélectrique, le facteur de qualité mécanique, le coefficient piézoélectrique de charge, le coefficient piézoélectrique de tension et le facteur de couplage électromécanique

planaires présentent des valeurs maximales à $y = 0.55$. En revanche, le module de Young a une valeur minimale pour $y = 0.55$.

Références bibliographiques

- [1] **B. V. HIREMATH, A. I. KINGON and J. V. BIGGERS**, *Reaction sequence in the formation Lead Zirconate-Lead Titanate solid solution*, *J. Am. Ceram. Soc.* 66, p 790-793, (1983).
- [2] **S. S. CHANDRATREYA, R. M. FULTRATH and J. A. PASK**, *Reaction Mechanisms in the formation of PZT solid solution*, *J. Am. Ceram. Soc.* 64, p 422-425, (1981).
- [3] **B. JAFF, W. R. COOK and H. JAFF**, *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press. London, UK, (1971).
- [4] **K. KAKEGAWA, J. MOHRI, T. TAKAHASHI, H. YAMAMURA and S. SHIRASAKI**, *A compositional fluctuation and properties of Pb (Zr Ti)O₃*, *Solid State Communications*. Vol 24, N° 11, p 769-772, (1977).*
- [5] **A. P. SINGH, S. K. MISHRA, R. LAL and PANDEY. D. LAL**, *Coexistence of tetragonal and rhombohedral phases at the morphotropic phase boundary in PZT powders I. X- ray diffraction studies*. *Ferroelectrics*, Vol.163, p 103-113, (1995).
- [6] **P. ARI- GUR and L. BENGUIGUI**, *X-ray study of the PZT solid solutions near the morphotropic phase transitions*, *Solid State Communications*, Vol 15, N° 6, p 1077-1079, (1974).
- [7] **T. OHNO, M. TAKAHASHI and N. TSUBOUCHI**, *Perovskite formation process in Pb(Ti, Zr)O₃ Ceramics containing SiO₂*, *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, Vol 20, N°5, p154 – 160, (1973).
- [8] **R. A. LANGMAN, R. B. RUNCK and S. R. BUTLER**, *Isothermal grain growth of pressure-sintered PLZT ceramics*, *J. Am. Ceram. Soc.* Vol 56, N° 9, p 486-488, (1973).
- [9] **L. BENGUIGUI**, *Thermodynamic theory of the morphotropic phase transitions Tetragonal-Rhombohedral in the perovskite ferroelectrics*, *Solid state Communications*, Vol 11, p 825 - 828, (1972).

- [10] **V. A. ISUPOV**, *Dielectric polarization of PbTiO₃-PbZrO₃ solid solutions*, *Soviet. Phys. Solid. State*, Vol 12, N° 5, p 1084 - 1088, (1970).
- [11] **Z. YANG, R. ZHANG, L. YANG and Y. CHANG**, *Effects of Cr₂O₃ doping on the electrical properties and the temperature stabilities of PNW-PMN-PZT ceramics*, *Mater. Resea. Bulletin*, Vol 42, N° 12, p 2156 – 2162, (2007).
- [12] **A. I. KINGON, P. J. TERBLANCHE and J. B. CLARK**, *Effect of reactant dispersion on formation of PZT solid solution*, *Ceram. Interna*, Vol 8, N° 3, p 108 - 114, (1982).
- [13] **J. KELLY, M. LEONARD, C. TANTIGATE and A. SAFARI**, *Effect of composition on the electromechanical properties of (1-x)Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃ ceramics*, *J. Am. Ceram. Soc*, Vol 80, N° 4, p 957 - 964, (1997).
- [14] **R. B. ATKIN and R. M. FULRATH**, *Point defects and sintering of Lead Zirconate-Titanate*, *J. Am. Ceram. Soc*, Vol 54 N°5, p 265 - 270, (1971).
- [15] **Z. KIGHELMAN**, *Films minces relaxeur-ferroélectriques à base de Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ : élaboration, propriétés diélectriques et électromécaniques*, *Thèse de doctorat école polytechnique de Lausanne*, p 156, (2001).
- [16] **O. OHTAKA, R. VON DER MUHL and J. RAVEZ**, *Low-temperature sintering of Pb(Zr,Ti)O₃ ceramics with the Aid of oxyfluoride Additive: X-Ray diffraction and dielectric studies*, *J. Am. Ceram. Soc*, vol 78, N°3, p 805-808, (1995).
- [17] **Q. N. PHAM**, *Elaboration et caractérisation d'oxydes pérovskites pour capteurs de pH-Etude du mécanisme de fonctionnement de ces capteurs*, *Thèse de doctorat, Université du Maine, Le Mans*, (2007).
- [18] **M. VIJAYAKUMAR and O. BOHNKE**, *The current detour effect observed on materials with random microstructure: experimental evidence from Li_{3x}La_{2/3-x}TiO₃ studied by impedance spectroscopy*, *J. Euro. Ceram. Soc*, Vol 26, N° 15, p 3221-3231, (2006).
- [19] **J. E. GARCIA, R. PEREZ, A. ALBAREDA and J. A. EIRAS**, *Non-Linear Dielectric and Piezoelectric Response in Undoped and Nb⁵⁺ or Fe³⁺ Doped PZT Ceramic System*, *J. Euro. Ceram. Soc*, Vol 27, N°13-15, p 4029-4032, (2007).

- [20] **N. ABDESSALEM and A. BOUTARFAIA**, *Effect of Composition on the Electromechanical Properties of $Pb[Zr_xTi_{(0.9-x)}(Cr_{1/5}, Zn_{1/5}, Sb_{3/5})_{0.1}]O_3$ ceramics*, *Ceram. Interna*, Vol 33, N° 2, p 293-296, (2007).
- [21] **H. R. RUKMINI, R. N. P. CHOUDHARY and D. L. PRABHAKARA**, *Sintering temperature dependent ferroelectric phase transition of $Pb_{0.91}(La_{1-z/3}Li_z)_{0.09}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{0.9775}O_3$* , *J. Phys. Chemis. Soli*, Vol 61, p 1735 – 1743, (2000).
- [22] **W. CHAISAN, R. YIMNIRUN, S. ANANTA and D. P. CANN**, *Phase development and dielectric properties of $(1-x)Pb(Zr_{0.52}, Ti_{0.48})O_3 - xBaTiO_3$ ceramics*, *Mater. Scien. Engine. B*, Vol 132, P 300-306, (2006).
- [23] **B. NOHEDA**, *Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions*, *Current. Opinion. Sol. State. Mat. Scien*, Vol 6, P 27 - 34, (2002).
- [24] **B. GUIFFARD**, *Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluore*. Thèse de doctorat, Lyon (1999).
- [25] **E. BOUCHER**, *Elaboration et caractérisation de céramique PZT Bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique*. Thèse de doctorat, Lyon (2002).
- [26] **S. K. KORCHAGINA, L. F. RYBAKOVA, O. L. PARKHOMENKO, N. V. SADOVSKAYA and A. A. MIKHAILYUK**, *Rare-Earth-Doped $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ Solid Solutions*, *Inorg. Materi*, Vol 45, N° 3, p 287 – 290, (2009).
- [27] **Z. HE, J. MA and R. Z. T. LI**, *PZT-based, materials with bilayered structure preparation and ferroelectric properties*, *J. Eur. Ceram. Soc*, Vol 23, p1943-1947, (2003).
- [28] **Y. XU**, *Ferroelectric materials and their applications*, North-Holland, Amsterdam, (1991).
- [29] **A. NORWICK and B. S. BERRY**, *anelastic relaxation in crystalline solids*, academic press, New York, p1-3, (1972).
- [30] **D. DAMJANOVIC**, *Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics*, *Rep. Prog. Phys*, vol 61, N°9, p 1267-1324, (1998).

- [31] **Z. HE, J. MA, R. ZHANG and T. LI**, *Fabrication and characterization of bilayered Pb(Zr, Ti)O₃-based ceramics. Materials. Letters, Vol 56, p 1084 – 1088, (2002).*
- [32] **Z. HE, J. MA and R. ZHANG**, *Investigation on the microstructure and ferroelectric properties of porous PZT ceramics, Ceram. Int. Vol 30, N^o 7, p1353-1356, (2004).*
- [33] **C. LE PAVEN-THIVET, A. ISHIKAWA, A. ZIANI, L. LE GENDRE, M. YOSHIDA, J. KUBOTA, F. TESSIER and K. DOMEN**, *Photoelectrochemical Properties of Crystalline Perovskite Lanthanum Titanium Oxynitride Films under Visible Light, Journal of Physical Chemistry C, Vol 113, N^o15, p 6156 - 6162 (2009).*
- [34] **A. ZIANI, C. LE PAVEN-THIVET, L. LE GENDRE, D. FASQUELLE, J.C. CARRU, F. TESSIER and J. PINEL**, *Structural and dielectric properties of oxynitride perovskite LaTiOxNy thin films, Thin Solid Films, Vol 517, p 544-549, (2008).*
- [35] **W. HEYWANG and Z. ANGEW**, *Ferroelektrizität in Perowskitischen Systemen und Ihre Technischen Anwendungen, Phys, Vol 19, p 473 - 481, (1965).*
- [36] **V. A. ISUPOV**, *X-Ray Study of the PZT Solid Solutions near the Morphotropic Phase Transition, Solid State Communications, Vol 17, N^o11, p 1331 - 1333, (1975).*
- [37] **A. Y. DANTSIGER and E. G. FESENKO**, *Relation between the Main Electro-Physical and Structural Parameters of Ferro- (Piezo-) Electric Ceramics and Methods of Their Changing, J. phys. Soc. Japan, Vol 28, p325 - 327, (1970).*
- [38] **C. A. RANDALL, N. KIM, J. P. KUCERA, W. CAO and T. R. SHROUT**, *Intrinsic and extrinsic size effects in fine-grained morphotropic-phase-boundary Lead Zirconate Titanate ceramics, J. Am. Ceram. Soc, Vol 81, N^o 3, p 677-688, (1998).*
- [39] **X. CHAO, Z. YANG, L. XIONG and Z. LI**, *Effect of addition of Ba(W_{0.5}Cu_{0.5})O₃ in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ ceramics on the sintering temperature, electrical properties and phase transition, J. Alloys. Compoun, Vol 509, p 512–517, (2011).*
- [40] **A. BOUTARFAIA and S. E. BOUAOUD**, *Tetragonal and Rhombohedral Phase Co-Existence in the System: PbZrO₃-PbTiO₃-Pb(Fe_{1/5}, Ni_{1/5},Sb_{3/5})O₃, Ceramics International, Vol 22, N^o 4, p 281-286, (1996).*

Conclusion générale

Durant ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation des céramiques piézoélectriques de Zircono-Titanate de Plomb PZT de structure pérovskite $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. Cette étude est réalisée tout en variant x et effectuant des substitutions en site A et B de la structure pérovskite par une matrice dopante SFN d'un mélange des dopants accepteurs et donneurs (Sm_2O_3 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5), en vue de synthétiser de nouveaux matériaux présentant des propriétés diélectriques et piézoélectriques intéressantes au voisinage de la frontière morphotropique de phase (FMP).

Cette étude traite donc, deux parties principales : la première partie concerne la synthèse des PZT-SFN à partir d'un mélange d'Oxydes par un procédé classique. La deuxième partie est consacrée à l'étude morphologique, structurale et à la caractérisation physique (propriétés diélectriques, piézoélectriques et mécaniques) de système ternaire de formule générale : $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y})\text{O}_3-x\text{Sm}(\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})\text{O}_3$ où $x = 2\%$, $41\% \leq y \leq 57\%$. L'objectif essentiel est la détermination de la frontière morphotropique de phase (FMP) où coexistent les deux phases tétragonale et rhomboédrique. Plusieurs analyses sont utilisées pour l'identification morphologique et structurale telles que : la microscopie électronique à balayage (MEB), et la microscopie à force atomique (AFM) et la diffraction des rayons X. Des mesures électriques en fonction de plusieurs paramètres ont été réalisées par des méthodes simples directes mais précises.

Principaux résultats obtenus

1. Du point de vue morphologique et structural

A partir de l'analyse des spectres des RX, la frontière morphotropique de phase où coexistent les deux phases (T+R) se trouve approximativement à $y = 51- 55$, la ligne de transition a tendu vers les régions riches en Zirconium.

L'effet de la température de frittage sur la densité et la porosité a été étudié afin d'atteindre la température de frittage optimale. Cette température ($1180\text{ }^\circ\text{C}$) correspond à la valeur maximale de la densité, donc la valeur minimale de la porosité et correspond aussi au

produit de meilleure qualité. Les paramètres de maille des deux structures tétragonale et rhomboédrique varient avec la température de frittage et la variation du rapport Zr/Ti dans la matrice.

2. Du point de vue physique

La meilleure réponse diélectrique, piézoélectrique et mécanique en fonction des différents paramètres (taux de Zr, température, fréquence) des PZT-SFN près de la FMP est optimale pour les taux de Zirconium Zr = 53% (échantillon 7) et Zr = 55% (échantillon 8).

Les résultats de mesure à la température ambiante des différentes propriétés physiques des trois compositions N°= 6, N°= 7 et N°= 8 (proche de la frontière morphotropique de phase) frittés à la température optimale 1180 °C sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Grandeurs physiques	Echantillons		
	N°= 6	N°= 7	N°= 8
ϵ_r à T_{amb}	989,479	998,756	1075,896
ϵ_r à T_C	12900,883	13583,036	13072,59
T_C (°C)	380	375	370
tg δ (%)	1,811	1,29	1,258
ρ (* 10^6 Ohm.cm)	0,08	0,162	0,0995
d_{31} (* 10^{-12} C/N)	114,838	121,854	121,733
g_{31} (* 10^{-3} m.V/N)	17,547	18,619	18,601
Q_m	447,155	454,025	461,611
k_p	0,632	0,63	0,619
E (* 10^{10} N/m ²)	8,296	8,058	8,106

En conclusion, les résultats fiables obtenus pour la composition PZT-SFN 55/45 frittés à 1180 °C près de la FMP sont :

- ❖ Un faible facteur de distorsion de 1,0274.
- ❖ Forte densité de 7,492 g/cm³ (93,65 % de la densité théorique).
- ❖ Forte permittivité diélectrique (ϵ_r) de 13072,59.

- ❖ Forte rigidité diélectrique $> 6\text{kV/mm}$.
- ❖ Faible pertes diélectriques 1,258.
- ❖ Forte réponse piézoélectrique par exemple un facteur de couplage électromécanique (k_p) de 0,619.

Annexe I

Les diagrammes de rayons X des céramiques PZT-SFN frittés à 1100°C

