



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Mohamed Khider-Biskra

Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et la Vie

Département des Sciences de la Matière

N° d'ordre :

**THESE**

**Pour Obtenir**

**Le Diplôme de Doctorat en Sciences**

Option : Sciences des Matériaux

**Filière : Chimie**

Présenté Par

**ABBA Malika**

*Thème :*

---

***Synthèse, caractérisation et étude  
Des propriétés  
Piézo-électriques des céramiques de type PZT:  
 $\text{Pb}_{1-y} \text{La}_y [\text{Zr}_x \text{Ti}_z (\text{Mo}_{1/3} \text{In}_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4} \text{O}_3$***

---

Soutenu le : 02 /05 / 2013 devant la commission d'examen :

Mr. A. CHALA	Professeur, Univ. Biskra	Président
Mr. A. BOUTARFAIA	Professeur, Univ. Ouargla	Rapporteur
Mr. A. MEGHEZZI	Professeur, Univ. Biskra	Examineur
Mr. C. BOUDAREN	Professeur, Univ. Constantine	Examineur
Mr. M. BOUDRAA	Maître de Conférence, Univ. Constantine	Examineur
M <sup>elle</sup> . F. Z. SRITI	Maître de Conférence, Univ. Biskra	Examineur



## **REMERCIEMENTS**

*Le travail décrit dans ce mémoire s'est déroulé au sein du laboratoire de chimie appliquée de l'Université Mohamed Khider-Biskra, sous la direction scientifique du Professeur Ahmed BOUTARFAIA, Recteur de l'Université Kasdi Merbah Ouargla, à qui je témoigne ma sincère reconnaissance pour m'avoir accueillie dans le groupe céramique et verre de son laboratoire LCA, pour sa patience et son soutien sur tous les plans.*

*Je tiens à exprimer mes plus profonds et sincères remerciements à Mr. Abdelouahad CHALA, Professeur à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Je voudrais également remercier très sincèrement les autres membres du jury Mr. Chaouki BOUDARNE, Professeur et Mr. Mohamed BOUDRAA, Maître de conférences à l'Université de Constantine pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de participer au jury.*

*Mes vifs remerciements et ma profonde gratitude s'adressent à M<sup>elle</sup> Fatima Zohra SRITI, Maître de conférences à l'université de Biskra, pour avoir consacré de son temps et de ses compétences tant qu'examineur, à juger minutieusement ce mémoire et participer au jury.*

*Ma sincère gratitude va aussi à Mr. Ahmed MEGUEZZI, Professeur à l'université de Biskra, pour ces conseils et ses encouragements tout au long de la réalisation de cette thèse et pour sa participation au jury.*

*Un grand merci à l'ensemble des chercheurs doctorants de l'équipe de laboratoire LCA et mes collègues pour toutes les innombrables discussions fructueuses qui m'ont toujours aidé à progresser dans mon travail, je citerai ; Zelikha NECIRA, Nora ABDSELAM, Souad HACHANI, Hayet Menacera, Rachid MAKHLOUFI,.....*

*Ces avec beaucoup de reconnaissance que je remercie Mr. Sofiane AMEID, Maître assistant à l'université d'Ouargla pour son aide précieuse en assurant les mesures piézoélectriques. Je voudrais témoigner ici de sa disponibilité et de ses qualités scientifiques et humaines.*

*Que Mr. Brahim GUESMI, Ingénieur au laboratoire de DRX à l'université de Biskra, trouve ici toute ma gratitude et mes remerciements pour la réalisation de diffractogrammes des rayons X et les photos de MEB.*

*J'associe à ces remerciements l'ensemble de personnel des laboratoires ; de chimie, de physique, d'électrotechnique et de mécanique de l'université Mohamed Khider-Biskra pour l'aide matérielle et moyens qu'il ont mis à ma disposition, pour mener à bien ce travail de recherche, je citerai ; Hayet Benmachiche, Saida Seghirou, Abdlatif Guamri, .....*

*Je remercie chaleureusement ma famille plus particulièrement mes parents, mon mari et mes enfants (Oussama, Ayet et Haroune) qui m'ont toujours aidé et encouragé.*

*Enfin je remercie toutes personnes qui ont de près ou de loin contribué à ce résultat.*

## Résumé

L'objectif principal de ce travail repose sur la synthèse, la caractérisation structurale et physique d'un nouveau matériau en céramique de type PZT et de structure pérovskite  $ABO_3$ . Nous nous sommes intéressés à l'étude du système ternaire (dopage en site A et en site B)  $Pb_{1-y}La_y[Zr_xTi_z(Mo_{1/3}In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}O_3$  abrégé **PLZT-PMI**, notamment avec  $x + y + z = 100\%$ . Deux séries d'échantillons ont été étudiées avec  $46 \leq x \leq 55$  et  $y = 0$  et  $5\%$  respectivement, dans le but de trouver les compositions près de la frontière morphotropique de phase (FMP).

Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par la méthode de synthèse par voie solide. Un traitement thermique a été appliqué sur ces compositions à différentes températures :  $1000^\circ C$ ,  $1100^\circ C$ ,  $1150^\circ C$ ,  $1180^\circ C$  et  $1200^\circ C$  successivement dans le but d'optimiser la température de frittage optimale ou la densité des échantillons est maximale (près de la densité théorique) et donc le produit est de meilleure qualité physique.

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées telles que : la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse IR et l'analyse granulométrique laser.

Des mesures diélectriques et piézoélectriques, en fonction de la composition, la température et la fréquence faite pour les différents échantillons ont montré que la réponse est optimale pour les compositions incluses dans la zone morphotropique.

**Mots clés** : Céramique / PZT / La frontière morphotropique de phase (FMP) / Diffraction des rayons-X / Ferroélectrique / Diélectrique / Piézoélectrique.

## Summary

The main objective of this work is about on synthesis, structural and physical characterization of a new ceramics material PZT of perovskite structure  $ABO_3$ . We are interested in the study of the ternary system  $Pb_{1-y}La_y [Zr_xTi_z (Mo_{1/3}In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}O_3$  abbreviated PLZT-PMI, in particular with  $x + y + z = 100\%$ . Two sets of samples were studied with  $46 \leq x \leq 55$  and  $y = 0$  and  $5\%$ , respectively, in order to delimiting the compositions near the morphotropic phase boundary (MPB).

The samples selected for this study were prepared by the method of synthesis with solid way. A thermal treatment was applied to these compositions at different temperatures:  $1000^\circ C$ ,  $1100^\circ C$ ,  $1150^\circ C$ ,  $1180^\circ C$  and  $1200^\circ C$  successively in order to optimize the sintering temperature where de density of ceramics is maximum (near theoretical density) and therefore the product is better physical quality.

Different techniques of characterization were used such as: scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) analysis and IR laser particle size analysis.

Dielectric and piezoelectric measurements, depending on the composition, temperature and frequency for different samples showed that the response is optimal for the compositions included in the morphotropic phase boundary.

**Keywords:** *Ceramic / PZT / The morphotropic phase boundary (MPB) / X-ray diffraction  
Ferroelectric / Dielectric / Piezoelectric.*

## المخلص

يرتكز الهدف الرئيسي لهذا العمل على اصطناع تحديد الخصائص البنيوية و الفيزيائية لنوع جديد من السيراميك من فصيلة PZT ذو بنية البيروكسكيت  $ABO_3$ . اهتمنا بدراسة النظام الثلاثي :

PLZT-  $Pb_{1-y}La_y[Zr_xTi_z(Mo_{1/3}In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}O_3$  (إضافة في الموقع A و إضافة في الموقع B) يسمى PMI، تحديدا من أجل  $x + y + z = 100\%$ . سلسلتين من العينات تمت دراستها و ذلك في المجال  $46 \leq x \leq 55$  و بتغير في y من 0 % إلى 5 % بغية في تحديد العينات القريبة من الحدود المورفوتروبية للطور(FMP).

تم اصطناع مختلف عينات السيراميك وفق الطريقة الكلاسيكية للاصطناع الحراري لخلائط الأكاسيد, و قد تم تعريضها لدرجات حرارة مختلفة (1000م, 1100م, 1150م, 1180م و 1200م) لتحديد الحرارة المثالية التي عندها تكون كثافة السيراميك عالية (قريبة من الكثافة النظرية) و بالتالي تكون خصائصها الفيزيائية جيدة.

طبقت عدة طرق من أجل الدراسة البنيوية مثل: انعراج الأشعة السينية على المساحيق, المجهر الالكتروني الماسح, تحليل الليزر و تحليل حجم الجسيمات.

القياسات الكهربائية و البيزوكهربائية بدلالة التركيبة الكيميائية, درجة الحرارة و الاهتزاز لمختلف العينات بينت أن الإجابة عالية بالنسبة للعينات التي تنتمي الى الحدود المورفوتروبية للطور(FMP).

**الكلمات المفتاحية:** السيراميك / PZT / الحدود المورفوتروبية للطور(FMP) / انعراج الأشعة السينية على المساحيق / فيروكهربائية / العازل / بيزوكهربائية.

# Sommaire

## LISTE DES FIGURES

## LISTE DES TABLEAUX

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

1

## Références bibliographiques

3

## CHAPITRE I

### GENERALITES ET DEFINITIONS

I.1. La piézoélectricité	4
I.1.1. La piézoélectricité et la symétrie	4
I.1.2. La polarisation électrique	5
I.1.3. Dispositifs piézoélectriques	6
I.1.4. Classification des matériaux piézoélectriques	6
I.2. La ferroélectricité.	7
I.2.1. Polarisation diélectrique	7
I.2.2. Polarisation des matériaux ferroélectriques	9
I.2.3 Le point de Curie	10
I.2.4. Cycle d'hystérésis	11
I.2.5. La structure en domaines d'un matériau ferroélectrique	12
I.3. La pyroélectricité	13
I.4. La structure pérovskite et ses caractéristiques	13
I.4.1. Description de la structure pérovskite	13
I.4.2. Taux d'accueil	14
I.4.3. Condition de stabilité	14
I.4.3.1. Condition d'électronéutralité	15
I.4.3.2. Condition stœchiométrique	15
I.4.3.3. Condition géométrique	15
I.5. La classification des céramiques piézoélectriques	16
I.5.1. Titanate de Baryum $BaTiO_3$	16
I.5.2. Titanate de Plomb $PbTiO_3$	16
I.5.3. Zirconate de Plomb $PbZrO_3$	17



I.5.4. Zirconate-Titanate de Plomb PZT	17
I.5.4.1. diagramme de phase du système binaire $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$	17
I.6. propriétés générales des PZT	19
I.6.1. liaisons chimiques	19
I.6.2. Microstructure	20
I.6.3. Les paramètres de la maille pérovskite de PZT	20
I.6.4. Les directions et les domaines ferroélectriques dans les PZT	21
I.7. Equations et coefficients piézoélectriques	22
I.8. Effet de dopage sur les propriétés piézoélectriques	24
<b>Références bibliographiques</b>	26

## CHAPITRE II

### *THECHNIQUES EXPERIMENTALES*

II.1. Introduction	29
II.2. La méthode céramique	30
II.3. Mode de préparation des échantillons	30
II.3.1. Le broyage	33
II.3.2. Mise en particule et mise en forme	34
II.3.2. Frittage	34
II.4. La diffraction des rayons X	37
II.4.1. Méthode des poudres	38
II.4.2. Identification des phases	39
II.4.3. Limites d'identification des phases	34
II.4.4. Diffractomètre BRUCKER-AXS type D8 ADVANCE	40
II.5. Analyse granulométrique	40
II.6. Mesure de la densité	41
II.7. Mesure de la porosité	41
II.8. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)	42
II.9. Spectrométrie Infrarouge (IR)	43
II.10. Argentage	44
II.11. Mesure diélectriques	45
II.11.1. Mesure de la permittivité diélectrique (constante diélectrique)	45
II.11.2. Mesure de la résistivité ( $\rho$ )	47

II.11.3. Mesure de la rigidité électrique (tension de claquage)	48
II.11.4. Mesure de l'angle de perte ( $\tan \delta$ )	49
II.12. Mesure piézoélectriques	49
II.12.1. La polarisation	49
II.12.2. Mesure des factures piézoélectriques par la méthode résonance -antirésonance	51
II.13. Conclusion	53
<b>Références bibliographiques</b>	54

### CHAPITRE III

## CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA COEXISTENCE DES PHASES TETRAGONALE- RHOMBOHEDRALE DANS LES CERAMIQUES DE TYPE PZT

III.1. Introduction.	56
III.2. Travaux antérieurs	57
III.3. Compositions choisies pour l'étude.	58
III.4. Synthèse	59
III.5. Caractérisation structurale.	59
III.6. Analyse des phases par IR.	61
III.7. Etude morphologique des céramiques PLZT-PMI	62
III.7.1. Densité	62
III.7.2. Porosité	64
III.7.3. Observations par Microscope électronique à balayage et analyse X-EDS :	67
III.7.3.1. Micrographies MEB :	
III.7.3.2. Analyse X-EDS :	70
III.7.4. : Distribution granulométrique :	72
III.8. Etude cristallographique des PLZT-PMI.	75
III.9. Evaluation des quantités relatives des deux phases tétragonale et rhomboédrique.	87
III .10. Evolution des paramètres de maille	90
III.11. Conclusion.	92
<b>Références bibliographiques</b>	93

**CHAPITRE IV**  
**ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES ET**  
**PIEZOELECTRIQUES DE LA SOLUTION SOLIDE**  
**PLZT-PMI AU VOISINAGE DE LA FRONTIERE**  
**MORPHOTROPIQUE DE PHASE**

IV.1.Introduction	96
IV.2.Synthèse	97
IV.3.Résultats et discussion	97
IV.3.1.Etude les propriétés diélectriques.	97
IV.3.1.1.La permittivité diélectrique relative ( $\epsilon_r$ )	97
IV.3.1.2. Facteur de dissipation (pertes diélectrique $\text{tg}\delta$ )	107
IV.3.1.3. La résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité électrique ( $\gamma$ )	114
IV.3.1.4.La rigidité électrique	117
IV.3.2.Etude les propriétés piézoélectriques	117
IV.3.2.1. Le facteur de couplage électromécanique planaire $K_p$	118
IV.3.2.2. Le coefficient piézoélectrique de charge $d_{31}$	121
IV.3.2.3. Le coefficient piézoélectrique de tension $g_{31}$	124
IV.3.3. Etude des caractéristiques mécaniques	127
IV.3. 3.1. Le module de Young E	127
IV.4.Conclusion	130
<b>Références bibliographiques</b>	132
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>	133
<b>ANNEXE</b>	

## *Liste des figures*

<i>N°</i>	<i>figure</i>	<i>page</i>
I.1	Représentation de l'effet direct et inverse de la piézoélectricité	4
I.2	Organigramme des classes cristallines	5
I.3	Les deux effets piézoélectriques, direct et inverse	6
I.4	a) Force imposé à un dipôle par un champ électrique b) Alignement du dipôle sur le champ électrique	7
I.5	Différents types de polarisation	8
I.6	Réorientation des domaines par application d'un champ électrique	10
I.7	Schéma représentant un cycle d'hystérésis $P = F(E)$ d'un corps ferroélectrique	12
I.8	Représentation schématique des domaines ferroélectrique	12
I.9	Unité structurale de base de la pérovskite : (a) L'unité structurale est un cube (b) Le cristal est un réseau tridimensionnel continu de groupe d'octaèdres $BO_6$	14
I.10	Déformations possibles de la structure PZT	18
I.11	Diagramme de phase du mélange $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ .	18
I.12	Microstructure typique d'une surface céramique.	20
I.13	Evolution des paramètres de la maille en fonction du rapport $Zr/Ti$	20
I.14	Structure et direction de polarisation en fonction de la température	21
I.15	Relations entre les propriétés thermiques, électriques et mécaniques d'un cristal	22
I.16	Numérotation des directions en notation tensorielle condensée	24
II.1	Organigramme montrant les étapes de préparation des échantillons	33
II.2	Schéma des cycles de calcination	34
II.3	Schéma des cycles de frittage	37

II.4	Evolution de l'activité de PbO en fonction de la température pour différents mélanges	38
II.5	Dispositif de frittage	38
II.6	Schéma représentant les éléments principaux d'un diffractomètre automatique	40
II.7	Schéma du MEB	44
II.8	a) Condensateur à plaques parallèles (dans le vide) b) Condensateur à plaques parallèles entre lesquelles on a introduit un diélectrique	46
II.9	Schéma du dispositif de mesure de la permittivité diélectrique en fonction de la température	48
II.10	Schéma représentant le montage utilisé pour la mesure de la tension de claquage	49
II.11	Schéma du processus de polarisation d'une céramique : a) avant polarisation b) Polarisée	51
II.12	Schéma représentant le montage du processus de polarisation	51
II.13	Schéma représentant le principe de la méthode résonance – antirésonance	52
II.14	Schéma équivalent d'un matériau piézoélectrique	53
III.1	Diagramme binaire de phase de PbTiO <sub>3</sub> -PbZrO <sub>3</sub> en fonction de la température	58
III.2	a : Diagramme DRX de la composition Pb <sub>0,95</sub> La <sub>0,05</sub> [Zr <sub>0,50</sub> Ti <sub>0,45</sub> (Mo <sub>1/3</sub> In <sub>2/3</sub> ) <sub>0,05</sub> ] <sub>0,9875</sub> O <sub>3</sub> calcinée à 800 °C b : Diagramme DRX de la composition Pb[Zr <sub>0,50</sub> Ti <sub>0,45</sub> (Mo <sub>1/3</sub> In <sub>2/3</sub> ) <sub>0,05</sub> ]O <sub>3</sub> calcinée à 800 °C	62
III.3	a : Spectre d'absorption IR de la composition Pb <sub>0,95</sub> La <sub>0,05</sub> [Zr <sub>0,50</sub> Ti <sub>0,45</sub> (Mo <sub>1/3</sub> In <sub>2/3</sub> ) <sub>0,05</sub> ] <sub>0,9875</sub> O <sub>3</sub> calcinée à 800 °C b : Spectre d'absorption IR de la composition Pb[Zr <sub>0,50</sub> Ti <sub>0,45</sub> (Mo <sub>1/3</sub> In <sub>2/3</sub> ) <sub>0,05</sub> ]O <sub>3</sub> calcinée à 800 °C	63
III.4	Evolution de la densité en fonction de la température de frittage: (a) pour série I (b) pour série II	64 65
III.5	Evolution de la densité en fonction de la composition à la température de frittage optimale : (a) pour série I (b) pour série II	66

III.6	Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage	67
III.7	Evolution de la porosité en fonction de la composition à la température de frittage optimale : (a) pour série I (b) pour série II	68
III.8	Micrographes du MEB pour les deux échantillons: (a) échantillon (55/44/5), (b) échantillon (47/48/5)	70
III.9	Micrographes du MEB pour l'échantillon: $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.45}(\text{Mo}_{1/3},\text{In}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$ à différentes température de frittage : (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1150°C, (d) 1180°C.	71
III.10	Micrographes du MEB pour l'échantillon à la température de frittage 1180 °C: (a) : $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.55}\text{Ti}_{0.40}(\text{Mo}_{1/3},\text{In}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$ (b) : $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.44}(\text{Mo}_{1/3},\text{In}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$ (c) $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.45}(\text{Mo}_{1/3},\text{In}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$	72
III.11	a. Spectre du X-EDS pour l'échantillon $\text{Pb}_{0.95}\text{La}_{0.05}[\text{Zr}_{0.49}\text{Ti}_{0.46}(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{0.05}]_{0.9875}\text{O}_3$ fritté à 1150 °C b. Spectre du X-EDS pour l'échantillon : $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.48}(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$ frittée à 1180°C	73
III.12	Distribution granulométrique laser de quelque échantillon des deux séries à la température 800°C et 1180°C	76
III.13	La variation de La distribution granulométrique moyenne en fonction du pourcentage en zirconium pour les deux séries à la température de frittage 1180 °C	77
III.14	Spectres de diffraction des phases: rhomboédrique (R) et tétragonale (T)	78
III.15	Différents allure des spectres de diffraction (XRD) typiques des phases quadratique-Rhomboédrique (T+R)	
III.16	Les diagrammes de rayons X des céramiques de la série II frittées à 1180 °C	83
III.17	Les diagrammes de DRX pour l'ensemble d'échantillons de la série II dans le domaine [40°- 50°]	84
III.18	Les diagrammes de rayons X des céramiques de la série I à la température de frittage 1180 °C	88
III.19	a : La variation en pourcentage des deux phases T et R des céramiques de la série I en fonction de la composition en Zr à la température de frittage 1180 °C b : La variation en pourcentage des deux phases T et R des céramiques	91

	de la série II en fonction de la composition en Zr à la température de frittage 1180 °C	
III.20	a: Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction de la composition ( Zr %)a la température de frittage 1180 °C pour les échantillons de la série I .	92
	b: Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction de la composition ( Zr %)a la température de frittage 1180 °C pour les échantillons de la série II .	93
IV.1	Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour l'ensemble d'échantillons de la série I aux températures de frittage 1100 °C, 1150 °C et 1180 °C	101
IV.2	Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour l'ensemble d'échantillons de la série II aux températures de frittage 1100 °C, 1150 °C et 1180 °C	102
IV.3	Evolution de la température de Curie en fonction de la composition en Zr (%) pour des échantillons de la série I a la température de frittage 1150 °C	103
IV.4	Evolution de la température de Curie en fonction de la composition en Zr (%) pour des échantillons de la série II a la température de frittage 1180 °C	104
IV.5	Evolution de la constante diélectrique en fonction de la composition en Zr (%) pour l'ensemble d'échantillons de la série I aux températures de frittage 1100 °C, 1150 °C et 1180 °C	106
IV.6	Evolution de la constante diélectrique en fonction de la composition en Zr (%) pour l'ensemble d'échantillons de la série II à la température de frittage 1100 °C, 1150 °C et 1180 °C	106
IV.7	Evolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour l'ensemble d'échantillons de la série I aux températures de frittage 1100 °C, 1150 °C et 1180 °C	108
IV.8	Evolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour l'ensemble d'échantillons de la série II aux températures de frittage 1100 °C, 1150 °C et 1180 °C	109
IV.9	Evolution du facteur de dissipation en fonction de la composition en Zr (%) pour l'ensemble d'échantillons de la série I aux températures de frittage 1100 °C, 1150 °C et 1180 °C	110

<i>IV.10</i>	Evolution du facteur de dissipation en fonction de la composition en Zr (%) pour l'ensemble d'échantillons de la série II aux températures de frittage 1100 °C, 1150 °C et 1180 °C	<i>111</i>
<i>IV.11</i>	Evolution du facteur de dissipation en fonction de la température pour l'ensemble d'échantillons de la série I aux températures de frittage 1100 °C, 1150 °C et 1180 °C	<i>113</i>
<i>IV.12</i>	Evolution du facteur de dissipation en fonction de la température pour l'ensemble d'échantillons de la série II à la température de frittage 1100 °C, 1150 °C et 1180 °C	<i>114</i>
<i>IV.13</i>	Evolution du facteur de dissipation en fonction de la fréquence pour l'ensemble d'échantillons de la série I aux températures de frittage 1100 °C, 1150 °C et 1180 °C	<i>116</i>
<i>IV.14</i>	Evolution du facteur de dissipation en fonction de la fréquence pour l'ensemble d'échantillons de la série II aux températures de frittage 1100 °C, 1150 °C et 1180 °C	<i>117</i>
<i>IV.15</i>	Evolution de la résistivité et la conductibilité en fonction de la température pour les échantillons N°4 et N°5 de la série I à la température de frittage 1150 °C	<i>118</i>
<i>IV.16</i>	Evolution de la résistivité et la conductibilité en fonction de la température pour les échantillons N°2, N°3 et N°4 de la série II à la température de frittage 1180 °C	<i>119</i>
<i>IV.17</i>	Evolution du Facteur de couplage électromécanique planaire $K_p$ en fonction de la composition en Zr (%) pour l'ensemble d'échantillons de la série I à la température de frittage 1150 °C	<i>121</i>
<i>IV.18</i>	Evolution du Facteur de couplage électromécanique planaire $K_p$ en fonction de la composition en Zr (%) pour l'ensemble d'échantillons de la série II à la température de frittage 1180 °C	<i>122</i>
<i>IV.19</i>	Evolution du Facteur de couplage électromécanique planaire $K_p$ en fonction de la température pour la série I	<i>123</i>
<i>IV.20</i>	Evolution du Facteur de couplage électromécanique planaire $K_p$ en fonction de la température pour la série II	<i>123</i>
<i>IV.21</i>	Evolution du coefficient piézoélectrique de charge $d_{31}$ en fonction de la composition en Zr (%) pour l'ensemble d'échantillons de la série I à la	<i>124</i>



---

	température de frittage 1150 °C	
IV.22	Evolution du coefficient piézoélectrique de charge $d_{31}$ en fonction de la composition en Zr (%) pour l'ensemble d'échantillons de la série I à la température de frittage 1180 °C	125
IV.23	Evolution du coefficient piézoélectrique de charge $d_{31}$ en fonction de la température pour la série I	126
IV.24	Evolution du coefficient piézoélectrique de charge $d_{31}$ en fonction de la température pour la série I	126
IV.25	Evolution du coefficient piézoélectrique de tension $g_{31}$ en fonction de la composition en Zr (%) pour l'ensemble d'échantillons de la série I à la température de frittage 1150 °C	127
IV.26	Evolution du coefficient piézoélectrique de tension $g_{31}$ en fonction de la composition en Zr (%) pour l'ensemble d'échantillons de la série II à la température de frittage 1180 °C	128
IV.27	Evolution du coefficient piézoélectrique de tension $g_{31}$ en fonction de la température pour la série I	129
IV.28	Evolution du coefficient piézoélectrique de tension $g_{31}$ en fonction de la température pour la série II	129
IV.29	Evolution du module de Young E en fonction de la composition en Zr (%) pour l'ensemble d'échantillons de la série I à la température de frittage 1150 °C	130
IV.30	Evolution du module de Young E en fonction de la composition en Zr (%) pour l'ensemble d'échantillons de la série II à la température de frittage 1180 °C	131
IV.31	Evolution du module de Young E en fonction de la température pour la série I.	132
IV.32	Evolution du module de Young E en fonction de la température pour la série II.	132

## Liste des tableaux

<i>N°</i>	<i>tableau</i>	<i>page</i>
I.1	<i>Représentation schématique pour les différents mécanismes de polarisation</i>	09
I.2	<i>Facteurs de couplages pour les modes de vibration</i>	23
I.3	<i>Additifs typiques à PZT et leurs effets principaux sur les propriétés piézoélectriques</i>	25
II.1	<i>Caractéristiques des produits de dépôts</i>	31
II.2	<i>Problèmes et causes possibles liés au procédé de calcination</i>	34
II.3	<i>Composition de la pâte d'argent</i>	44
III.1	<i>Compositions choisies pour l'étude de la frontière morphotropique de phase et leur facteur de tolérance</i>	58
III.2	<i>les caractéristiques des spectres de la distribution granulométrique</i>	74
III.3	<i>Région de coexistence des phases Tétragonale-Rhomboédrale et l'indexation des plans correspondant</i>	77
III.4	<i>Nature des phases cristallographiques à différentes température de frittage 1180 °C</i>	77
III.5	<i>Pourcentages et quantité moyenne des phases quadratiques et rhomboédriques</i>	88
IV.1	<i>La température de Curie pour les compositions de la zone FMP</i>	102
IV.2	<i>La constante diélectrique pour les compositions de la zone FMP.</i>	103
IV.3	<i>Facteur de dissipation pour les compositions de la zone FMP</i>	109
IV.4	<i>Facteur de couplage électromécanique planaire <math>K_p</math> pour les compositions de la zone FMP</i>	119
IV.5	<i>Coefficient piézoélectrique de charge <math>d_{31}</math> pour les compositions de la zone FMP</i>	122
IV.6	<i>Coefficient piézoélectrique de tension <math>g_{31}</math> pour les compositions de la zone FMP</i>	125
IV.7	<i>Module de Young <math>E</math> pour les compositions de la zone FMP</i>	128

## **Introduction générale**

Les céramiques piézoélectriques de zirconate-titanate de Plomb (PZT) de formule générale  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  sont utilisées dans de très nombreuses applications comme générateurs d'impulsion, transducteurs ultrasonores, capteurs, actionneurs, moteurs piézoélectriques et dans divers domaines tel que la médecine, l'aéronautique, l'électronique, l'électrotechnique, ...etc. L'étendue de ces domaines d'applications est due à leurs propriétés diélectriques et piézoélectriques.

De nombreux travaux effectués ces dernières années sur les céramiques piézoélectriques PZT attestent de l'importance de ces matériaux au voisinage de la frontière morphotropique de phase (FMP) [1], où coexistent les deux phases et exhibent les valeurs les plus élevées de la constante diélectrique et du facteur de couplage. Cette frontière sépare les deux phases ferroélectriques, l'une tétragonale et l'autre rhomboédrique [2]. Des études ont montré que les dopants conduisent au déplacement de cette frontière [3]. En fait un changement quelconque par dopage au moyen d'oxydes métalliques ou par substitution des éléments, déplace la frontière morphotropique vers la droite ou vers la gauche. Cependant la zone de coexistence des deux phases ferroélectriques est sensible aux additifs. Bien qu'il y ait de nombreux travaux sur la localisation de la frontière morphotropique de phase, il existe des controverses considérables au sujet de la nature et la composition exacte de cette frontière.

L'objectif de cette étude est de synthétiser une nouvelle céramique piézoélectrique : en déterminant la zone de coexistence des deux phases ferroélectriques par deux méthodes : l'analyse par diffraction des rayons X (méthode d'addition géométrique) et la mesure des propriétés diélectriques et piézoélectriques.

L'ensemble de ce travail se compose de quatre chapitres :

Le chapitre I nous donnera quelques généralités sur les céramiques piézoélectriques et leurs propriétés structurales et physiques, particulièrement les céramiques piézoélectriques de type PZT.

Le deuxième chapitre est un exposé des étapes de préparation des échantillons en céramiques PLZT-PMI par voie solide, ainsi une présentation des méthodes de caractérisations morphologiques : microscope à balayage (MEB), analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie infra rouge (IR), analyse granulométrique laser et les différentes techniques expérimentales pour les caractérisations physiques.

Le troisième chapitre s'intéressera à l'étude de la frontière morphotropique de phase dans le système  $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y[\text{Zr}_x\text{Ti}_z(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}\text{O}_3$ , tel que  $y = 0$  et 5%,  $46 \leq x \leq 55$  et  $40 \leq z \leq 49$ . Dans ce chapitre, nous décrivons d'abord la frontière morphotropique de phase (FMP) dans les solutions solides PZT ensuite nous essayerons de déterminer la région de coexistence des deux phases tétragonale et rhomboédrique par la méthode d'addition géométrique. L'intérêt récemment suscité par ce type de matériaux nous a conduits à envisager l'étude des propriétés physiques de ces matériaux telles que la densité, la porosité et les paramètres de maille.

Nous allons étudier dans le quatrième chapitre les propriétés piézoélectriques, diélectriques ainsi que les propriétés mécaniques. Ce chapitre traite également les différents facteurs électriques en fonction de la composition, le pourcentage du dopant, la température, la température de frittage et la fréquence.

En fin la conclusion résume l'essentiel de notre travail et présente les résultats optimaux des échantillons PLZT-PMI.

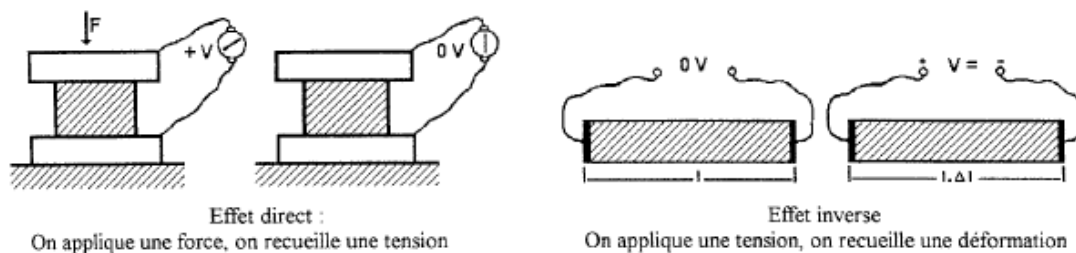
## **Références bibliographiques**

- [1] C. A. Randall, N. Kim, J. P. Kucera, W. Cao, T. R. ShROUT, J. Am. Ceram. Soc. 81[3] (1998)677.
- [2] L.B.Kong, J.Ma, H. T. Huang, W.Zhu et O. K. Tan. Lead zirconate titanate ceramics derived from oxide mixture treated by high-energy ball milling process, Elsevier Science.50(2001)129-133.
- [3] X. P. Jiang, J. W. Fang, H. R. Zeng, B. J. Chu, G. R. Li, D. R. Chen, Q. R. Yin, Elsevier, Materials Letters 44(2000)219-222.

## CHAPITRE I GENERALITES ET DEFINITIONS.

### I.1.La piézoélectricité

La piézoélectricité est l'aptitude de certains matériaux cristallins à produire une charge électrique proportionnelle à la contrainte mécanique qui les déforme (effet piézoélectrique direct). L'étude théorique et expérimentale de ce phénomène fut entreprise par les frères Piérres et Jacques Curie en 1880 [1]. L'effet piézoélectrique est réversible c'est à dire l'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique (l'effet piézoélectrique inverse)[2]. Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur des corps isolants, ils sont schématisés sur la Figure I.1.



**Figure I.1 : Représentation de l'effet direct et inverse de la piézoélectricité**

#### I.1.1. La piézoélectricité et la symétrie

L'effet piézoélectrique dans un cristal résulte essentiellement de l'existence de dipôles électriques internes. Ces dipôles sont créés par la séparation, à l'échelle de la maille, du centre de gravité des charges positives de celui des charges négatives sous l'effet d'une contrainte externe

La piézoélectricité ne peut se manifester, ni pour des composés conducteurs, ni pour des composés à haute symétrie car l'absence du centre de symétrie dans la maille était nécessaire à l'apparition de la piézoélectricité

Sur les 32 classes cristallines, 21 sont dépourvues de centre de symétrie. Parmi celle-ci 20 sont piézoélectriques (Figure I.2)[3].

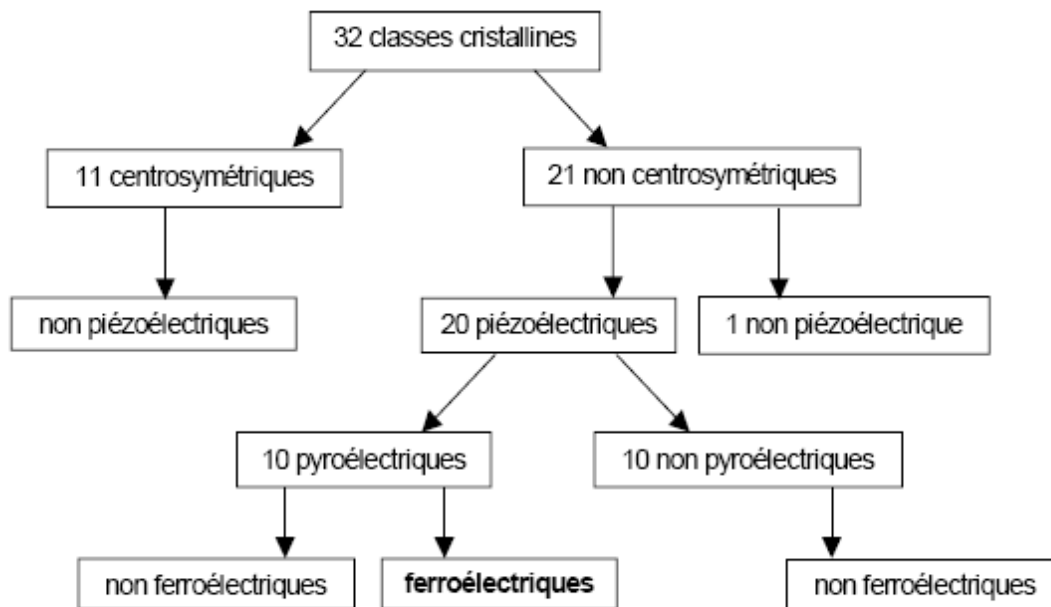


Figure I.2 Organigramme des classes cristallines

### I.1.2. La polarisation électrique

Sous l'action d'un champ électrique extérieur les charges électriques dans les atomes d'un cristal subissent un déplacement. Ainsi l'apparition d'un moment électrique peut être provoquée par le phénomène de polarisation électronique. Dans les cristaux ioniques, un déplacement dans des sens opposés des ions de charges contraires provoque une polarisation ionique. Les solides peuvent aussi avoir une polarisation d'orientation qui consiste en une rasion, le long du champ, des moments dipolaires électriques qui existent dans des molécules polaires [4, 5,6].

### I.1.3. Dispositifs piézoélectriques

Les dispositifs piézoélectriques permettent de convertir une grandeur physique (par exemple un courant électrique) en une autre grandeur physique de nature différente (par exemple un onde sonore)[7] ce sont des transducteurs (ou des traducteurs). La figure I.3 en donne deux exemples bien connus.

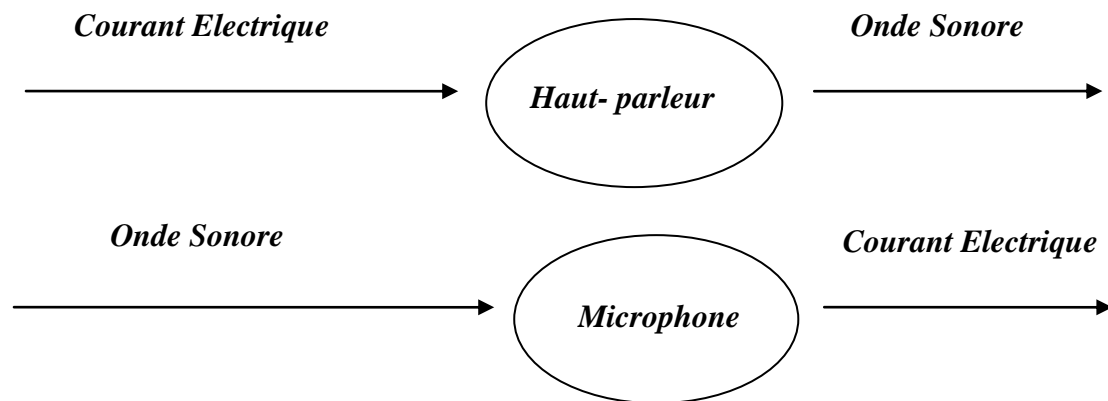


Figure I.3 : Les deux effets piézoélectriques, direct et inverse.

### I.1.4. Classification des matériaux piézoélectriques

On distingue deux groupes des matériaux piézoélectriques :

- a- les matériaux naturellement piézoélectriques (quartz, tourmaline...etc )
- b- les matériaux dit ferroélectriques et qui présentent un phénomène piézoélectrique après polarisation, ceci conduit en se basant sur la symétrie à :
  - Une première classe qui comprend les matériaux piézoélectriques dans leur état paraélectrique
    - Le sel de seignette ( $\text{NaKC}_2\text{O}_6, 4\text{H}_2\text{O}$ ) et ces sels isomorphes.
    - Le KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) et un certain nombre de composé de formule analogue.
  - Une seconde classe qui comprend des matériaux ayant une structure cubique ou presque, dans leur état paraélectrique. Ceci possède plusieurs directions



équivalentes de polarisation et par suite une structure en domaine assez compliqué.

Cette seconde classe comprend, les oxydes de structure pérovskite de formule  $ABO_3$

## I.2. La ferroélectricité.

Dans certaines molécules plus ou moins dissymétriques, les barycentres des charges positives et des charges négatives ne coïncident pas ; il en résulte un moment électrique dipolaire et ces molécules sont dites polaires. Sans l'action du champ électrique, les moments dipolaires sont orientés aléatoirement et la somme vectorielle est nulle.

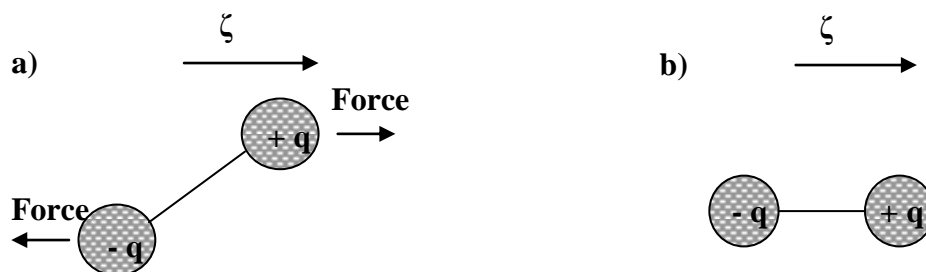
Dans certains édifices cristallins, les moments élémentaires s'ordonnent spontanément dans des directions déterminées par la structure cristalline. Il apparaît, même en l'absence d'un champ électrique, une polarisation spontanée; de tels corps sont appelés ferroélectriques. Chaque corps ferroélectrique est caractérisé par un cycle d'hystérésis (figure I.7).

### I.2.1. Polarisation diélectrique

La propriété intéressante d'un diélectrique est qu'il se polarise sous l'action d'un champ électrique

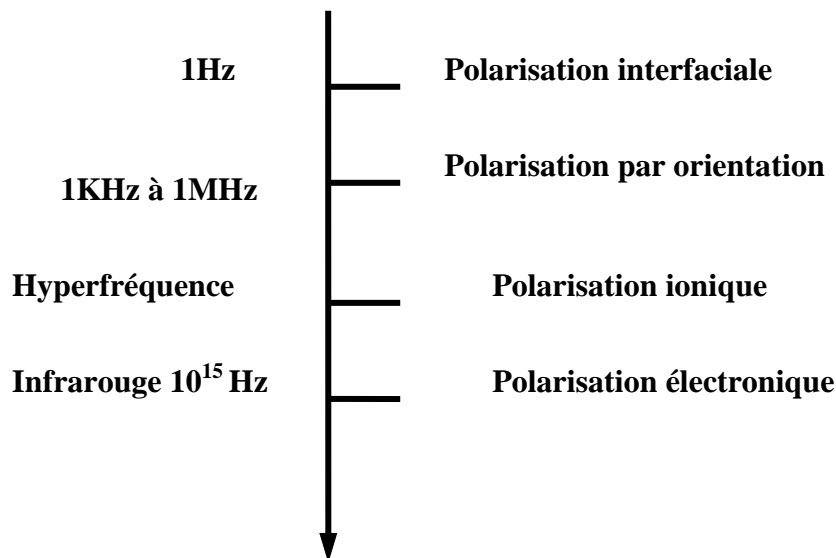
En présence d'un champ électrique  $\zeta$ , une force s'impose à un dipôle électrique et l'oriente selon le champ appliqué, comme le montre la figure I.4.

La polarisation désigne l'alignement des moments dipolaires atomiques ou moléculaires, permanents ou induits, sur un champ électrique externe appliqué [8].



**Figure I.4 :** a) Force imposée à un dipôle par un champ électrique. b) Alignement du dipôle sur le champ électrique.

Il est important de signaler que, dans un diélectrique, différents types de polarisation peuvent intervenir pour différentes fréquences [9] Figure I.5.



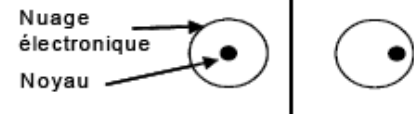
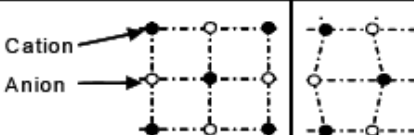
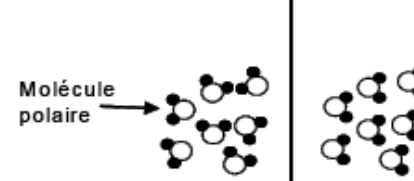
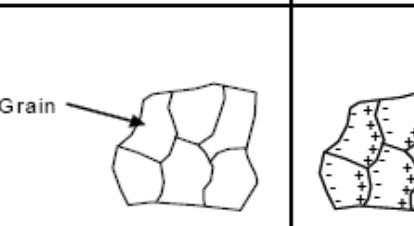
*Figure I.5 : Différents types de polarisation*

Ces types de polarisations ont pour origine différents phénomènes :

- La polarisation électronique apparaît quand le centre de masse du noyau et du nuage électronique des atomes ne sont plus les mêmes.
- La polarisation ionique apparaît quand le centre de masse des ions  $Ba^{2+}$  et  $Ti^{4+}$  ( dans le cas du  $BaTiO_3$ ) n'est plus celui des ions  $O^{2-}$ .
- La polarisation par orientation à lieu lorsque les molécules polaires d'un milieu vont chercher à aligner leur charge sous l'effet du champ électrique. C'est ce phénomène qui décrit le comportement des condensateurs électrochimiques.
- La polarisation interfaciale est liée aux mouvements libres des charges électroniques à l'intérieur des grains. Ces charges s'accumulent autour des défauts présents dans la structure comme les joints de grains. Chaque grain du matériau devient alors un dipôle où les charges s'accumulent sur ces parois opposées.

Les différents types de polarisation sont illustrés schématiquement dans le tableau I.1 [10].

**Tableau I.1 : Représentation schématique pour les différents mécanismes de polarisation.**

Durée d'établissement	Type de Polarizabilité	En l'absence de champ $E=0$	Sous champ électrique $E \rightarrow$	Description
$10^{-14}$ à $10^{-16}$ s	Electronique	Nuage électronique Noyau		Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes
$10^{-10}$ à $10^{-13}$ s	Ionique ou Atomique	Cation Anion		Déplacement relatif d'ions de charges opposées les uns par rapport aux autres créant des dipôles
$10^{-9}$ à $10^{-3}$ s	Dipolaire	Molécule polaire		Déplacement de dipôles permanents (molécules par exemple) qui s'orientent pour être parallèle au champ (rare dans le cas de matériaux cristallins)
$10^{-5}$ à $10^{+3}$ s	Charge d'espace ou Interfaciale	Grain		Déplacement de porteurs libres qui se concentrent aux défauts, lacunes, impuretés, joints de grains, surfaces, etc... créant une polarisation aux interfaces

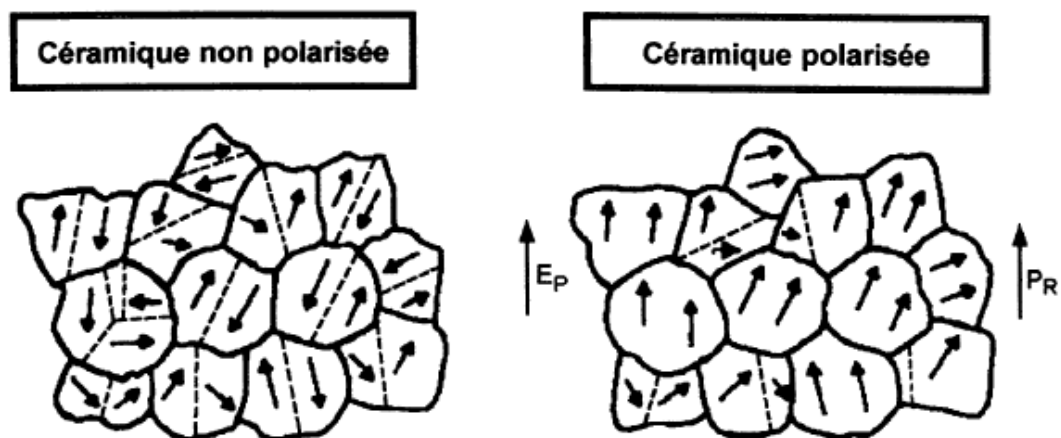
### I.2.2. Polarisation des matériaux ferroélectriques :

Le plus souvent les matériaux sont élaborés sous forme de céramiques polycristallines qui sont des ensembles de grains soudés entre eux après l'étape de frittage. Pour des raisons énergétiques chaque grains est divisés en domaines au sein desquels les dipôles sont orientés dans la même direction, deux domaines adjacents possédant des directions de polarisations différentes, et sont séparés par une frontière appelée « mur de domaine ». Comme la répartition des domaines est aléatoire, le matériau est globalement non polaire. Les axes de polarisation des domaines forment entre eux des angles bien définis. Sous sollicitation électrique ou mécanique, les murs

de domaines se déplacent et leur mouvement est responsable de certaines pertes dans les céramiques [11]. Cependant il existe des compositions (matériaux dopés) pour lesquelles les murs de domaine sont moins mobiles.

Lorsqu'on applique un champ externe, les domaines dont la direction de polarisation est voisine de celle du champ appliqué vont croître en volume au détriment des autres domaines moins favorablement orientés. Ce processus s'appelle la polarisation du matériau.

Dans les matériaux de structure tétragonale et rhomboédrique, les domaines à  $180^\circ$  basculent complètement car le réseau ne subit pas de déformation structurale [12]. Alors que, les domaines à  $71^\circ$  et  $109^\circ$  (structure rhomboédrique) et  $90^\circ$  (structure tétragonale) induisent des déformations importantes du réseau cristallin [13,14] qui se traduit par une réorientation partielle de ces domaines. La figure I.6 donne une description qualitative du processus de réorientation des domaines lors de la polarisation d'une céramique ferroélectrique.



*Figure I.6 : Réorientation des domaines par application d'un champ électrique.*

Il faut noter qu'un ferroélectrique est nécessairement un piézoélectrique (l'inverse n'est pas vrai)[15].

#### I.2.4. Le point de Curie :

La température de Curie  $T_c$  est la température à laquelle un matériau ferroélectrique subit une transition de phase vers un état où la polarisation spontanée disparaît. La transition de phase correspond à un changement dans la structure cristalline.

Au point de Curie, la permittivité diélectrique relative  $\epsilon_r$  ( $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$ ) atteint une valeur maximale [16]. Au delà de la température de Curie, le matériau ferroélectrique devient paraélectrique et  $\epsilon_r$  suit la loi de Curie :

$$\epsilon_r = C / T - T_0$$

avec

C : constante de Curie

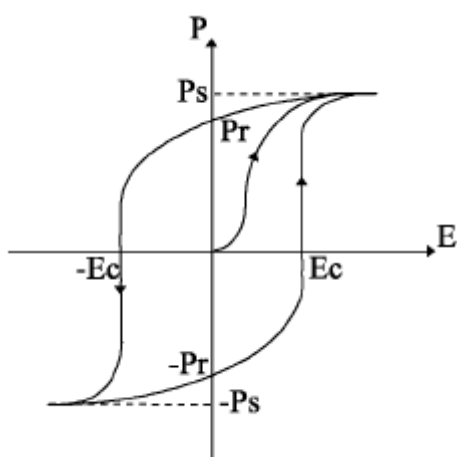
T : température absolue (K)

$T_0$  : température de Curie- Weiss (K)

#### I.2.5. Cycle d'hystérésis

Lorsqu'on soumet un matériau ferroélectrique à un champ électrique alternatif, à partir d'un état initial pour lequel la résultante des dipôles des divers domaines est nulle, la courbe d'excitation  $P = f(E)$  atteint une valeur maximale  $P_s$  ( Figure I.7 ), cette valeur correspond à la polarisation de saturation.

Lorsqu'on inverse la direction du champ extérieur et qu'on diminue son intensité jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur nulle, une polarisation rémanente  $P_r$  subsiste dans le matériau. Ceci permet de définir un champ coercitif noté ( $E_c$ ), champ électrique nécessaire pour réorienter les dipôles du matériau ferroélectrique.

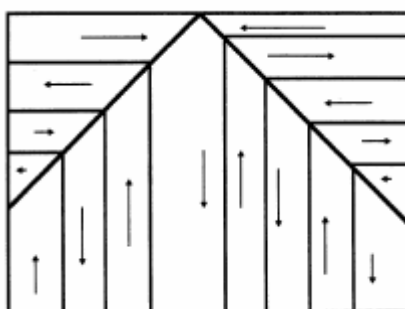


**P** : polarisation  
**P<sub>s</sub>** : polarisation spontanée  
**P<sub>r</sub>** : polarisation rémanente  
**E** : champ électrique

*Figure I.7 : Schéma représentant un cycle d'hystérésis  $P = F(E)$  d'un corps ferroélectrique*

### I.2.6. La structure en domaines d'un matériau ferroélectrique :

Un cristal ferroélectrique est généralement formé de régions homogènes appelées « domaines » séparées par des parois. Chaque domaine possède un sens de vecteurs de polarisation différent de celui du voisin. La polarisation résultante du cristal représente la somme géométrique des vecteurs de polarisations des différents domaines (Figure I.8).



*Figure I.8 : Représentation schématisée des domaines ferroélectrique*

Une paroi de domaine n'interrompt pas le réseau cristallin. Celui-ci reste continu à travers une paroi bien qu'il soit distordu au niveau du réseau. Lorsque deux types de domaines ont des directions de polarisation différentes, l'orientation des

parois entre ces deux domaines est telle que l'énergie libre soit minimale. Dans un cristal ferroélectrique l'existence des domaines est due au différent état de polarisation [18 - 19].

### I.3. La pyroélectricité

L'effet pyroélectrique a été nommé par David Broewster [17]. Un cristal pyroélectrique est un cristal où, même en l'absence du champ électrique extérieur le centre de gravité des charges positives du cristal ne coïncide pas avec celui des charges négatives.

La maille cristalline élémentaire contient donc des dipôles électriques ayant une résultante non nulle. Certains matériaux pyroélectrique peuvent être aussi piézo-électriques

### I.4. La structure pérovskite et ses caractéristiques

Le nom de cette structure est celui du minérale  $\text{CaTiO}_3$ [20]. Beaucoup d'oxydes de formule générale  $\text{ABO}_3$ , par exemple  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  adoptent cette structure, de même que des fluorures  $\text{ABF}_3$ , et des sulfures  $\text{ABS}_3$ .

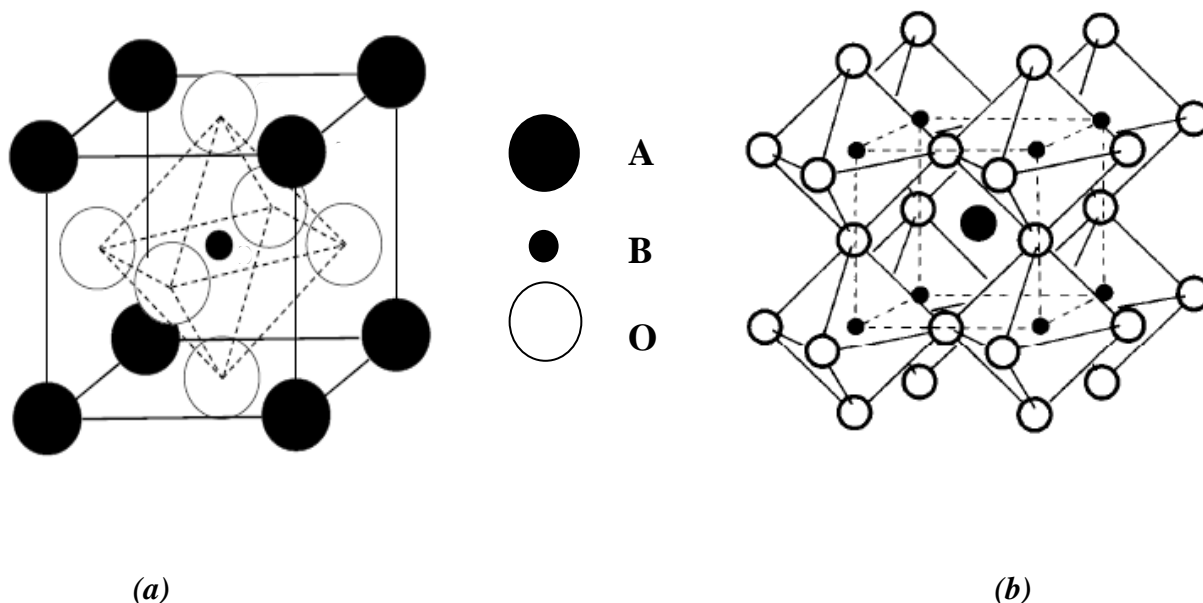
#### I.4.1. Description de la structure pérovskite

La formule générale d'une pérovskite est  $\text{ABO}_3$ , où la valence des cations A est comprise entre +1 et +3 et la valence des cations B entre +3 et +6.

Dans la forme la plus simple, l'arrangement atomique peut être représenté par une maille cubique. Dans ce cas, les sommets du cube sont occupés par le cation A de coordination 12, le centre de la maille par le cation B de coordination 6 et les oxygènes sont situés au centre des faces. Le rayon ionique de l'ion A est toujours supérieur à celui de l'ion B.

La figure I.9 (a) représente la maille pérovskite cubique où l'ion B se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygènes  $\text{BO}_6$ . Les octaèdres sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel (Figure I9 (b))[21].

La structure pérovskite est de type  $\text{ABO}_3$ . Dans la forme la plus simple, l'arrangement atomique peut être représenté par une maille cubique.



**Figure I.9 : Unité structurale de base de la pérovskite :**  
**(a) L'unité structurale est un cube.**  
**(b) Le cristal est un réseau tridimensionnel continu de groupe d'octaèdres BO<sub>6</sub>.**

#### I.4.2. Taux d'accueil

La structure pérovskite étant caractérisée par un faible taux d'accueil, donc hautes concentrations d'interstitiels sont improbables parce que les emplacements interstitiels possibles dans la cellule unité de pérovskite sont bornés par les ions positifs et négatifs. Le seul site occupé est octaédrique, au entre de la maille, par un atome B<sup>4+</sup> ou il est entouré par 6 anions d'O<sup>2-</sup>. Chacun des autres trois octaèdres est formé par 4 anions O<sup>2-</sup> et 2 cations A<sup>2+</sup> et est inoccupé.

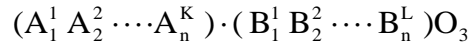
#### I.4.3. Conditions de stabilité

Pour qu'un composé de formule générale (A<sub>1</sub>A<sub>2</sub>A<sub>3</sub> . . . .A<sub>n</sub>)(B<sub>1</sub>B<sub>2</sub>B<sub>3</sub> . . . .B<sub>n</sub>)O<sub>3</sub> , dont la plus simple est ABO<sub>3</sub>, possède une structure de type pérovskite, il doit satisfaire trois type de conditions .



**I.4.3.1. Condition d'électroneutralité**

Soit le composé suivant :



Les cations A et B doivent satisfaire :  $\sum_{i=1}^K X_{A_i} n_{A_i} + \sum_{j=1}^L X_{B_j} n_{B_j} = 6$

$X_{A_i}$  : étant la fraction molaire en cation  $A_i$

$X_{B_j}$  : étant la fraction molaire en cation  $B_j$

$n_{A_i}$  : nombre de valence du cation  $A_i$

$n_{B_j}$  : nombre de valence du cation  $B_j$

**I.4.3.2. Condition stœchiométrique**

$$\sum_{i=1}^K X_{A_i} = 1, 0 \leq X_{A_i} \leq 1 \quad ; \quad \sum_{j=1}^L X_{B_j} = 1, 0 \leq X_{B_j} \leq 1$$

**I.4.3.3. Condition géométrique [22]**

*GOLDSCHMIT* définit un facteur de tolérance  $t$ :

$$t = (\overline{R_{A_i}} + R_O) / (\overline{R_{B_j}} + R_O) \cdot 2^{1/2}$$

où :

$$\overline{R_{A_i}} = \sum_{i=1}^K X_{A_i} \cdot R_{A_i} : \text{Moyenne des rayons des atomes } A_i$$

$$\overline{R_{B_j}} = \sum_{j=1}^L X_{B_j} \cdot R_{B_j} : \text{Moyenne des rayons des atomes } B_j$$

D'après POIX,  $t$  varie entre 0.8 et 1.05 pour la structure pérovskite.

- Si  $t = 1$ , tous les ions sont en contact, l'empilement est parfait.
- Si  $t < 1$ , l'ion A dispose d'un espace plus grand pour se mouvoir.

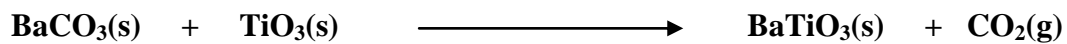
- Si  $t > 1$ , l'ion B peut se déplacer dans la maille.

## I.5. La classification des céramiques piézoélectriques.

### I.5.1. Titanate de Baryum $\text{BaTiO}_3$

Le Titanate de Baryum est le plus étudié des composés ferroélectriques.  $\text{BaTiO}_3$  est un composé chimiquement et mécaniquement très stable qui possède des propriétés ferroélectriques dans un domaine de températures incluant la température ambiante [23].

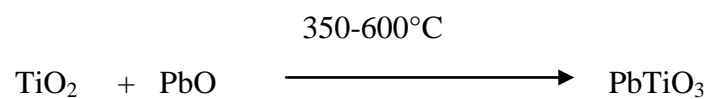
$\text{BaTiO}_3$  fait partie de la famille des pérovskites  $\text{ABO}_3$  [24], il possède des propriétés piézoélectriques. Il est largement utilisé dans les condensateurs à cause de son constant diélectrique élevé (supérieur à 1000). Sa température de Curie est de  $393^\circ\text{C}$  [25], il est préparé par chauffage à haute température.



Sa classe de symétrie à température ambiante est de  $4\text{mm}$  [26].

### I.5.2. Titanate de Plomb $\text{PbTiO}_3$

Le titanate de Plomb est obtenu selon la réaction :

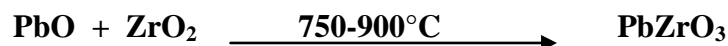


La réaction est accompagnée d'un faible dégagement de la chaleur.  $\text{PbTiO}_3$  possède une température de Curie située à  $490^\circ\text{C}$  [27,28], il est ferroélectrique comme le  $\text{BaTiO}_3$ . Au-dessus de la température de Curie il est paraélectrique et de symétrie cubique avec le paramètre de maille :  $a = 3.96 \text{ \AA}$  à  $T = 535^\circ\text{C}$ , alors qu'il est ferroélectrique à une température inférieure à la température de Curie et possède une symétrie quadratique et les paramètres de maille sont:

$$a = 3.894 \text{ \AA}, c = 4.14 \text{ \AA} \text{ et } c/a = 1.132$$

### I.5.3. Zirconate de Plomb $\text{PbZrO}_3$

Le Zirconate de Plomb est obtenu selon la réaction :



Le Zirconate de Plomb subit une transformation allotropique à  $230^\circ\text{C}$  qui sépare le domaine de stabilité de la variété antiferroélectrique et la variété ferroélectrique, donc cette température est définie comme la température de Curie.

La variété antiferroélectrique est orthorhombique alors que la variété paraélectrique est cubique [29,30].

Les paramètres de maille de la variété orthorhombique sont :

$$a = 5.87 \text{ \AA}, b = 11.74 \text{ \AA}, c = 8.10 \text{ \AA}$$

### I.5.4. Zirconate – Titanate de Plomb PZT

Les Zircono-Titanates de Plomb (**PZT**) sont préparés à partir d'un mélange binaire de  $\text{PbTiO}_3$  (ferroélectrique) et de  $\text{PbZrO}_3$  (antiferroélectrique)[31]. Il faut savoir que ce mélange est miscible en toutes proportions. Les caractéristiques piézoélectriques et diélectriques des solutions solides  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  sont nettement supérieures à celles des composés initiaux. Les propriétés de ces PZT sont optimales au voisinage de la composition  $\text{Zr/Ti} = 0.48-0.52$  qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques [32].

#### I.5.4.1. Diagramme de phase du système binaire $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$

La structure pérovskite cubique, décrite au paragraphe I.4.1, ne se rencontre qu'au-dessus de la température de Curie. En dessous de  $T_C$ , on observe des distorsions de la maille cubique suivant l'axe (z) (système tétragonale) et les axes x, y, z (système rhomboédrique). Ces distorsions sont schématisées sur la figure I.10.

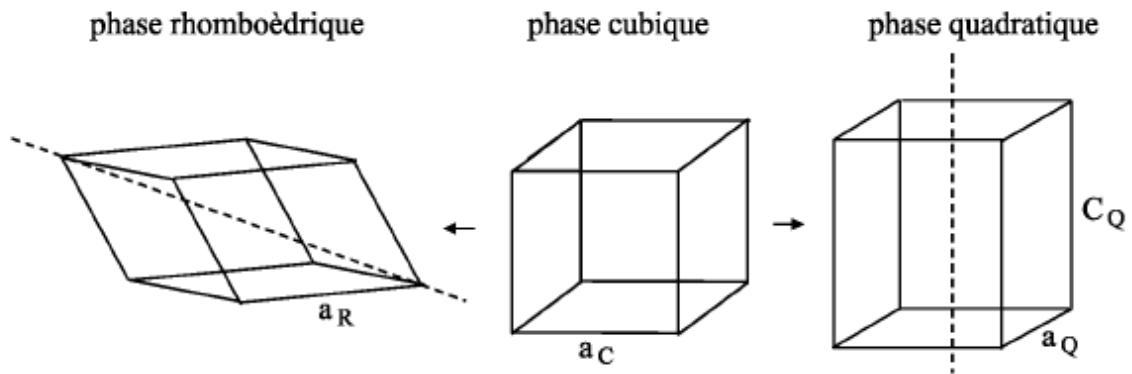


Figure I.10 : Déformations possibles de la structure PZT

La figure I.11 montre le diagramme de phase du système binaire  $\text{PbTiO}_3$ -  $\text{PbZrO}_3$  en fonction du pourcentage en mole de  $\text{PbTiO}_3$  et de la température proposé par Jaffe [33].

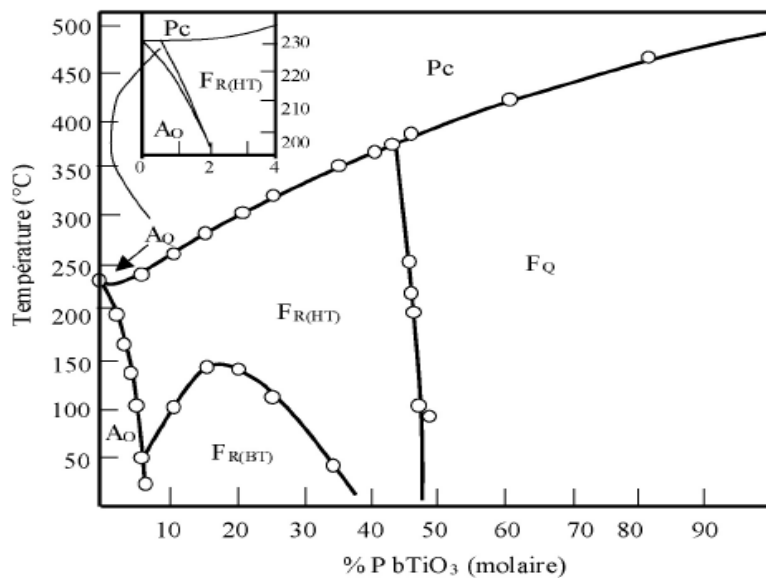


Figure I.11: Diagramme de phase du mélange  $\text{PbTiO}_3$ -  $\text{PbZrO}_3$

Nature des phases:  $P_C$  Paraélectrique cubique,  $F_Q$ : Ferroélectrique quadratique,

$F_{R(HT)}$  : Ferroélectrique rhomboédrique ( haute température),  $F_{R(BT)}$  :

Ferroélectrique rhomboédrique (basse température),  $A_0$  Antiferroélectrique

orthorhombique,  $A_Q$  Antiferroélectrique quadratique.

La maille pérovskite du PZT peut être sous trois formes différentes suivant la température et le rapport Zr/Ti :

- cubique lorsque la température est supérieure à la température de Curie ( $T_C$ ), ce qui correspond à la phase paraélectrique.
- quadratique lorsque la température est en dessous de  $T_C$  et  $x < 0.45$  (dominance du titane).
- rhomboédrique lorsque la température est en dessous de  $T_C$  et  $x > 0.5$  (dominance du zirconium).

On notera que lorsque  $x$  est compris entre 0.45 et 0.5 environ, la phase obtenue est un mélange de deux phases quadratique et rhomboédrique. Cette phase est nommée morphotrope. Elle est importante car c'est dans cette zone que la PZT présente ses meilleures propriétés ferroélectriques et piézoélectriques [34].

## I.6. Propriétés générales des PZT

Les céramiques sont des matériaux inorganiques, non métalliques obtenus suite à la mise en forme d'une poudre et un traitement thermique à haute température. Elles sont très dures et très rigides (supportent bien des tensions très élevées), elles résistent à la chaleur, à l'usure, aux agents chimiques et à la corrosion. Leur principale inconvenience est la fragilité (se casse facilement sous une sollicitation).

Les propriétés générales des céramiques découlent des propriétés de leurs liaisons chimiques, de leur état (cristallin ou amorphe) et de leur microstructure.

### I.6.1. Liaisons chimiques

Les éléments qui entrent dans la composition des céramiques sont liés entre eux par des liaisons fortes, covalentes ou ioniques, et forment des composés hétéropolaires (anion et cation). Les propriétés générales qui découlent de ces liaisons sont :

- Mauvaise conductivité de l'électricité et de la chaleur par les céramiques. Donc on les utilise comme diélectriques et comme isolants thermiques.
- Les céramiques ont des températures de fusion très élevée due à la forte stabilité des liaisons ioniques et covalentes. Donc on les utilise largement comme matériaux réfractaires.

### I.6.2. Microstructure

La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joints de grains) comme il est illustré sur la figure I.12.

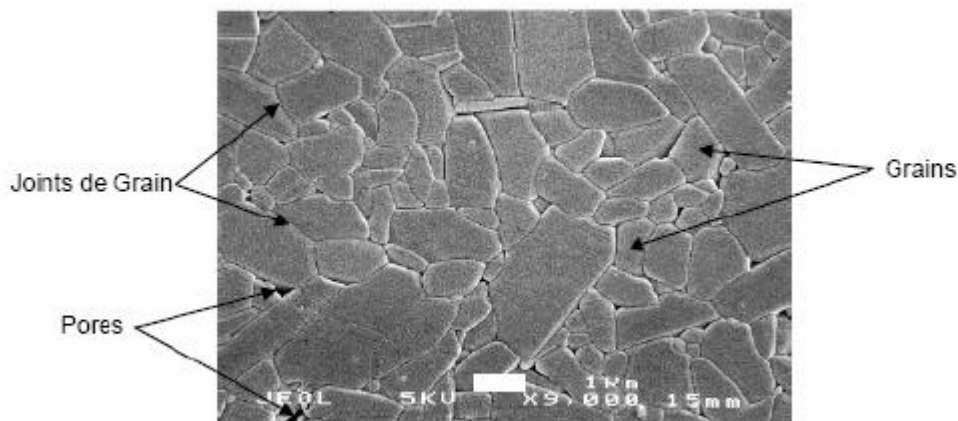


Figure I.12 : Microstructure typique d'une surface céramique.

### I.6.3. Les paramètres de la maille pérovskite de PZT.

A température ambiante la frontière morphotrope de phase (FMP) se situe au voisinage du rapport  $Zr/Ti = 52/48$ , La FMP correspond à un mélange biphasique quadratique/rhomboédrique pour des taux de zirconium compris entre 45 et 55 %, ce pourcentage dépend du procédé d'élaboration de céramique. La figure I.13 montre que les paramètres change brutalement pour les compositions proches de la FMP [35].

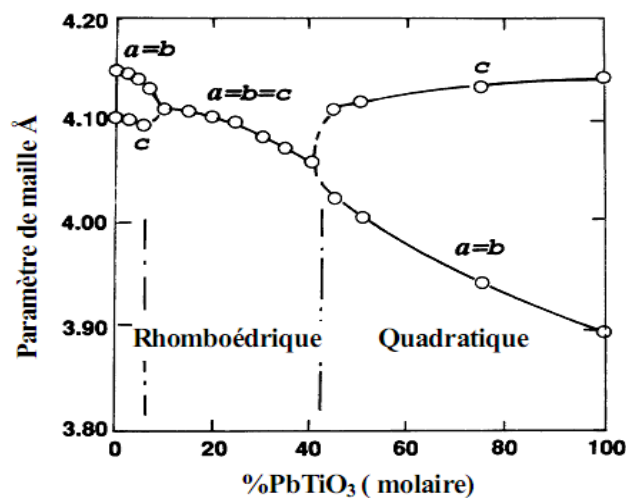
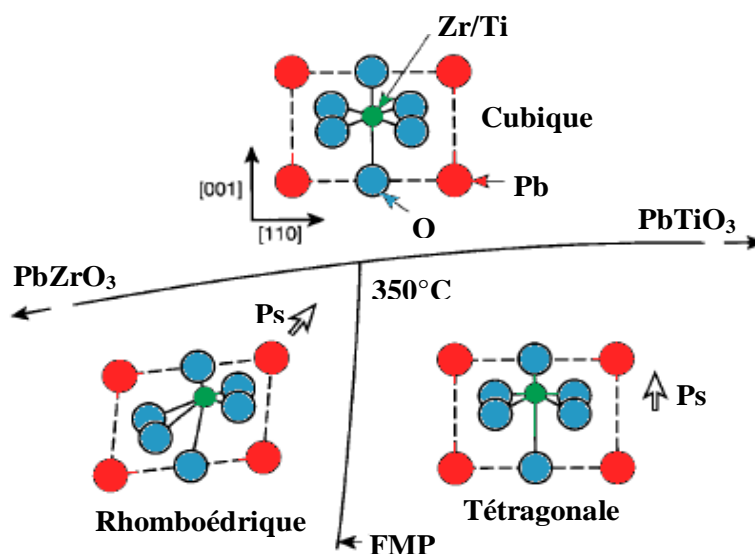


Figure I.13 : Evolution des paramètres de la maille en fonction du rapport  $Zr/Ti$ [35]

#### I.6.4. Les directions et les domaines ferroélectriques dans les PZT :

Les distorsions de la maille cubique en dessous de la température de Curie donnent principalement naissance à deux phases ferroélectriques (Figure I.14) dont le domaine d'existence dépend du rapport Zr/Ti. Le déplacement relatif des positions d'équilibre des ions du réseau provoqué par ces déformations conduit à une séparation des centres des charges positives et négatives qui induit la formation du dipôle permanent, suivant les différentes phases de la maille, la direction de la polarisation n'est pas la même.



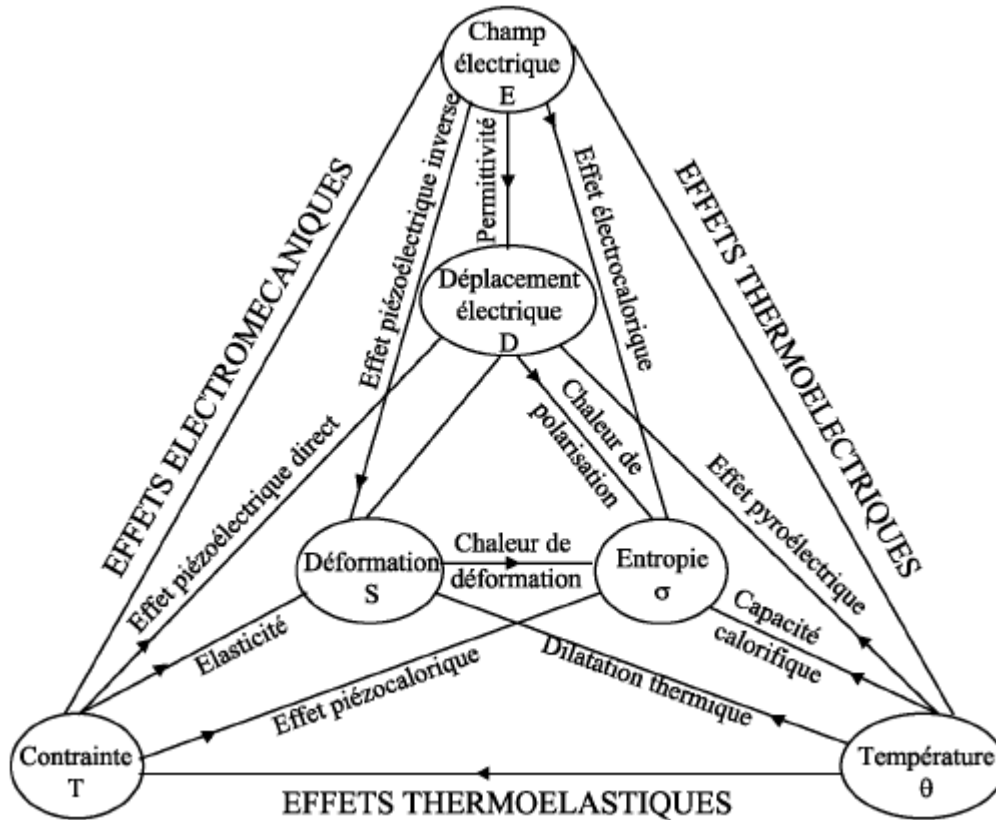
*Figure I.14 : Structure et direction de polarisation en fonction de la température [35]*

Dans la phase tétraogonale, la polarisation spontanée  $P_s$  se développe suivant un axe parallèle à  $(C_q)$  et joignant les milieux des faces opposées de la maille cubique. Comme les six directions  $(100)$  suivant les trois axes de la maille cubique sont équivalentes,  $P_s$  peut se développer de manière équiprobable le long de ces six directions quand la température est inférieure à  $T_c$ .

Dans la phase rhomboédrique,  $P_s$  se développe suivant les diagonales joignant deux sommets opposés (direction  $(111)$ ) de la maille cubique. Il existe donc huit directions possibles de la polarisation spontanée.

### I.7. Equations et coefficients piézoélectriques.

Les propriétés des matériaux piézoélectriques changent sous l'influence de la température, de la contrainte et du champ électrique. Les variations se traduisent par des effets mécaniques, électriques ou thermiques. Les différentes relations thermodynamiques réversibles qui existent entre les propriétés électriques, thermiques et mécaniques d'un cristal sont représentées par le diagramme de la figure I.15.



**Figure I.15 : Relations entre les propriétés thermiques, électriques et mécaniques d'un cristal.**

Le phénomène piézoélectrique se manifeste par la conversion de l'énergie électrique en énergie mécanique et réciproquement. On distingue trois types de coefficients :

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



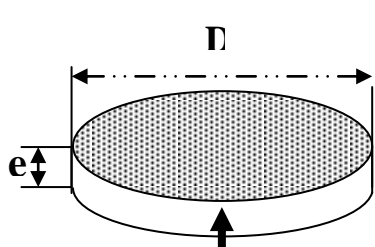
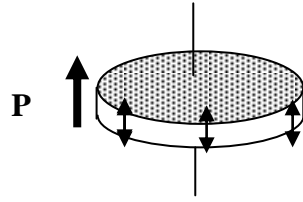
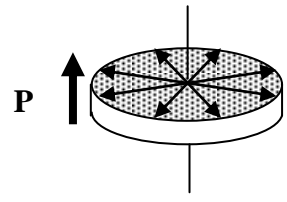
**\*Coefficients de couplage**

Le coefficient de couplage est une caractéristique importante d'une céramique, il renseigne sur son aptitude à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique.

Il est défini par : 
$$k^2 = \frac{\text{energie transformée}}{\text{energie apportée}}$$

Ce coefficient varie suivant la forme de l'échantillon et le mode de vibration provoqué. Les différentes expressions du facteur de couplage sont regroupées dans le tableau I

*Tableau I.2. Facteurs de couplages pour les modes de vibration.*

Forme de l'échantillon (disque)	Epaisseur	Planaire
		
	$K^t = \frac{e_{33}}{\sqrt{c_{33}^D \epsilon_{33}^S}}$	$K_p = k_{31} \sqrt{\frac{2}{1 + \frac{S_{12}}{S_{11}}}}$

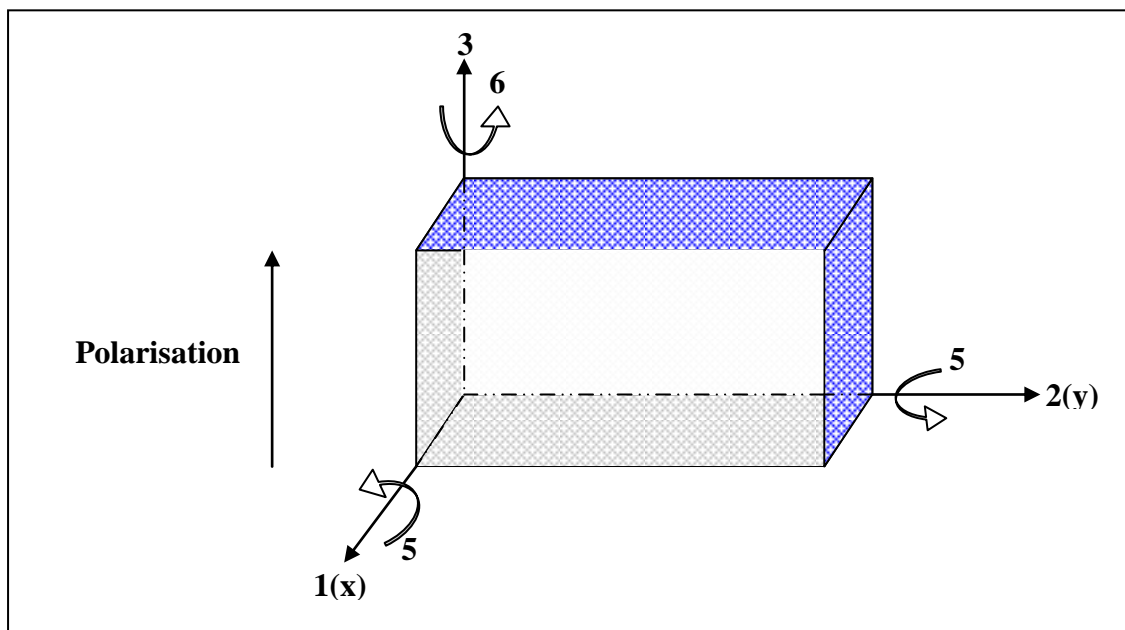
**\*Coefficient de charge piézoélectrique (d<sub>ij</sub>)**

C'est une constante qui traduit la proportionnalité entre la charge produite par une force ou la déformation produite par un potentiel donné.

**\* Coefficient de tension g<sub>ij</sub>**

UNE Constante traduit la proportionnalité entre la contrainte et le champ produit par une densité de charge donnée.

Les deux indices des coefficients piézoélectriques (i,j) désignent respectivement la direction de l'axe de polarisation et celui de la déformation de l'échantillon (Figure I.16)



*Figure I.16 : Numérotation des directions en notation tensorielle condensée.*

### **I.8. Effet de dopage sur les propriétés piézoélectriques.**

Les céramiques de type PZT sont rarement utilisées pour des applications techniques dans leur formulation simple. Elle est généralement modifiée par l'ajout d'un ou plusieurs cations étrangers qui vont se substituer au  $Pb^{2+}$  en site A de la pérovskite ou au couple ( $Zr^{+4}/Ti^{4+}$ ) en site B. Le rayon ionique du dopant doit être voisin de celui de l'ion auquel il se substitue.

Les dopants sont classés en trois catégories selon leur valence et celle de l'ion substitué [32-36].

\*Les dopants de valence égale à celle de l'ion substitué (dopants isovalents).

\*Les dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué (dopants accepteurs).

\*Les dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué (dopants donneurs).

Le tableau I.3 résume les propriétés au voisinage de la zone morphotropique de phase (FMP) [36] du matériau obtenue avec chaque type de substitution.

Enfin il est possible de doper **une** céramique avec plusieurs substituant donneurs et ou accepteurs. L'influence globale du dopage sur les propriétés du matériau dépend alors de la concentration et de la valence de chaque substituant.

**Tableau I.3 : Additifs typiques à PZT et leurs effets principaux sur les propriétés piézoélectriques. (Des rayons ioniques, en nanomètre, sont indiqués entre parenthèses)**

Additifs	Effets Principaux
<u>Additifs isovalents</u> Ba <sup>2+</sup> (0.134), Sr <sup>2+</sup> (0.112) pour Pb <sup>2+</sup> (0.132) Sn <sup>4+</sup> (0.071) pour Zr <sup>4+</sup> (0.068) ou Ti <sup>4+</sup> (0.079)	- Diminution du point de Curie.  - Augmentation forte du constant diélectrique.
<u>Dopants donneurs (doux)</u> Sb <sup>3+</sup> (0.090), La <sup>3+</sup> (0.122), Nd <sup>3+</sup> (0.115), Bi <sup>3+</sup> (0.114) ou Th <sup>4+</sup> (0.110) pour Pb <sup>2+</sup> (0.132). Nd <sup>5+</sup> (0.069), Ta <sup>5+</sup> (0.068), Sb <sup>5+</sup> (0.063) ou W <sup>6+</sup> (0.065) pour Zr <sup>4+</sup> (0.068) ou Ti <sup>4+</sup> (0.079).	- Augmentation forte du constant diélectrique. - Augmentation du K <sub>p</sub> . -Diminution du Q <sub>m</sub> . - Augmentation de la résistivité.
<u>Dopants accepteurs (durs)</u> K <sup>+</sup> (0.133) ou Na <sup>+</sup> (0.094) pour Pb <sup>2+</sup> (0.132) Fe <sup>3+</sup> (0.067), Al <sup>3+</sup> (0.057), Sc <sup>3+</sup> (0.083), In <sup>3+</sup> (0.092) ou Cr <sup>3+</sup> (0.064) pour Ti <sup>4+</sup> (0.068) ou Zr <sup>4+</sup> (0.079).	-Diminution du constant diélectrique. -Diminution de perte diélectrique (tangδ). -Diminution du K <sub>p</sub> . -Augmentation forte du Q <sub>m</sub> .

## Références bibliographiques

- [1] CURIE. P, CURIE. J, Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémicédro à faces inclinées.C.R. Acad.Sci. Paris,1880 ,Tome 91, p 294 .
- [2] B.Guiffard, Elaboration et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type PZT fluoré, Thèse de doctorat. Université de Lyon,(1999).
- [3] G.H. HAERTLING, Ferroelectric ceramics : History and technology, J.Am.Ceram. Soc.vol82, No.4, pp.797-818(1999).
- [4] C. Poutra et J.C. Toledan, Centre national d'études des télécommunications. Bagnaux,(1976).
- [5] R- Fournie. Technique de l'ingénieur D213-1(1982).
- [6] S. Zahi, Thèse de magister, Université de Biskra (2002).
- [7] R. Makhloufi, Thèse de magister, Université de Biskra(2000).
- [8] William D. Callister, Science et Génie des matériaux, 565, 568, 5<sup>e</sup>édition, Dunod, Canada , (2001).
- [9] A. KZYREV, A. IVANOV, V. KEIS, et al, Ferroelectric films: nonlinear properties and applications in microwave devices- IEEE- session WEIF 54, pp 985-988,(1998).
- [10] C. Huber,Synthese et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences, Thèse, Université Bordeaux I,(2003).
- [11] Lambeck,P.V et Jonker, G.M. Ferroelectric domain stabilization in BaTiO<sub>3</sub> by bulk ordering of defects. Ferroelectrics,1978,Vol.22,pp.729-731.
- [12] G. Arlt, The influence of microstructure on the properties of ferroelectric ceramics, Ferroelectrics, 104, 217-27(1990).
- [13] A.E. Glazounov, H. kunge, J.T. Reszat, and M.J. Hoffmann, Contribution from ferroelectric domain switching detected using X-ray diffraction to R- Curves in lead zirconate ceramics. J. Am. Ceram.Soc,84-(12)2921-29(2000).
- [14] T.Ogawa,Domain structure of ferroelectric ceramics. Ceramic international,(2000).
- [15] R. Fournie, Technique de L'ingénieur D 213-1(1982).

- [16] S. B. Krupanidhi, N. Maffei, M. Sayer, El-Assal, K. R. F, Planar magnetron sputtering and Characterisation of Ferroelectric Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Films. *J. App. Phys.*, I(1983), Vol.54, N°11, P.6601-6609.
- [17] D. Brewster, Observations on the pyro-electricity of minerals, *Edinburgh, J.Sci.* 1, 208-215(1824).
- [18] J. Fousek, V. Janovek, *J. Appl. Phys.*, Vol 40:1, p135,(1969).
- [19] Y. Luspín, Y. J. L et al., *J. Phys. C*, Vol 13, p3761,(1980).
- [20] H. Ouchi, *J. Am. Ceram. Soc*, Vol.51,N°3,(1968).
- [21] Y.XU, *Ferroelectric materials and their applications*; pp101-210, North Houlland(1991).
- [22] L. M. LEVINSON, M. DEKKER, *Recent advances in piézolectric ceramics*, p45-145(1988) .
- [23] V. Jaffe, W . R. Cook, H. Jaffe, *Piezoelectric ceramics* (London and New York)(1971)
- [24] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, édition Dunold(1983) .
- [25] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Physique des solides*, paris(2002).
- [26] R. Lévy et J. M. Jonathan, *L'optique non linéaire et ses matériaux*, France (2000).
- [27] H. Terauch and S. Lida, *J. phys. Society-Japan*. Vol 53n°5, (1984),1558.
- [28] Y. Ichi and M. Takashinge, *J . Phys. Society. Japan* 52 n°4,(1983),1127.
- [29] F. Micheron, *Technique de l'ingénieur E 1890*,(1982).
- [30] G. Tammann and H. Kalsing, *Z. Anorg. Allgen. Chem.* 10[2],(1985),68
- [31] A. Ballato, *Piezoelectricity : old effect, New thrusts*, *IEEE trans. Ultrason. Ferroelectric, Freq. Control* 42(5)(1995).
- [32] B. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*. London, Academic press, p317,(1971).
- [33] R.B. Heslop, K. Jones, *Inorganic chemistry* Amsterdam-Oxford-New York,(1976).
- [34] MITSUI, T.Lanbolt-Bornstein : *Numerical data and functional relationships in science and technology*. Berlin: Spinger Verlag, 1969. Vol.3, ferro and antiferroélectric substances, p.308.

- [35] Eric Boucher. Elaboration et caractérisation des céramique PZT Bi-Substituée et Modilisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique. Thèse doctorat. 13 Décembre 2002.
- [36] Berlincour, D. Piezoeletric ceramic compositional developement. *J. Acoust. Soc. Am.*, 1992, Vol.91, n°5, p 3034-3040.

---

---

## CHAPITRE II THECHNIQUES EXPERIMENTALES

### II.1. Introduction

Le terme céramique ne recouvre pas un type de composition chimique, mais un matériau généralement polycristallin et très bien densifié obtenu suivant un mode de mise en œuvre particulier. Dans le cas des céramiques techniques notamment pour l'électronique, la maîtrise de l'élaboration permet d'obtenir des propriétés performantes et utiles pour des applications très diverses.

L'intérêt porté aux propriétés des matériaux ayant les caractéristiques ferroélectriques tels que les solutions solides de type 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 plusieurs méthodes de synthèse telles que :

- Méthode céramique.
- Synthèse micro-ondes.
- Méthode sol-gel.
- Méthode de précurseur.
- Méthode hydrothermale.
- Méthode électrochimique.

La méthode céramique est la plus utilisée au laboratoire et à l'industrie à cause de sa simplicité et son faible coût de revient.

## II.2. La méthode céramique :

Cette méthode de synthèse est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire [1]. Il consiste à faire réagir à haute température un mélange d'oxydes des espèces à introduire.

La méthode céramique est caractérisée par le fait que les solides ne sont pas portés à leurs températures 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. La méthode céramique présente quelques inconvénients [2-3]:

- Elle met en jeu des hautes températures qui nécessitent des 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 temps de maintien).
- L'hétérogénéité de composition du produit final obtenu.

Afin d'éviter ces inconvénients, il est 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 maximum et réduire la distance de diffusion des réactifs.

## II.3. Mode de préparation des échantillons.

Dans notre étude les céramiques de type PZT ont été synthétisées à partir d'un mélange d'oxydes. Les composés de départ sont des produits commerciaux : PbO (jaune),  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $La_2O_3$ ,  $MoO_3$ , et  $In_2O_3$ . Le tableau II.1 ci-dessous résume les caractéristiques des produits de départ. Ces composés sont des produits purs «pour analyse» pour lesquels le taux d'impuretés résiduelles n'affecte pas les propriétés physiques de façon remarquable.

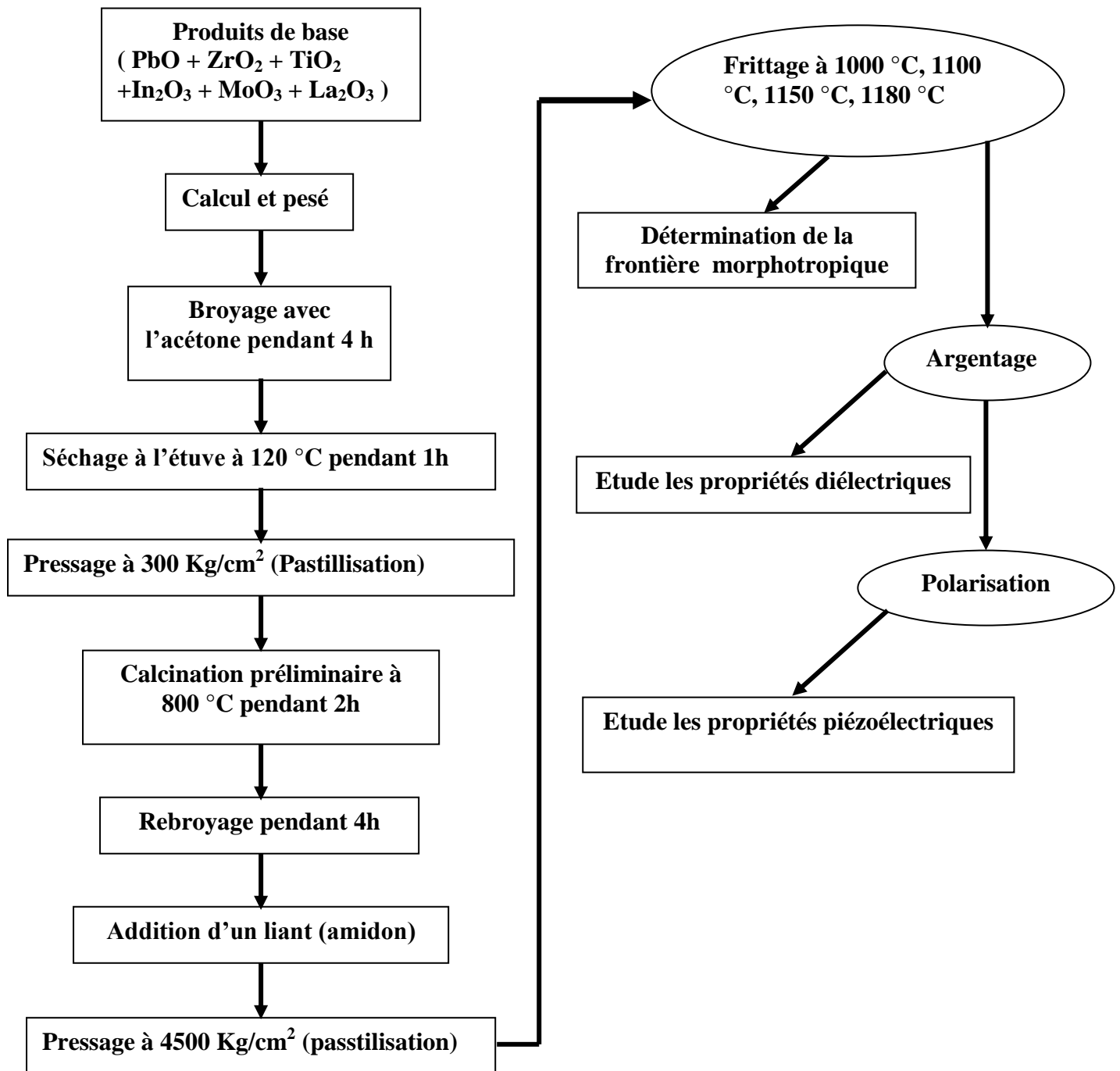


**Tableau II.1 : Caractéristiques des produits de départ**

Oxydes		Pureté (%)	Fournisseur
La matrice de base	PbO	99	Accros
	ZrO <sub>2</sub>	99	Alfa Aesor
	TiO <sub>2</sub>	99	Ridel-de haen
Les dopants	MoO <sub>3</sub>	99	Biochem
	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99	Biochem
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.9	Alfa Aesor

Les mesures des propriétés diélectriques et piézoélectriques des matériaux céramiques de type PZT demandent une préparation spéciale qui permet d'obtenir des échantillons denses, homogènes, dépourvus de cassures et présentant des faces bien lisses.

Les différentes étapes de synthèse sont représentées sur un organigramme (FigureII.1)

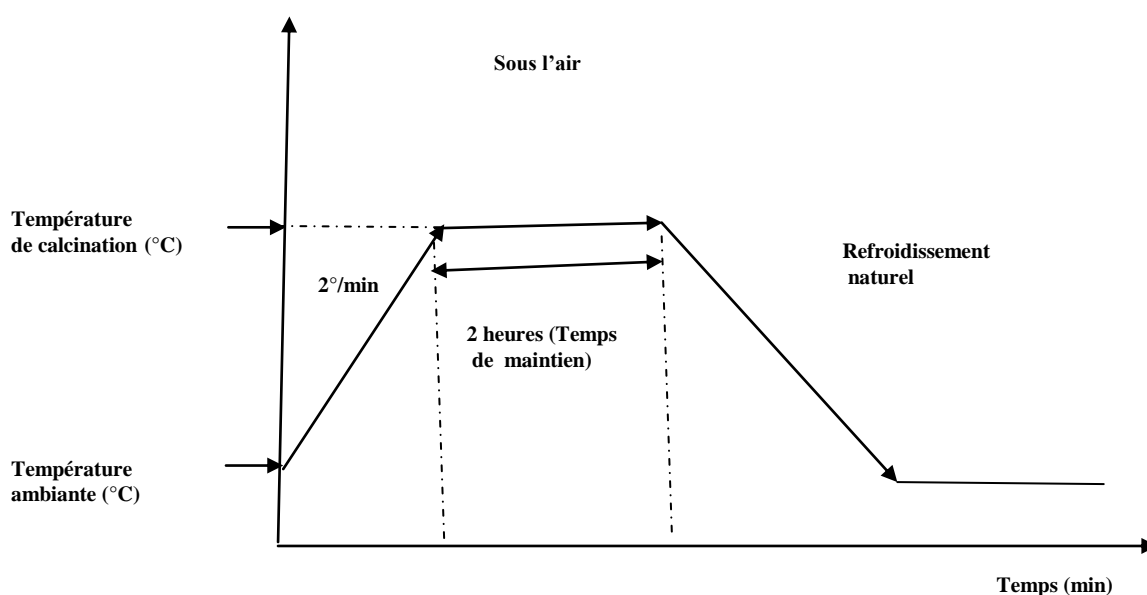


*Figure II.1. Organigramme montrant les étapes de préparation des échantillons.*

Typiquement, le profil thermique nécessaire à l'obtention d'une céramique de type PZT se décompose en quatre étapes : broyage, mise en particule, mise en forme et frittage

### II.3.1. Le broyage :

Les quantités de produits nécessaires à la synthèse d'un mélange d'environ 40 grammes pour chaque composition sont calculées, pesées et mélangées. Le mélange est broyé avec l'acétone dans un mortier en verre pendant 4 h puis séché dans l'étuve pendant 1 h afin de dégager l'acétone et l'humidité. Le broyage permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la réaction suivante par une diffusion solide-solide plus rapide. Ensuite la poudre est compacté sous forme de pastilles de masse 2,5g avec une pression de  $300 \text{ kg/cm}^2$  à l'aide d'une presse manuelle en ajoutant pour chaque pastille une ou deux gouttes d'acétone pour faciliter le compactage. L'ensemble des pastilles est chauffé d'abord doucement, dans un premier temps à  $120^\circ\text{C}$  pendant 30 min pour éliminer l'acétone et évacuer la vapeur d'eau. Par la suite, les pastilles sont introduites dans un creuset en alumine et portées à la calcination à une température de  $800^\circ\text{C}$  dans un four programmable sous atmosphère ambiante avec une vitesse de chauffage de  $2^\circ\text{C/min}$  pour former la solution solide PZT dopé. La figure II.2 montre un schéma des cycles de calcination.



*Figure II.2. Schéma des cycles de calcination.*

Dans l'étape de calcination, un certain nombre de problèmes peuvent survenir, ils sont énumérés dans le tableau. II.2 [4-5].

**Tableau II.2 : Problèmes et causes possibles liés au procédé de calcination.**

Problèmes possibles	Causes
Défauts d'homogénéité.	Mélange mal préparé, particule de trop grande taille, mauvaise diffusion.
Taille de grains trop élevée dans la céramique.	Apparition d'une phase liquide (température trop élevée), cristallisation des grains avec grossissement.
Nombreuse phases parasites (impuretés).	Défaut de précision des pesées, réaction incomplète (maintien en température trop bref ou température trop basse).
Mauvaise distribution des constituants.	Mauvaise homogénéité du mélange, broyage inefficace.
Impuretés extrinsèques	Four pollué par des oxydes volatiles (Pb, Bi, Li, etc.) ou réaction avec l'humidité atmosphérique.

Dans le cas général la taille des grains après calcination n'est pas optimale pour réussir les étapes ultérieures. La poudre obtenue est donc broyée en particule de dimension bien déterminée [6-7].

En fait les pastilles sont broyées une deuxième fois pendant 4 h en ajoutant 5% d'amidon qui joue le rôle de liant et assure un bon contact entre les grains.

### II.3.2. Mise en particule et mise en forme.

Les compositions de masse 1.2 g sont compactées sous  $4500 \text{ kg/cm}^2$  à l'aide d'une presse manuelle avec un moule qui donne la forme cylindrique aux pastilles. Le diamètre de ces derniers est fixe (13 mm) et leur épaisseur est variable selon la force appliquée.

### II.3.3. Frittage :

Lorsque deux ou plusieurs grains d'une substance à fritter sont mis en contact à une température choisie en fonction d'un type particulier de matériaux, nous constatons une série de transformations, mais ceux-ci ne présentent pas de point de

séparation nette, le frittage étant un processus continu, seulement il peut toutefois être assez utile de considérer cette simplification pour comprendre les différents mécanismes de processus.

Le frittage représente la dernière et importante étape de l'élaboration de la céramique. Dans l'industrie, le but pratique du frittage est l'obtention, à la température la plus basse possible d'un matériau polycristallin ayant des dimensions géométriques et une microstructure contrôlées. Le changement de géométrie et de microstructure au cours du frittage s'effectue en trois stades :

- Des liaisons ou ponts s'établissent rapidement entre les particules et les soudent entre elles, ces ponts donneront naissance aux joints de grains ; à ce stade la porosité reste importante.
- La porosité évolue : le rayon des pores diminue et la compacité augmente ; la porosité prend l'aspect de pores isolés sensiblement sphériques, les joints de grains disparaissent et nous observons un grossissement des cristaux, la structure polycristallin commence à se dessiner.
- Les pores isolés sont progressivement éliminés et la structure prend son aspect définitif ; on admet en général que l'élimination des pores isolés s'effectue par le transport de matière (diffusion et migration) aux interfaces pores- joints de grains [8].

Le contrôle de la porosité des céramiques (fraction volumique, taille, géométrie des pores) permet de faire varier leurs propriétés et d'obtenir des produits aux caractéristiques désirées (propriétés thermique et mécanique). Il est nécessaire au cours des diverses étapes de fabrication, de contrôler de façon précise le cycle thermique imposé aux matériaux (vitesse de chauffage, temps de maintien et température de frittage, vitesse de refroidissement) [9].

Nos échantillons sont frittés pendant 2 heures et avec une vitesse de 2°C/min dans un four programmable à différentes températures : 1000, 1100, 1150, 1180 °C (Figure II.3).

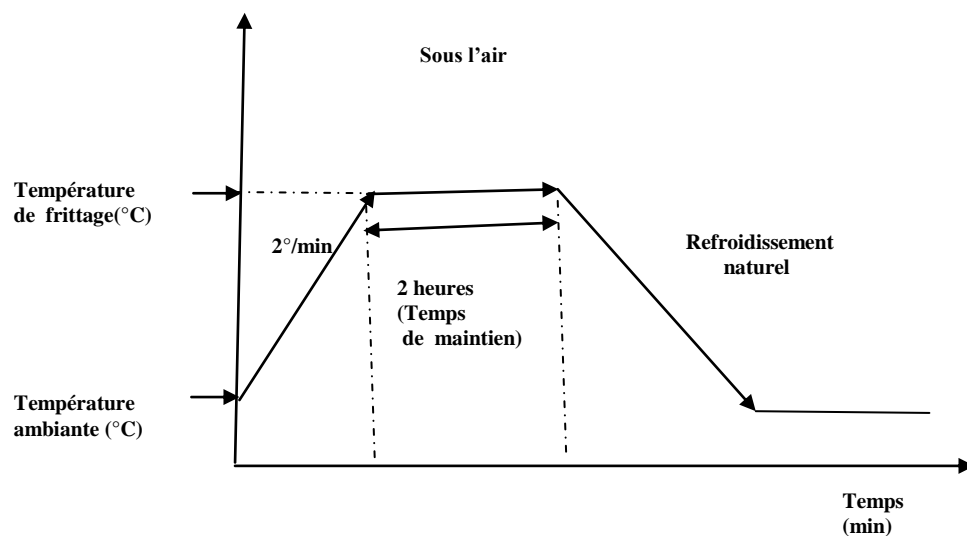


Figure II.3. Schéma des cycles de frittage.

Une température de frittage supérieur à 1100 °C entraîne inévitablement une perte de plomb par volatilisation de PbO [10-11]. Pour éviter ce départ de plomb qui rend le matériau non stœchiométrique, une atmosphère riche en PbO doit être maintenue, en introduisant au même temps une poudre d'oxyde mixte à base de Plomb comme  $\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  ou même PZT. On préfère utiliser une poudre de  $\text{PbZrO}_3$  car son activité de PbO est plus grande que celle de  $\text{PbTiO}_3$  et du PZT (Figure II.4)[12]. La tension de vapeur dans l'enceinte de frittage est alors plus importante.

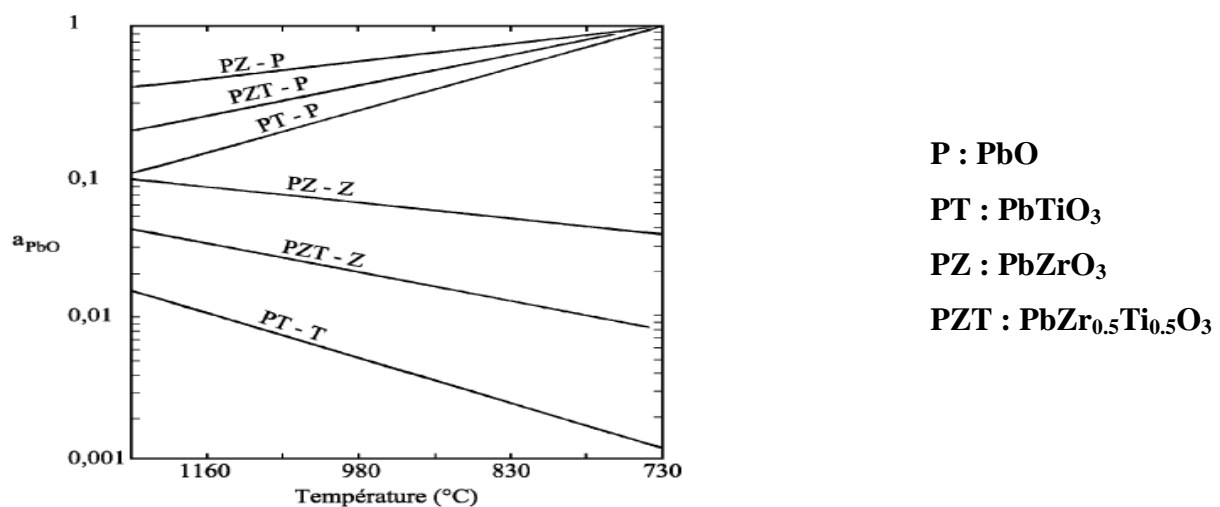
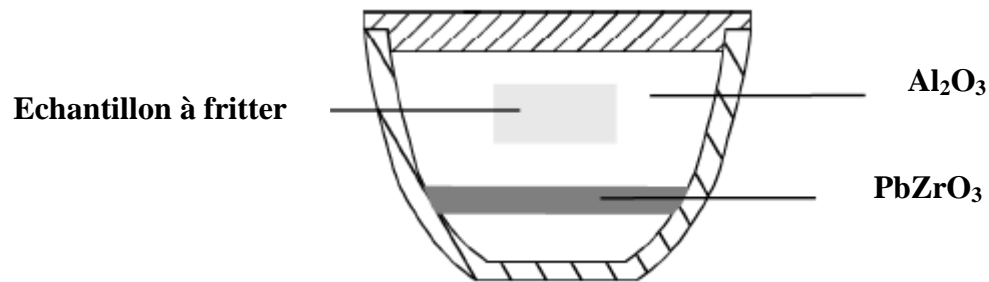


Figure II. 4 : Evolution de l'activité de PbO en fonction de la température pour différents mélanges.

Les échantillons à fritter et la poudre de  $\text{PbZrO}_3$  sont placés dans un creuset fermé en alumine. La figure II.5 donne le dispositif de frittage.

Pour mesurer les pertes de masse, on pèse les pastilles avant et après le frittage. Les pertes ainsi observées ne dépassent pas 2%. L'existence du  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sous le creuset facilite leur déplacement.



*Figure II. 5: Dispositif de frittage.*

#### II.4. La diffraction de rayon X.

Les techniques de diffractions des rayons X ont pris leurs essors à partir de 1912, date à laquelle Max Vonlaue et ses collaborateurs Friedrich et Knippng Munich réussirent à obtenir le premier diagramme de diffraction des rayons X par un cristal, confirmation directe de la structure périodique des milieux cristallisés.

Des progrès considérables ont été réalisés depuis, en particulier grâce au développement des méthodes de mesure précise et grâce à l'utilisation de l'informatique [11].

Lorsqu'un matériau polycristallin est soumis à un rayonnement monochromatique X, ce rayonnement est diffracté par les plans réticulaires du matériau. Chaque famille de plan donne lieu à un pic de diffraction pour un angle  $2\theta$ , entre les rayons X incidents et les rayons diffractés, relié à la distance inter-réticulaire par la formule de Bragg :

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n \lambda$$

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

$\theta$  : angle de diffraction.

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

n : nombre entier.

Cette formule comporte deux paramètres expérimentalement variables,  $\theta$  et  $\lambda$ . Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plan (hkl), un seul des deux paramètres peuvent être arbitrairement fixé. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des rayons X :

- $\theta$  fixé,  $\lambda$  variable : méthode de Laué
- $\lambda$  fixé,  $\theta$  variable : méthode du cristal tournant  
méthode des poudres

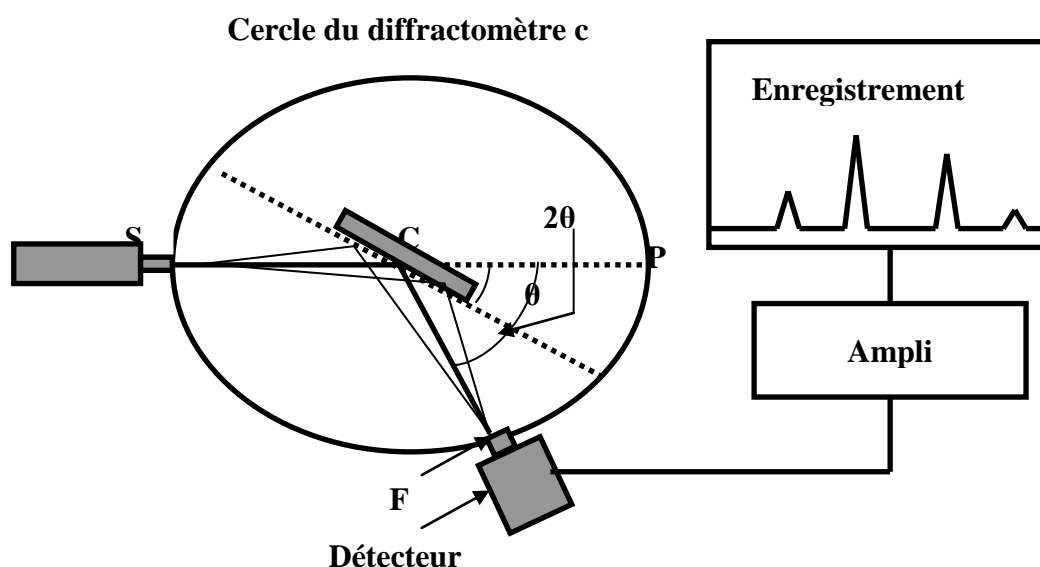
#### II.4.1. Méthode des poudres

La méthode des poudres consiste à l'étude de la diffraction des rayons X par les solides cristallisés à l'état des microcristaux ou poudres. En raison de sa facilité de mise en œuvre, cette méthode est la plus répandue et la plus générale : la très grande majorité des substances, à l'état solide, peuvent être obtenus à l'état de poudre, l'expérimentation est relativement simple et rapide [14].

Cette méthode a été inventée par P. Debye et P. Scherrer, le rayonnement utilisé est monochromatique et l'échantillon se compose d'un grand nombre de microcristaux, orientés au hasard les uns par rapport aux autres.

Pour chaque plan réticulaire (hkl), on trouve dans l'échantillon des cristallites en position de diffraction [15], la figure II.6 montre les éléments principaux d'un diffractomètre automatique.





*Figure II.6 : Schéma représentant les éléments principaux d'un diffractomètre automatique*

#### II.4.2. Identification des phases

La méthode des poudres fournit une liste de valeurs ( $d_n$ ,  $I_n$ ). Cette liste est caractéristique d'une espèce cristalline : celle des  $d_n$  est spécifique du réseau, celle de  $I_n$  est spécifique de la structure. Le diagramme de poudre constitue ainsi l'empreinte digitale de l'espèce cristalline, on peut l'utiliser pour son identification si on dispose d'un fichier de diagramme de toutes les espèces cristallines connues.

Un tel fichier a été constitué par L'A.S.T.M. (American Society for Testing Materials). Pour la recherche manuelle d'une espèce, on peut utiliser la méthode des trois raies, l'expérience a montré que dans la plupart des cas les trois couples ( $d_1, I_1$ ), ( $d_2, I_2$ ), ( $d_3, I_3$ ) qui correspondent aux trois raies les plus intenses suffisaient pour identifier la substance.

Le fichier couvre actuellement plusieurs dizaines de milliers de substances, minérales et organiques.

Les diffractomètres actuels sont souvent associés à un micro-ordinateur ayant un fichier de plusieurs dizaines de milliers d'espèces en mémoire sur disque

dur (ex : Fichier JCPDS). Un diagramme de référence quelconque du fichier peut ainsi être superposé sur le diagramme expérimental. Les disques à lecteur optique CD-ROM permettent de multiplier encore la quantité d'information pouvant être stockée.

#### II.4.3. Limites d'identification des phases :

Il est difficile, voire impossible, d'identifier les phases dans les cas suivants :

- Substances non cristallisées ou amorphes.
- Composants présents à moins de 5 % car les raies de diffraction sont d'intensité trop faible pour être mesurées et exploitées.
- Trop grande imprécision de mesure (substances mal cristallisées).
- Echantillon présentant des orientations préférentielles prononcées.

#### II.4.4. Diffractomètre BRUCKER-AXS type D8 ADVANCE:

L'analyse radiocristallographique des échantillons à température ambiante a été réalisée à l'aide du diffractomètre BRUCKER-AXS type D8 ADVANCE qui est installé au laboratoire des RX et MEB de l'université de Biskra.

Ce diffractomètre est caractérisé par des rayons X qui ont été produit à partir d'une source de radiation Cu  $K_{\alpha}$  ayant une longueur d'onde  $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ , avec une tension d'accélération de 40KV et un courant de 40 mA. Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante avec  $2\theta$  entre  $10^{\circ}$  et  $90^{\circ}$ . Le logiciel utilisé pour la caractérisation des différentes raies est l'X'Pert HighScore.

#### II.5. Analyse granulométrique :

La granulométrie permet d'apprécier de façon quantitative la répartition granulométrique des poudres. La technique de mesure est basée sur différentes types d'interactions entre les particules et le rayonnement Laser.

L'appareil utilisé est un granulomètre à diffusion Laser Malvern-Mastersizer 2000-Hydro 2000G. Cet appareil permet de mesurer les tailles des particules dans la plage 0,02 à 2000 $\mu\text{m}$ . Les mesures sont effectuée en milieu aqueux (eau additionnée d'hexamétaphosphate de sodium (dispersant)) après désagglomération des poudres par ultrasons pendant 15 minutes.

## II.6. Mesure de la densité.

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 [16]. La température optimale de frittage est déterminée à partir du diagramme de la densité en fonction de la température,  $\rho = f(T)$ . La densité maximale correspond au produit de meilleure qualité. La densité des pastilles frittées est déterminée à partir des mesures géométriques (diamètre et épaisseur) sur chaque pastille pour les deux séries d'échantillons frittés à différentes températures (1000, 1100, 1150, 1180 °C), à l'aide d'un palmar électronique.

La densité ( $d$ ) est calculée par la formule :

$$d = \frac{m}{\pi \left( \frac{\phi}{2} \right)^2 e}$$

Où

$m$  : Masse du pastille (g).

$\phi$  : Diamètre du pastille (cm).

$e$  : Epaisseur du pastille (cm).

## II.7. Mesure de la porosité

Les propriétés mécaniques des céramiques sont influencées par la porosité, donc l'intérêt de l'étude de la porosité c'est d'aboutir à des échantillons de céramiques moins poreux, présentant des bonnes propriétés mécaniques.

-La porosité est calculée comme suit :

$$P = 1-d \quad \text{et} \quad d = \rho_{\text{exp}}/\rho_{\text{th}}$$

$\rho_{\text{exp}}$  : Densité expérimentale de la composition ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

$\rho_{\text{th}}$  : Densité théorique de la composition ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

La densité théorique du matériau est obtenue à partir des mesures géométriques, alors que la densité expérimentale est obtenue à partir des résultats de la diffraction des rayons X fournissant les paramètres de maille

$$\rho_{\text{exp}} = m_p / \pi(\phi/2)^2 e$$

avec :             $m_p$  : masse de la pastille.  
                       $\phi$  : diamètre du pastille.  
                       $e$  : épaisseur du pastille.

$$\rho_{\text{th}} = MZ/VN$$

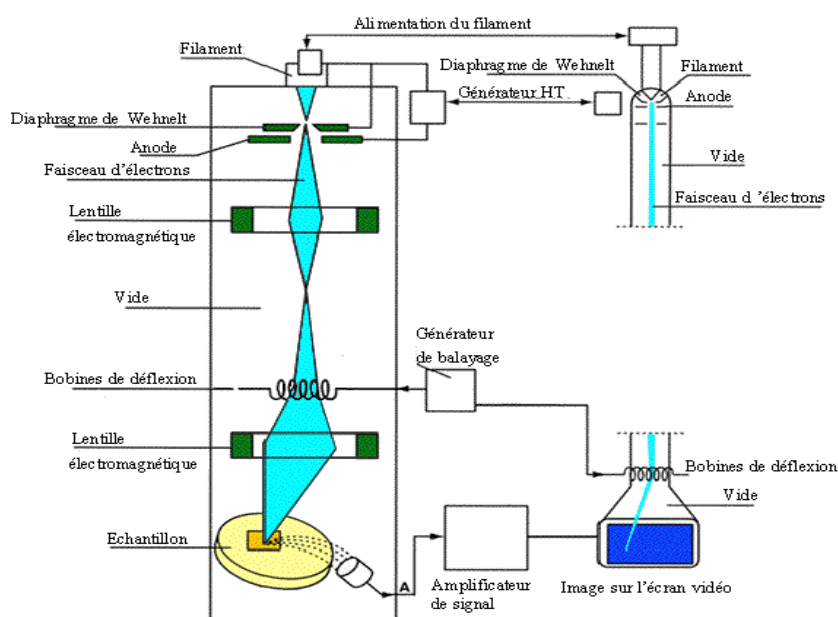
avec  
                       $M$  : masse molaire de l'échantillon.  
                       $Z$  : nombre d'unités formulaires par maille.  
                       $N$  : nombre d'Avogadro.  
                       $V$  : volume de la maille.

## II.8. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le microscope électronique est une technique d'analyse complémentaire des techniques de diffractions. Quand un échantillon est irradié par un faisceau d'électrons il présente de nombreux effets d'interactions [17-18] : diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires et Auger, émission de photons, absorption d'électrons, etc. Chaque effet énuméré peut être exploité pour l'imagerie, à l'aide d'un détecteur adéquat qui peut capter le résultat de l'interaction et le transformer en signal électrique. L'image résultante est construite sur un écran vidéo sur lequel l'éclairage de chaque point correspond à l'intensité de l'effet mesuré sur le point correspondant. L'image est acquise après un balayage complet par le faisceau électronique d'une surface choisi de l'échantillon.

La résolution de l'image est alors fonction du volume de l'objet d'où proviennent les rayonnements détectés. Pour un diamètre de sonde donné, la résolution de l'image dépend de la composition de l'échantillon, de l'énergie des électrons incidents, ainsi que de la nature et de l'énergie du rayonnement choisi pour la formation de l'image.

La figure II.7. est une coupe d'un microscope électronique à balayage



**Figure II.7 : Schéma du MEB**

L'observation de la morphologie des pastilles de céramiques étudiées a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB). L'appareil utilisé pour l'observation des échantillons de la série I est un microscope à balayage de type JSM 6400 conventionnels thermoïonique à filament de tungstène, fonctionnant sous une tension de 20KV, ils sont réalisées pour nos échantillons en collaboration avec le laboratoire des matériaux photoniques de l'université de Rennes I (France). Pour les échantillons de la série II on a utilisée un microscope de type JEOL JSM 6390 installé à l'université de Biskra. Il est piloté par ordinateur grâce à un logiciel d'exploitation.

## II.9. Spectroscopie infrarouge (IR) :

L'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge dans les solides inorganiques, permet d'identifier certains groupements ainsi donne des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques, la comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient.

La région infrarouge se divise en trois parties : le proche IR (15600- 4000 $\text{cm}^{-1}$ ), le moyen (4000- 400 $\text{cm}^{-1}$ ) et l'IR lointain (400- 40 $\text{cm}^{-1}$ ). Chacune de ses trois parties nécessite l'usage de sources, systèmes de détection et diviseurs de faisceaux spécifiques.

Le domaine infrarouge entre 4000 et 400 $\text{cm}^{-1}$  correspond au domaine de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses. Alors pour un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier ce matériau.

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre à transformée de fourrier (FTIR) de marque Shimadzu FTIR-8400 PC qui est installé au laboratoire de chimie à l'université de Biskra. La méthode utilisée pour la préparation de poudre est celle des pastilles. Elle consiste à mélanger 1 mg de l'échantillon à étudier avec un excès de bromure de potassium (KBr). Le mélange (300 mg KBr/ 1 mg poudre) est ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille. Ces pastilles sont séchées dans une étuve pendant une nuit avant analyse car elles sont fortement hygroscopiques.

## II.10. Argentage

Afin d'assurer un meilleur contact avec les électrodes (appareil de mesure), les pastilles sont métallisées à l'aide d'une couche mince de pâte d'argent sur les deux faces de la pastille. Le tableau suivant en donne la composition :

**Tableau II.3 : Composition de la pâte d'argent**

Constituant	Pourcentage massique
Oxyde d'argent ( $\text{Ag}_2\text{O}$ )	96.48
Oxyde de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )	1.5
Colophène	2.2

Après séchage les pastilles ont subi ensuite une calcination à 750 °C pendant trente minutes pour la fusion et l'accrochage de la pâte, avec un contrôle de vitesse pour éviter le bullage des composants organiques et pour avoir des pastilles non poreuses.

## II.11. Mesures diélectriques

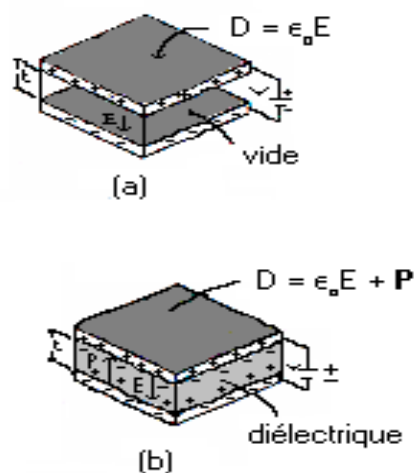
Les qualités électriques des échantillons céramiques sont liées aux propriétés suivantes ou à leurs combinaisons [19-20]:

- Permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ ).
- Résistivité ( $\rho$ ).
- Facteur de pertes ( $\text{tg}\delta$ ).
- Régidité diélectrique.

La mesure des différents facteurs diélectriques est basée sur l'étude de la variation de la capacité et la résistivité du condensateur (l'échantillon) étudié.

### II.11.1. Mesure de la permittivité diélectrique (constante diélectrique)

Nous introduisons un diélectrique entre deux plaques d'un condensateur (figure II.8), et nous appliquons une tension, des charges positives s'accumulent près de la plaque chargée négativement, tandis que l'effet inverse apparaît près de l'autre plaque.



**Figure II.8 :** a) Condensateur à plaques parallèles (dans le vide). b) Condensateur à plaques parallèles entre lesquelles on a introduit un diélectrique.

La capacité d'un tel condensateur sans le diélectrique est donnée par :

$$C_0 = D_0 S/Et = \epsilon_0 S/t$$

avec

$D_0$  : densité superficielle des charges électriques apparaissant sur les plaques.

$E$  : champ électrique.

$S$  : aire totale de la plaque.

$\epsilon_0$  : permittivité de vide ( $8.85 \cdot 10^{-12}$  Farad  $m^{-1}$ )

$t$  : distance entre les deux plaques.

La capacité du condensateur avec le diélectrique est :  $C = \epsilon S/t$

Le rapport entre les capacités du condensateur avec et sans le diélectrique est donné par :

$$\frac{C}{C_0} = \epsilon_r$$

avec

$\epsilon_r$  : Constante diélectrique.

Dans notre cas le diélectrique (l'échantillon) est sous forme de disque donc  $C_0$  est donné par cette relation :

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{e}$$

avec

$\epsilon_0$  : permittivité du vide ( $8.85 \cdot 10^{-12}$  farad  $m^{-1}$ ).

$S$  : surface de la pastille. ;  $e$  : épaisseur de la pastille.

$\epsilon_0$  : permittivité du vide ( $8.85 \cdot 10^{-12}$  farad  $m^{-1}$ ).

$S$  : surface de la pastille. ;  $e$  : épaisseur de la pastille.

Cette dernière relation peut être simplifiée comme suit :  $C_0 = 0.695 \cdot \frac{\Phi^2}{e}$  (p F)

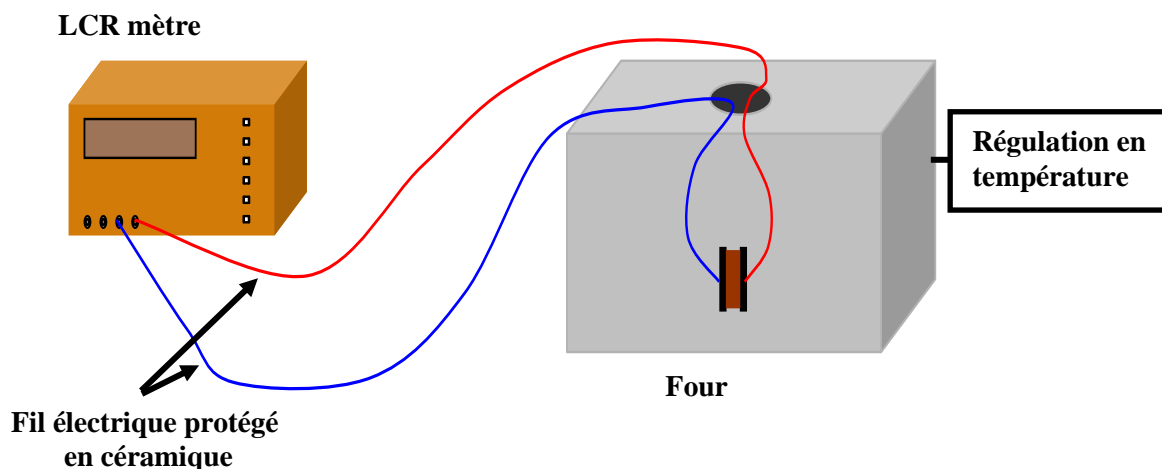
avec

$\Phi$  : diamètre de l'échantillon (en cm)

$e$  : épaisseur de l'échantillon (en mm)



Les mesures sont réalisées à l'aide d'un circuit RLC qui donne directement C. Le schéma synoptique du montage expérimental est illustré sur la figure II.9.



*Figure II.9 : Schéma du dispositif de mesure de la permittivité Diélectrique en fonction de la température.*

- LCR mètre digital (LCR 800 Series. Good Will Instrument co, LTD).
- Four programmable de vitesse 2°C/mn (Naberthem-D2804-Lilienthal/Bremen).
- Porte échantillon.

Le principe de mesure est de suivre l'évolution de la capacité des pastilles frittées à différentes température de frittage en fonction de la température, en balayant la gamme de celle-ci de 25 à 450 °C avec une vitesse de chauffage de 2 °C/min.

Les valeurs de la capacité en fonction de la température sont prélevées directement de l'appareillage utilisé (LCR mètre) à différentes valeurs de fréquence et sous faible niveau d'excitation (1V).

### II.11.2. Mesure de la résistivité ( $\rho$ ) :

La résistivité de nos échantillons est calculée à partir de la mesure de leur résistance à l'aide du même appareillage (LCR mètre et four) décrit dans la mesure précédente.

la résistance du matériau ( $R_x$ ) de la solution solide de type PZT dopé est donnée par la relation suivante[21] :

$$R_x = \rho \frac{\phi}{S}$$

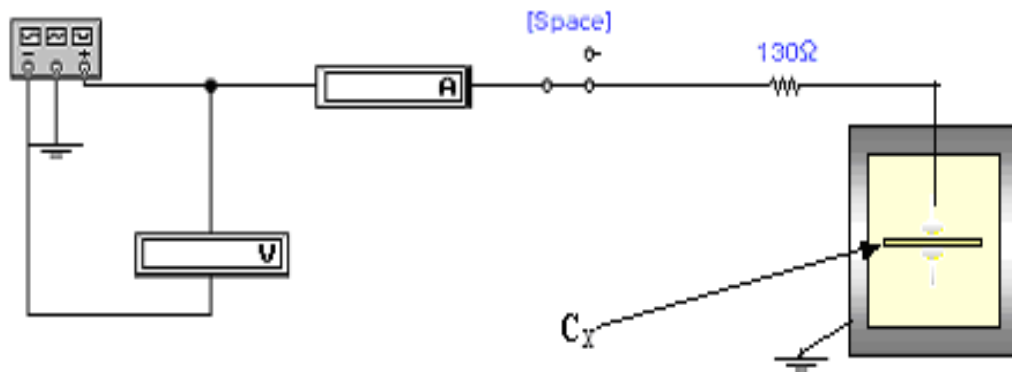
avec :

$R_x$  : résistance du matériau (Ohm). ;  $\rho$  : résistivité du matériau (Ohm.cm).

$\phi$  : diamètre de l'échantillon (cm) ; S: surface de l'échantillon (cm<sup>2</sup>).

### II.11.3. Mesure de la rigidité électrique (tension de claquage) :

La tension de claquage est la tension maximale que peut l'échantillon d'épaisseur  $e$  supporter sans claquer (passage brusque du courant à travers l'échantillon). Cette valeur conduit à la rupture diélectrique (rupture des liaisons ioniques) qui se caractérise par la brusque apparition d'un courant important correspondant à la mise en court-circuit des électrodes. La figure II.10. Montre un simple montage pour mesurer la tension de claquage [22].



**Figure II.10 : Schéma représentant le montage utilisé pour la mesure de la tension de claquage**

Nous plaçons l'échantillon entre deux électrodes qui sont plongés dans un bain de l'huile de silicone (isolant électrique et stable thermiquement), ensuite à l'aide d'un générateur de tension nous appliquons une tension qui varie dans la gamme de 0 - 6 kV, une tension qu'on augmente progressivement jusqu'à ce qu'on remarque une chute de tension sur le voltmètre, ceci indique qu'il y a claquage..

Le rapport de la tension de claquage sur l'épaisseur de l'échantillon s'appelle rigidité diélectrique.

### II.11.4. Mesure de l'angle de perte ( $\tan\delta$ ).

Ce facteur, qui varie selon la température et la fréquence, joue un rôle important car il caractérise, par cycle, la perte d'énergie due à la création et à

l'orientation des dipôles. Cette perte d'énergie se traduit par une augmentation de température.

L'angle de perte est mesuré par cette relation :

$$\operatorname{tg} \delta = R_s \cdot C_p \cdot \omega$$

avec :

$\omega = 2 \pi f$  (f : fréquence utilisé) : pulsation (rad.Hz)

$R_s$  : résistance du matériau ( $\Omega$ ).

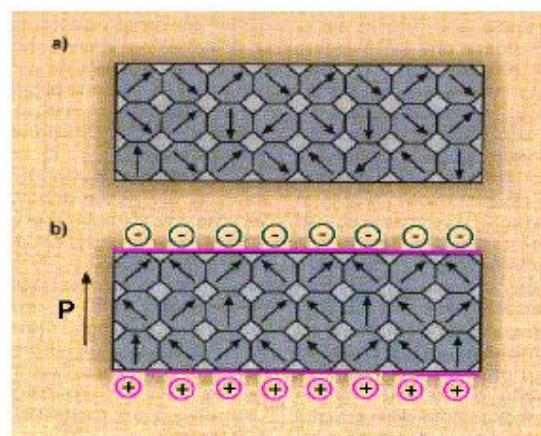
$C_p$  : capacité du matériau (F).

Les pertes diélectriques des différents échantillons choisis pour cette étude sont mesurées on utilisant le LCR mètre digitale à 1 KHz et on mesurant la résistance ( $R_s$ ) et la capacité ( $C_p$ ) de l'échantillon.

## II.12. Mesures piézoélectriques

### II.12.1. La Polarisation

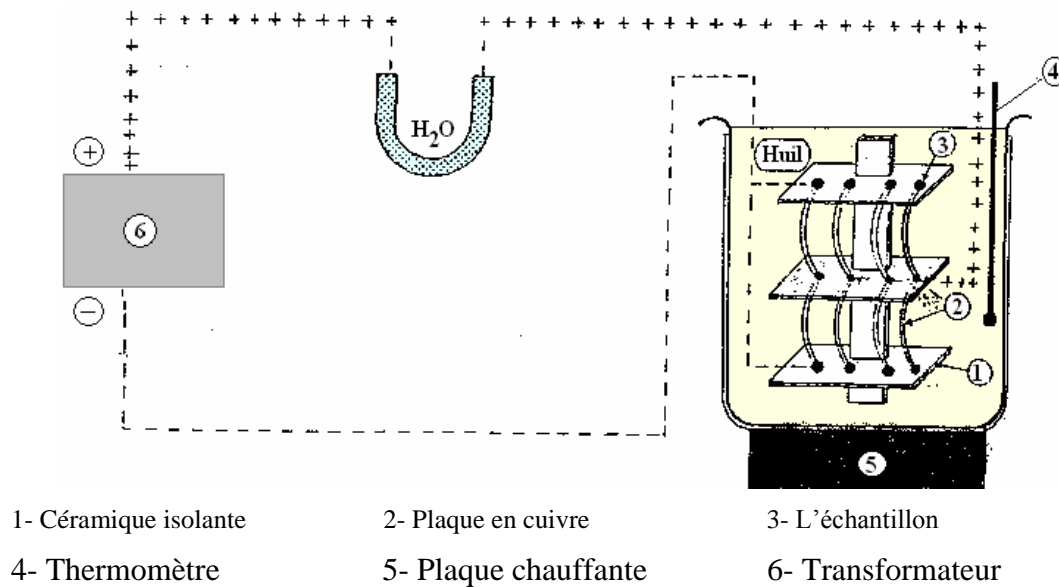
Avant de faire les mesures piézo-électriques, nous réalisons la polarisation. C'est un procédé qui sert à aligner les polarisations élémentaires des microcristaux ferroélectriques. Enfin le but de la polarisation est d'aligner les moments dipolaires et par conséquent d'augmenter les propriétés piézo-électriques, et alors avoir des céramiques utilisables comme matériaux piézo-électriques. Ceci est expliqué, par le schéma de la figure II.11.



**Figure II.11 : Schéma du processus de polarisation d'une céramique :**  
*a) avant polarisation.*  
*b) Polarisée.*

Les pastilles sont immergées dans l'huile de silicone, portée à une température de 110 °C, puis soumises à un champ électrique continu de l'ordre de 2 KV a 3 KV pendant 45 minutes. Il faut tenir compte du fait que le champ appliqué doit être supérieur au champ coercitif, c'est-à-dire que le champ est suffisant pour aligner les moments dipolaires [23,24].

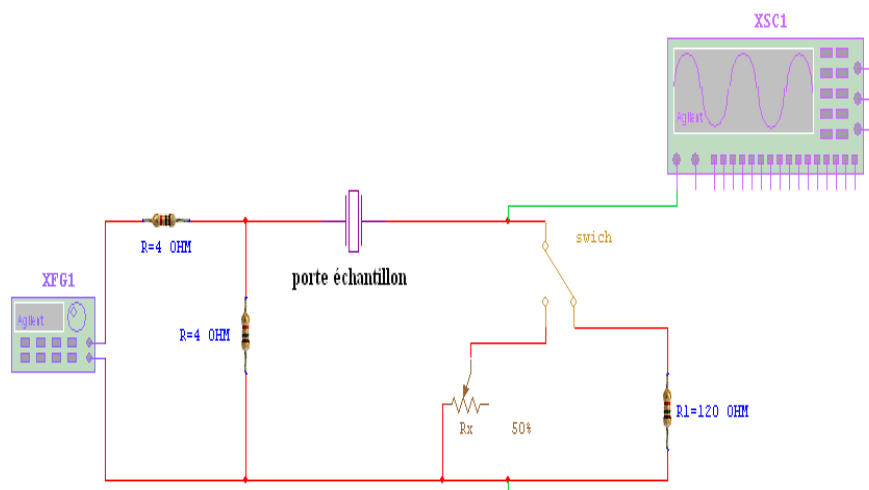
La figure II.12. Illustre le montage utilisé pour la polarisation.



*Figure II.12 : schéma représentant le montage du processus de polarisation*

### II.12.2. Mesure des facteurs piézoélectriques par la méthode résonance-antirésonance :

Les propriétés piézo-électriques qui englobent le facteur de couplage planaire  $k_p$ , la constante de charge piézoélectrique transversale  $d_{31}$ , le module de Young  $Y$ , la constante de tension piézoélectrique  $g_{31}$  et le facteur de qualité mécanique  $Q_m$  sont évaluées après 24 h de l'opération de la polarisation à l'aide du montage représenté par la figure II.13. Ce montage se base sur la mesure des fréquences de résonance et antirésonance.



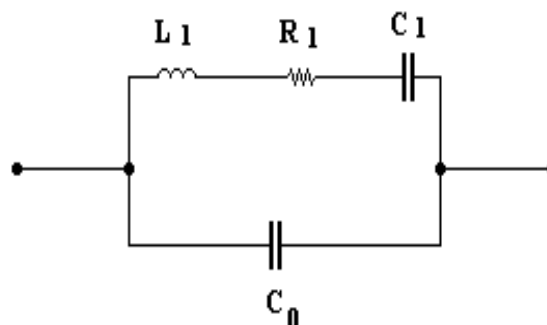
**Figure II.13 : Schéma représentant le principe de la méthode résonance – antirésonance.**

Pour réaliser ce montage il faut avoir les équipements suivants:

- Générateur de fonction numérique (TG1010 programmable 50kHz-10MHz DDS)
- Oscilloscope (Phywe 11448.93. 0- 10 MHz).
- Deux résistances variables ( R D 6 E 05 A Resistor Decade).
- Deux 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 obtenue en visualisant l'amplitude utilisant successivement le maximale et le minimale du signal de sortie.

A la résonance, un élément piézoélectrique peut être modelé par le circuit équivalent (figure II.14) [25-28].



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

Nous avons déterminé les valeurs des paramètres piézo-électriques à l'aide des formules suivantes [27-30]:

❖ **Facteur de couplage planaire  $k_p$**

$$K_p^2 = \frac{\eta^2 - (1 - \alpha^{E2})}{2(1 + \alpha^E)} * \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2} = \frac{2,51}{2} * \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2}$$

$f_r$  (fréquence de résonance) : c'est la fréquence du signal d'entrée qui correspond à une amplitude maximale du signal de sortie.

$f_a$  (fréquence d'antirésonance) : c'est la fréquence de 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 étalonner pour donner la même allure du signal de sortie à la résonance.

❖ **Module d'Young  $E$**

$$E = \left[ \frac{\pi \emptyset f_r}{\eta} \right]^2 * (1 - \alpha^{E2}) \cdot d \text{ (N/m}^2\text{)}$$

❖ **Coefficient piézoélectrique de charge  $d_{31}$**

$$d_{31} = K_p \sqrt{\frac{(1 - \alpha) \varepsilon_r \varepsilon_0}{2Y}} \text{ (C/N) à } 25^\circ\text{C}$$

❖ **Coefficient piézoélectrique de tension  $g_{31}$**

$$g_{31} = \frac{d_{31}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \text{ (mV/N) à } 25^\circ\text{C}$$

avec:

$d$  : masse volumique ( $\text{kg /m}^3$ )

$\emptyset$  : le diamètre (m)

$\alpha^E$  : coefficient de poisson ( $\alpha^E = 0.31$ ).

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

$\varepsilon_0$  : permittivité de vide de valeur  $8.85 * 10^{-12}$  (Farad / m).

$\varepsilon_r$  : constante diélectrique relative.

$f_r$  : fréquence de résonance.

$f_a$  : fréquence d'antirésonance.

Les formules utilisées pour calculer  $d_{31}$  et  $g_{31}$  aux températures élevées sont les suivants :

$$d_{31}^B = d_{31}^A \frac{K_P^B f_r^A}{K_P^A f_r^B} \sqrt{\frac{\epsilon_r^A}{\epsilon_r^B}}$$

$$g_{31}^B = \frac{d_{31}^B}{\epsilon_0 \epsilon_r^B}$$

Où :

A : Température ambiante.

B : Température évaluée.

### II.13. Conclusion

Dans ce chapitre, on a décrit les différentes étapes de fabrication des céramique de type PZT ainsi les différents moyens utilisés pour la caractérisation structurale et physique de nos échantillons.

## Références bibliographiques

- [1] Lasley SMART et Elaine MOORE, Introduction à la chimie du solide, Masson, Paris, (1997).
- [2] E. Jaren and P. Duran, Mechanism of the solid state formation of Lead Zirconate Titanate. Journal de physique. Colloque C1, supplement au n°2, Tome 47, Février, (1986) page C1-537.
- [3] K. Kazuyuki et al, Determination of the compositional fluctuation in the perovskite ternary system  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ , J. Am. Ceram. Soc.71[10] C-444-C-446 (1988).
- [4] Kake Gawa, K., Matsuna GA,O, Kato. T et al., Compositional change and compositional fluctuation in  $\text{Pb}(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$  containing excess  $\text{PbO}$ . J. Am. Ceram.Soc., vol78, n°4, p1071-1075, (1991).
- [5] Weston T. B., Webster A.H., Namara V. M.Me., Variation in properties with composition in lead zirconate titanate ceramics, Canad. Ceram. Soc. J., Vol.36, p15-20,(1967).
- [6] J. M. Haussoune, Technique de l'ingénieur, E1820-2(1996).
- [7] J. M. Haussoune, Céramiques pour l'électroniques et l'électrotechnique, presses polytechniques et universitaires romandes, (2002).
- [8] D.Dumara, Technique de l'ingénieur D 274(1982)2,10,13.
- [9] J. Marie Dorlot, J. Paul Bailon, J. Masounave, Des matériaux, 132-133, Édition de l'École Polytechnique de Montréal,1992.
- [10] K. R. M. Rao, P. Rao, A. V. Komarneni, Reactive PZT precursor powder by coprecipitation. Mater. Lett. ,(1996), vol.28, p463-467.
- [11] S. Kim, G. S. Lee, T. R. ShROUT et al , Fabrication of fine-grain piezoelectric ceramics using reactive calcinations. J. Mater. Sci., (1991), vol. 26, p4411-4415.
- [12] E. C. Subbaro, " Studies on lead titanate ceramics containing niobium or tantalum" ibid (1960).
- [13] J. P. Eberhat, Dunod, Paris(1997)
- [14] R. Ouahes, Elements de Radiocristallographie (1984)



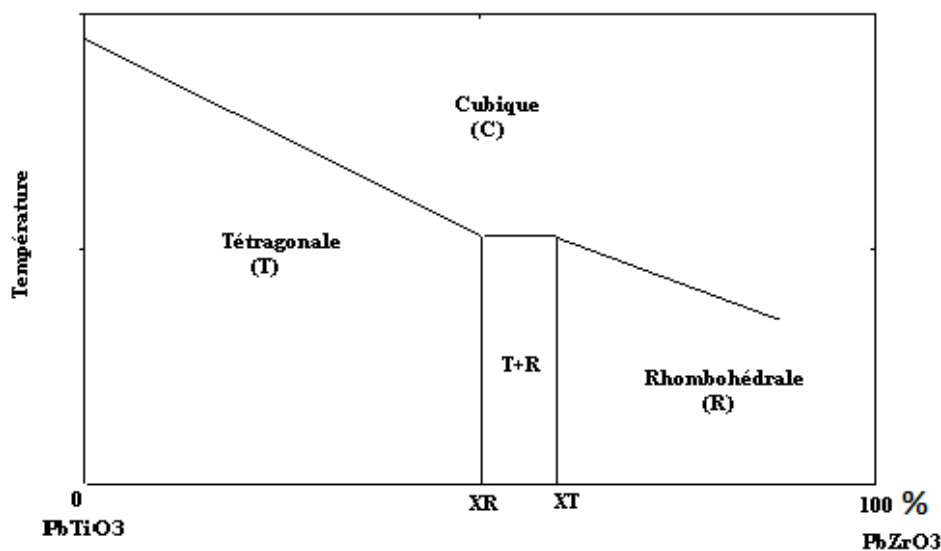
- 
- 
- [15] R. Makhloufi, Thèse de Magister, Université de Biskra(2000).
- [16] A. BOUTARFAIA.Ceram. Inter.,26(2000) 583.
- [17] J.P. Eberhart, Structural and Chimical Analysis of materials, John Wiley and Sons, (1991).
- [18] Farida Bouremmad, Les manganite de type pérovskite: synthèse, structure cristalline et propriétés électriques et catalytiques, Thèse doctorat (2010).
- [19] F. J-M. Haussonne, Techniques de l'ingénieur traité électronique, E1820, Céramiques pour composants électroniques, Paris (1996).
- [20] G. Aliprandi, Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Paris(1979).
- [21] J. M. Dorlot, J. P. Bailon, J. Masounave, Des matériaux, Editions de l'école polytechnique de montréal (1992).
- [22] K. Mettai, Thèse de Magister, Université de Biskra(2000).
- [23] W. Lang, W. Chung-Chuang, W. Tien-Shou et T. Chain-Cheau, J. Phys. C: Solid State Phys, 16(1983)2803.
- [24] W. Lang, W. Tien-Shou, W. Chung-Chuang et L. Hsi-Chuan, J. Phys. C : Solid State Phys,16(1983)2822.
- [25] W.P. Mason et H. Jaff, Methode for measuring piezoelectric, Elastic, and Dielectric coefficients of cristals and ceramics. Proceeding I. R. EP921(1954).
- [26] H. Ouchi, M. Nichida, and S. Hayakawa. J.Am.Ceram. Soc. Vol 4, No11,p578,(1994).
- [27] S. Takahashi, S. Hirose, K.Uchino, J. Am.Ceram.Soc.77 [9], p2429-2432(1994).
- [28] Z. Necira, Thèse de Magister, Université de Biskra(2005).
- [29] H.Ouchi, K. Carl and K. H. Hardtl, Phys. Stat. Sol.(a)S.P87(1971).

## CHAPITRE III

### CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA COEXISTENCE DES PHASES TETRAGONALE- RHOMBOHEDRALE DANS LES CERAMIQUES DE TYPE PZT

#### III.1.Introduction.

Actuellement la technologie de fabrication des céramiques de type PZT de structure pérovskite tend à préparer des compositions proches de la frontière morphotropique de phase (FMP) [1,2]. La nature ferroélectrique des matériaux céramiques des solutions solides  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  notées PZT et leurs dérivés a été établie dans les années cinquante. Par la suite, les chercheurs ont mis en évidence l'intense activité piézoélectrique de ces matériaux surtout aux compositions proche de la frontière morphotropique de phase (FMP), séparant les phases tétragonale et rhomboédrique. La figure I.1 décrit la frontière morphotropique de phase dans le système binaire  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ , et montre que la phase tétragonale est stable à une composition qui varie de  $x = 0$  à  $x = x_R$ , alors que la phase rhomboédrique apparaît à  $x = x_R$  jusqu'à  $x = 1$  avec  $x_R < x_T$ . Il s'avère ainsi que les deux phases coexistent dans le domaine  $x_R < x < x_T$ .



*Figure III.1 : Diagramme binaire de phase de  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$   
en fonction de la température*

La région de coexistence des deux phases tétragonale- rhomboédrique (T+R) correspond à la variation de la concentration  $\Delta x = x_T - x_R$  appelée largeur de la frontière morphotrope de phase, qui dépend du procédé d'élaboration et qui peut être modifiée en introduisant des dopants dans la structure pérovskite. Un changement quelconque de composition par le dopage d'oxydes métalliques, déplace la frontière morphotrope vers la droite ou vers la gauche.

Diverses méthodes sont employées pour localiser les compositions correspondant à la frontière morphotrope de phase des céramiques de type PZT, on va exposer dans ce chapitre la méthode d'addition géométrique (par diffraction des rayons X).

### III.2. Travaux antérieurs.

Les PZT avec des coefficients piézoélectriques élevés sont à la base de la plupart des dispositifs électromécaniques : dans les hydrophones, les générateurs d'ultrasons, les générateurs à haute tension, les micro-ordinateurs,....ect[3]. Les propriétés les plus remarquables sont celles des compositions près de la frontière morphotrope de phase noté (FMP).

De nombreux auteurs ont étudié l'effet de l'ajout des dopants sur le déplacement de la ligne de transition de phase, A. P. SINGH et al [4] ont reporté que les compositions en  $\text{PbZrO}_3$  correspondant à la transition de phase sont comprises entre 0.52 et 0.53.

Divers travaux ont été réalisés au laboratoire de chimie appliqué (université Mohamed Khider-Biskra) [5-6-7] sur les matériaux dopés. Ces travaux ont été basés sur la synthèse et l'étude des nouveaux systèmes ternaires dans le but d'améliorer leurs propriétés physiques.

A. Boutarfaia [8] s'est intéressé au système :  $x\text{PbZrO}_3y\text{PbTiO}_3\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$ . La frontière morphotrope de phase ce système ternaire est mise en évidence à l'aide de la méthode d'addition géométrique, en fait la phase rhomboédrique se forme à  $x_R > 45$  tandis que la phase tétragonale se forme à  $x_T < 44$ . Les deux phases Coexistent à  $x = 0.44-0.45$ .

Plusieurs autres systèmes ont été étudiés tel que : PMN-PCN-PZ [9], PNN-PZN-PZT [10], PMN-PNN-PZT [11], PMW-PMN-PZT [12], PZN-PZ [13], PMN-PT [14], PMMN-PZT [15], PMN-PZN-PZT [16], PMN-PMS-PZT [17], PNN-PT [18], PMS-PZT [19], PZN-PZT, PNN-PZT [20-23], PNN-PT-PZ [21-23].....etc

### III.3. Compositions choisies pour l'étude

L'objectif principal de cette étude est de localiser la frontière morphotropique de phase (FMP) séparant les deux phases dans la solution solide PLZT.

Nous limiterons notre étude expérimentale à deux séries, on fait varier :

- Le rapport Zr/Ti
- Le dopage au site A du PZT avec 0 et 5%
- Les températures de frittage (1000, 1100, 1150, 1180 °C).

Le tableau III.1 regroupe les séries de matrice pour les deux séries (I, II) choisies pour cette étude ainsi que leur facteur de tolérance (t).

**Tableau III.1 : Compositions choisies pour l'étude de la frontière morphotropique de phase et leur facteur de tolérance.**

	N° : d'échantillon	Matrice	t
<b>SERIE I</b>	<b>1</b>	$\text{Pb}_{0.95} \text{La}_{0.05} [\text{Zr}_{0.46} \text{Ti}_{0.49} (\text{Mo}_{1/3} \text{In}_{2/3})_{0.05}]_{0.9875} \text{O}_3$	0.8656
	<b>2</b>	$\text{Pb}_{0.95} \text{La}_{0.05} [\text{Zr}_{0.47} \text{Ti}_{0.48} (\text{Mo}_{1/3} \text{In}_{2/3})_{0.05}]_{0.9875} \text{O}_3$	0.8651
	<b>3</b>	$\text{Pb}_{0.95} \text{La}_{0.05} [\text{Zr}_{0.49} \text{Ti}_{0.46} (\text{Mo}_{1/3} \text{In}_{2/3})_{0.05}]_{0.9875} \text{O}_3$	0.8642
	<b>4</b>	$\text{Pb}_{0.95} \text{La}_{0.05} [\text{Zr}_{0.50} \text{Ti}_{0.45} (\text{Mo}_{1/3} \text{In}_{2/3})_{0.05}]_{0.9875} \text{O}_3$	0.8637
	<b>5</b>	$\text{Pb}_{0.95} \text{La}_{0.05} [\text{Zr}_{0.51} \text{Ti}_{0.44} (\text{Mo}_{1/3} \text{In}_{2/3})_{0.05}]_{0.9875} \text{O}_3$	0.8633
	<b>6</b>	$\text{Pb}_{0.95} \text{La}_{0.05} [\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.43} (\text{Mo}_{1/3} \text{In}_{2/3})_{0.05}]_{0.9875} \text{O}_3$	0.8628
	<b>7</b>	$\text{Pb}_{0.95} \text{La}_{0.05} [\text{Zr}_{0.54} \text{Ti}_{0.41} (\text{Mo}_{1/3} \text{In}_{2/3})_{0.05}]_{0.9875} \text{O}_3$	0.8619
	<b>8</b>	$\text{Pb}_{0.95} \text{La}_{0.05} [\text{Zr}_{0.55} \text{Ti}_{0.40} (\text{Mo}_{1/3} \text{In}_{2/3})_{0.05}]_{0.9875} \text{O}_3$	0.8614

SERIE II	N° : d'échantillon	Matrice	t
	1	$\text{Pb}[\text{Zr}_{0.46} \text{Ti}_{0.49} (\text{Mo}_{1/3} \text{In}_{2/3})_{0.05}] \text{O}_3$	0.8644
	2	$\text{Pb}[\text{Zr}_{0.47} \text{Ti}_{0.48} (\text{Mo}_{1/3} \text{In}_{2/3})_{0.05}] \text{O}_3$	0.8640
	3	$\text{Pb}[\text{Zr}_{0.49} \text{Ti}_{0.46} (\text{Mo}_{1/3} \text{In}_{2/3})_{0.05}] \text{O}_3$	0.8630
	4	$\text{Pb}[\text{Zr}_{0.50} \text{Ti}_{0.45} (\text{Mo}_{1/3} \text{In}_{2/3})_{0.05}] \text{O}_3$	0.8626
	5	$\text{Pb}[\text{Zr}_{0.51} \text{Ti}_{0.44} (\text{Mo}_{1/3} \text{In}_{2/3})_{0.05}] \text{O}_3$	0.8621
	6	$\text{Pb}[\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.43} (\text{Mo}_{1/3} \text{In}_{2/3})_{0.05}] \text{O}_3$	0.8616
	7	$\text{Pb}[\text{Zr}_{0.54} \text{Ti}_{0.41} (\text{Mo}_{1/3} \text{In}_{2/3})_{0.05}] \text{O}_3$	0.8607
	8	$\text{Pb}[\text{Zr}_{0.55} \text{Ti}_{0.40} (\text{Mo}_{1/3} \text{In}_{2/3})_{0.05}] \text{O}_3$	0.8603

### III.4.Synthèse

Nos échantillons ont été préparés à partir des oxydes :  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , selon le même mode opératoire du chapitre II. La géométrie des produits finaux a été étudiée par microscope électronique à balayage (MEB), l'identification des phases a été faite par diffraction des rayons X.

### III.5.Caractérisation structurale

Les résultats de la diffraction des rayons X pour deux compositions calcinées à  $800^\circ\text{C}$ , sont illustrés dans les *Figure III.2(a, b)*.

On observe qu'on ne trouve pas une grande différence entre les deux spectres et que la phase présente dans les deux compositions est la phase pérovskite.

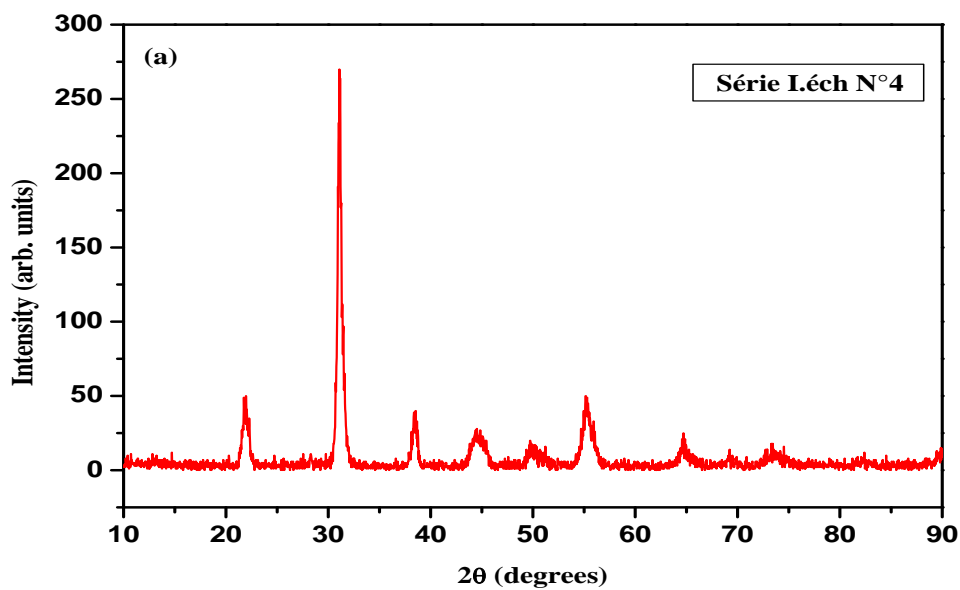


Figure III.2.a : Diagramme DRX de la composition  $\text{Pb}_{0.95}\text{La}_{0.05}[\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.45}(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{0.05}]_{0.9875}\text{O}_3$  calcinée à  $800^\circ\text{C}$ .

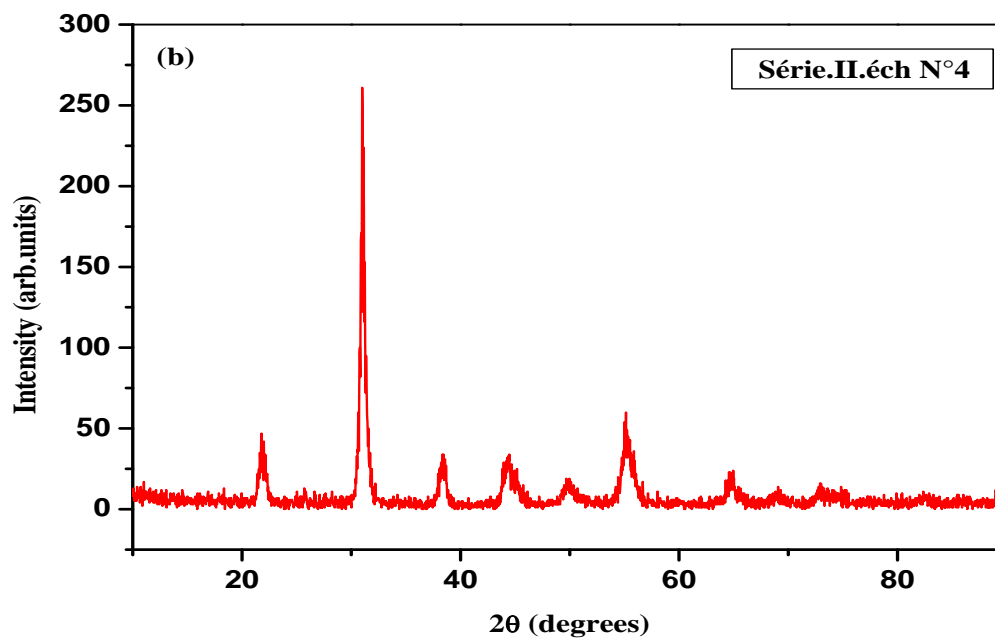


Figure III.2.b : Diagramme DRX de la composition  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.45}(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$  calcinée à  $800^\circ\text{C}$ .

### III.6. Analyse des phases par IR

La Figure III.3 (a,b) présente les spectres d'absorption infrarouges de la poudre pour deux composition calcinées à 800 °C.

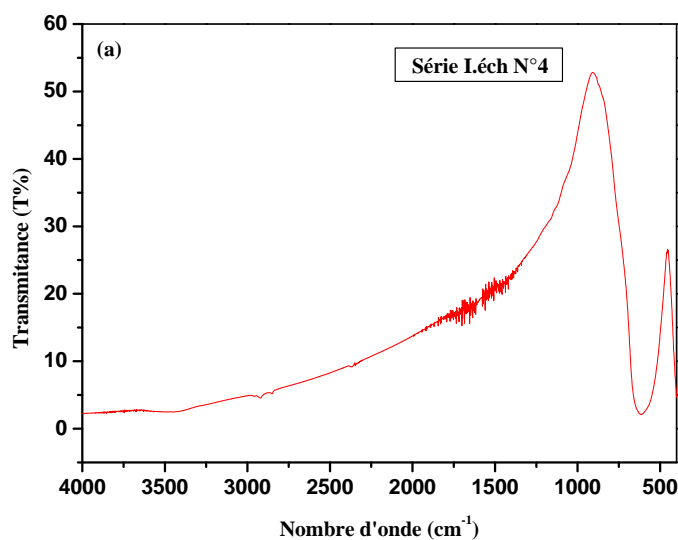


Figure III.3.a : Spectre d'absorption IR de la composition  $\text{Pb}_{0.95}\text{La}_{0.05}[\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.45}(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{0.05}]_{0.9875}\text{O}_3$  calcinée à 800 °C.

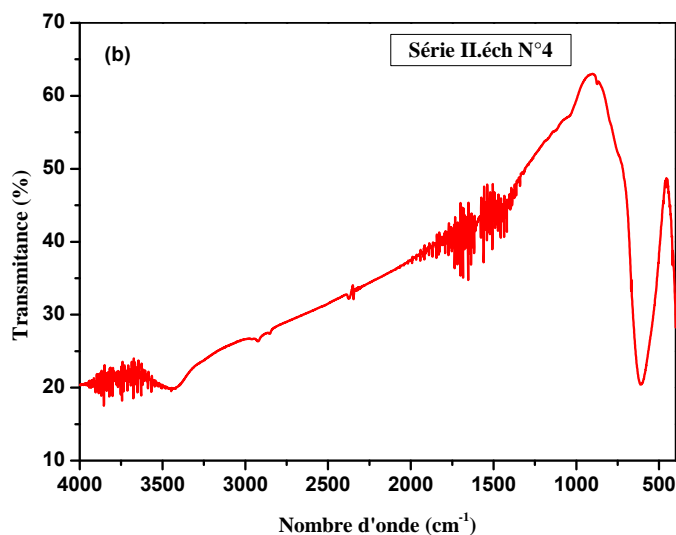


Figure III.3.b : Spectre d'absorption IR de la composition  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.45}(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$  calcinée à 800 °C.

Dans les deux spectres on observe une bande entre  $800\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée aux bande de vibration de la liaison B-O[24-28]. Elle caractérise la bande d'absorption de la structure pérovskite. Ce qui confirme la formation et la stabilisation de la structure pérovskite à  $800\text{ °C}$ . Pour le deuxième spectre la bande aux alentours de  $3400\text{ cm}^{-1}$  Peut être attribué à la bande de vibration d'OH de l'eau.

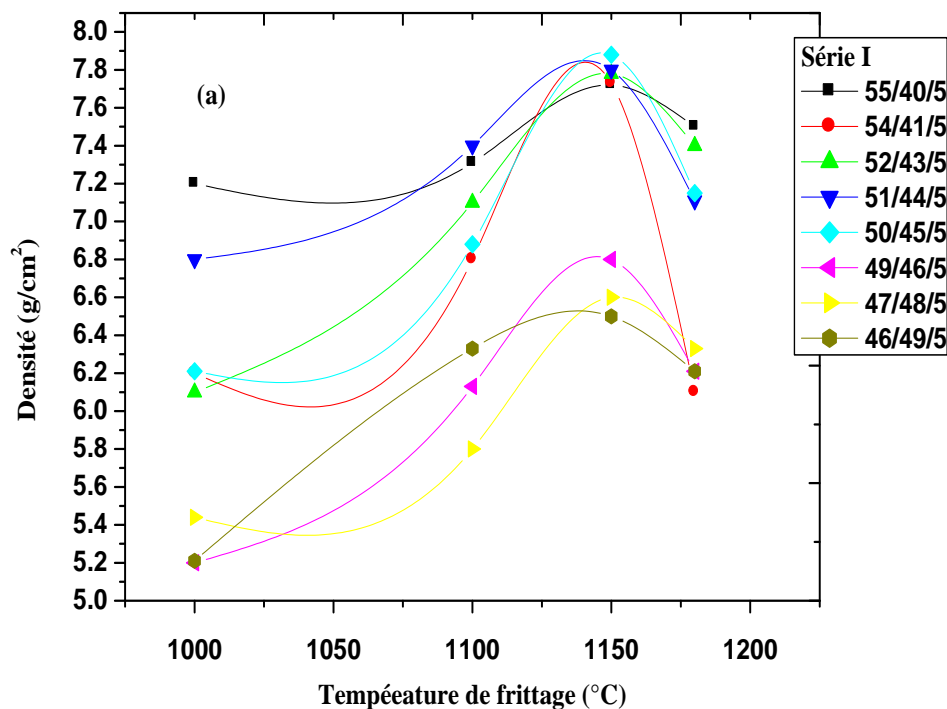
### III.7. Etude morphologique des céramiques PLZT-PMI.

#### III.7.1. Densité

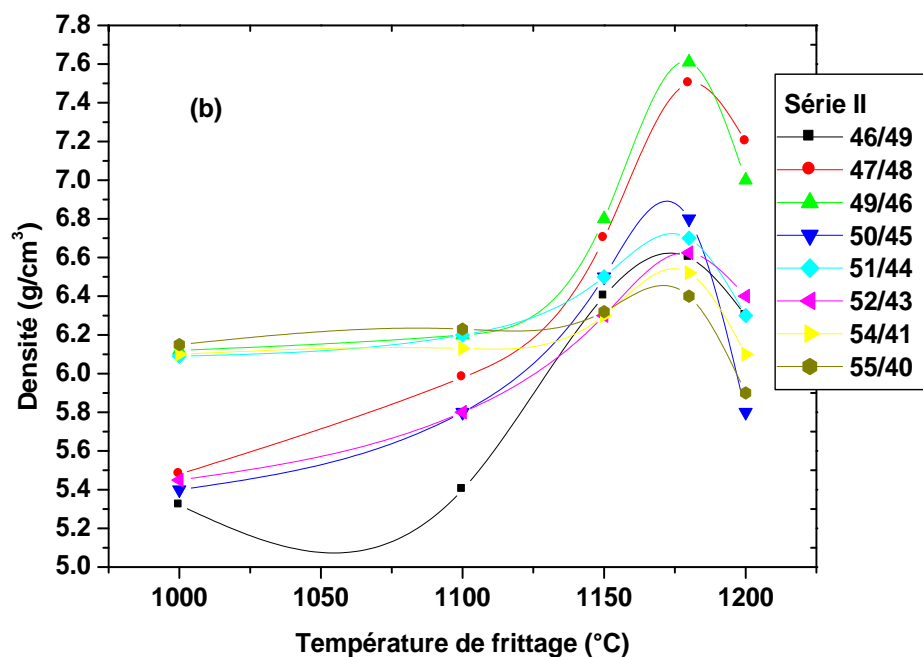
##### ▼ Evolution de la densité en fonction de la température de frittage

La densité de PLZT-PMI est étudiée en fonction du taux Zr/Ti et en fonction de la température de frittage. Cette étude est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage maximale.

Les courbes de la variation de la densité de tous les échantillons de PLZT-PMI sont présentées en fonction de température de frittage sur les figures III.4 (a) et (b).







*Figure III.4: Evolution de la densité en fonction de la température de frittage: (a) pour série I. (b) pour série II.*

Les courbes de la variation de la densité en fonction de la température de frittage pour les deux séries ont la même allure, c'est-à-dire la densité croît avec la température de frittage pour atteindre une valeur maximale (pour la série I la température de frittage maximal est 1150°C alors que pour la série II est de 1180°C), cette valeur est donc la température de frittage optimale, puis elle diminue.

L'augmentation de la densité implique une diminution du nombre et de dimension des pores, ce qui signifie que le volume de la maille diminue et donc la structure devient plus compacte.

La température de frittage optimale dépend de plusieurs paramètres tel que : l'addition des impuretés, la vitesse de frittage, le temps de maintien ainsi que la quantité de  $\text{PbZrO}_3$  ajoutée pour minimiser la volatilisation de  $\text{PbO}$ .

### ▼ Evolution de la densité en fonction de la composition

La variation de la densité en fonction du taux de Zr pour les différentes compositions frittée (à la température de frittage optimale) est illustrée sur les figures III.5.(a) et (b)

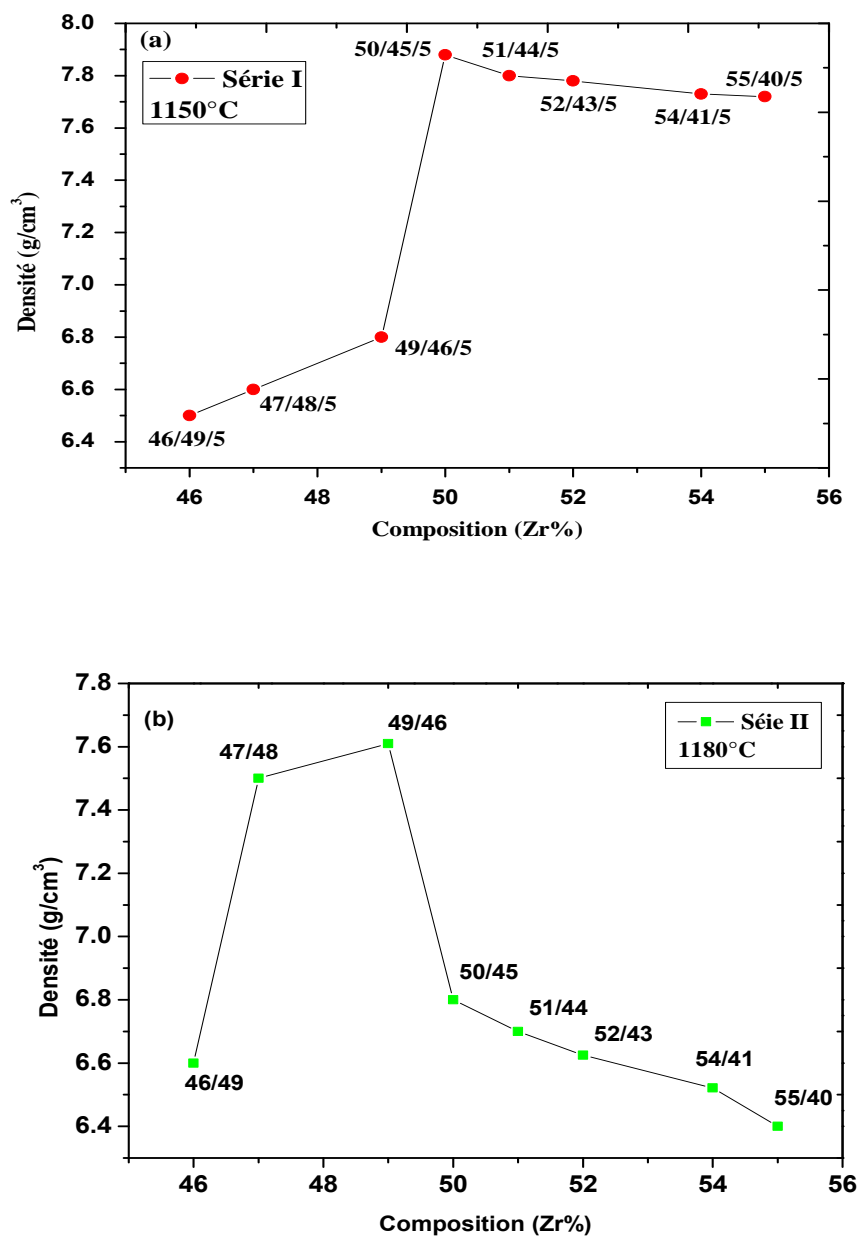


Figure III.5: Evolution de la densité en fonction de la composition  
A la température de frittage optimale : (a) pour série I.  
(b) pour série II.

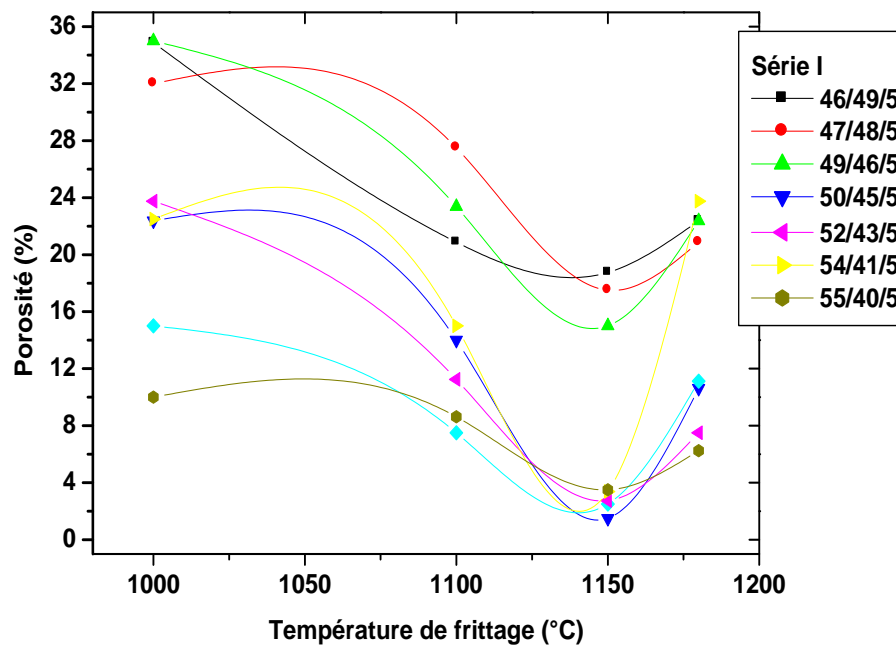
Pour la première série la figure III.(a) montre que la densité augmente avec l'augmentation de la concentration en Zr jusqu'à atteindre une valeur maximale de  $7.88 \text{ g/cm}^3$  (98.5 % de la densité théorique) à  $\text{Zr} = 50\%$  (échantillon N°4) puis elle diminue.

La même évolution est observée pour la série II, Pour la deuxième série aussi l'échantillon N°3 présente la meilleure valeur de la densité est de l'ordre  $7.61 \text{ g/cm}^3$  (94.18 % de la densité théorique).

On peut prétendre que les deux compositions N°4 pour la série I et N°3 pour la série II ont les meilleures propriétés par rapport aux autres échantillons.

### III.7.2.Porosité

Les figures III.6 présentent la variation de la porosité en fonction de la température de frittage pour les différents échantillons. Nous constatons que l'allure des courbes de la porosité est l'inverse de celles de la densité, elle diminue jusqu'à un minimum qui correspond à la densité maximale puis elle augmente.



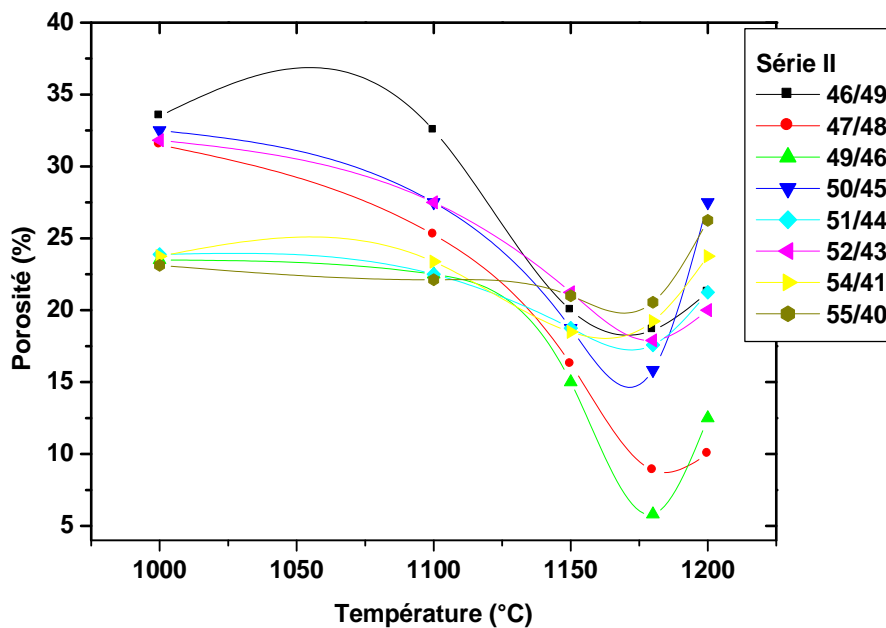
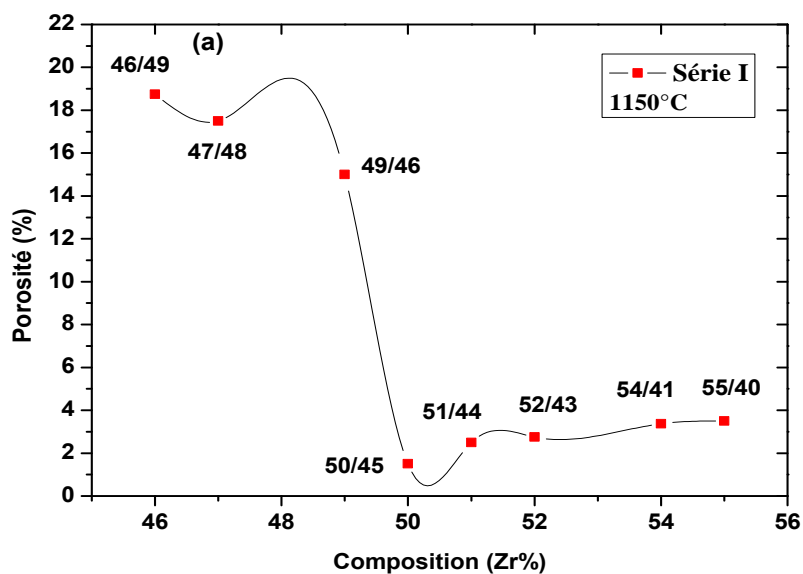
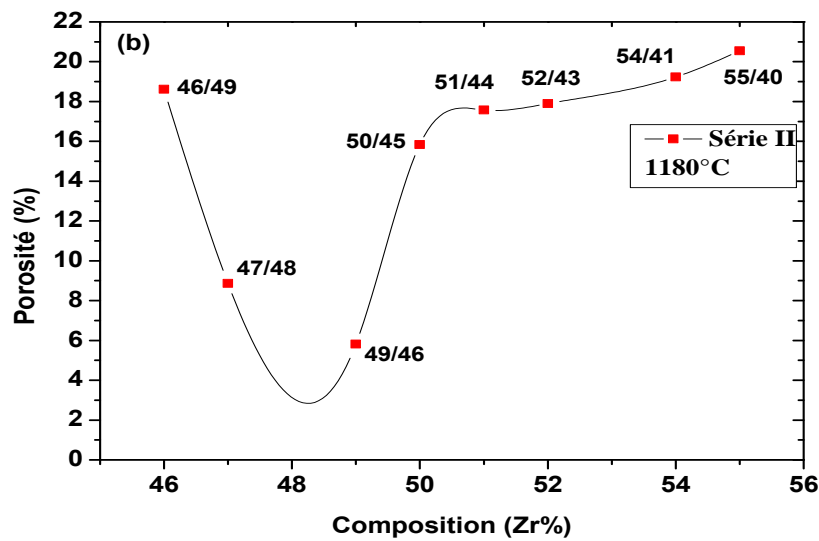


Figure III.6: Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage.

Les valeurs de la porosité pour les échantillons 50/45/5 (à 1150°C) et 49/46 (à 1180°C) sont respectivement 0.015 et 0.0581 (Fig III.7).



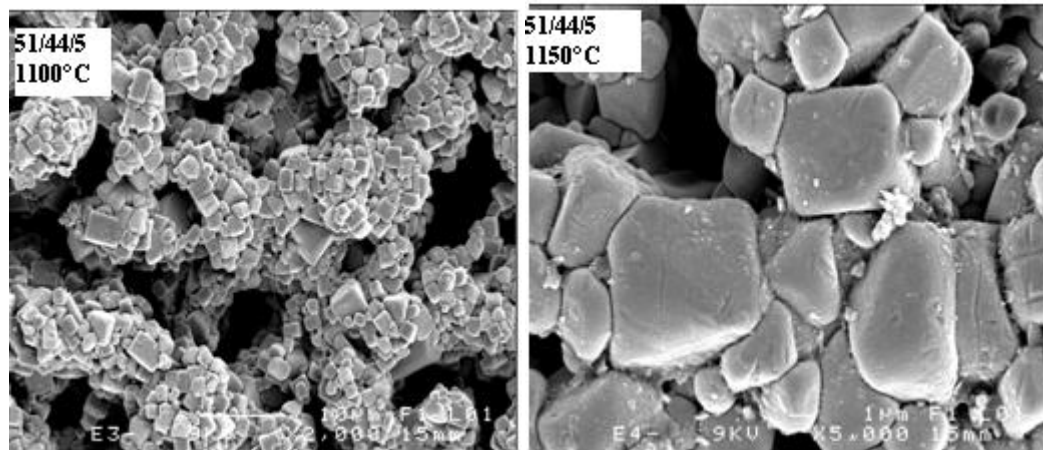


*Figure III.7: Evolution de la porosité en fonction de la composition à la température de frittage optimale : (a) pour série I. (b) pour série II.*

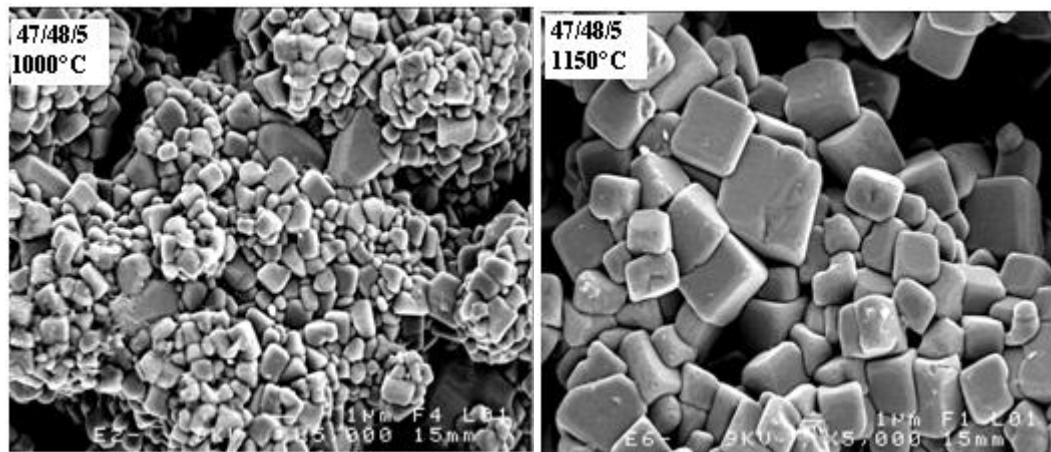
### III.7.3. Observations par Microscope électronique à balayage et analyse X-EDS :

#### III.7.3.1. Micrographies MEB :

La microscopie électronique à balayage nous permet de voir la dépendance éventuelle, morphologique ou dimensionnelle des grains liés à la température de frittage. Elle permet aussi d'évaluer qualitativement la présence de la porosité et les phases secondaires. La figure III.8 présente des micrographes du MEB pour deux échantillons appartenant à la série I à différentes température de frittage.



(a)



(b)

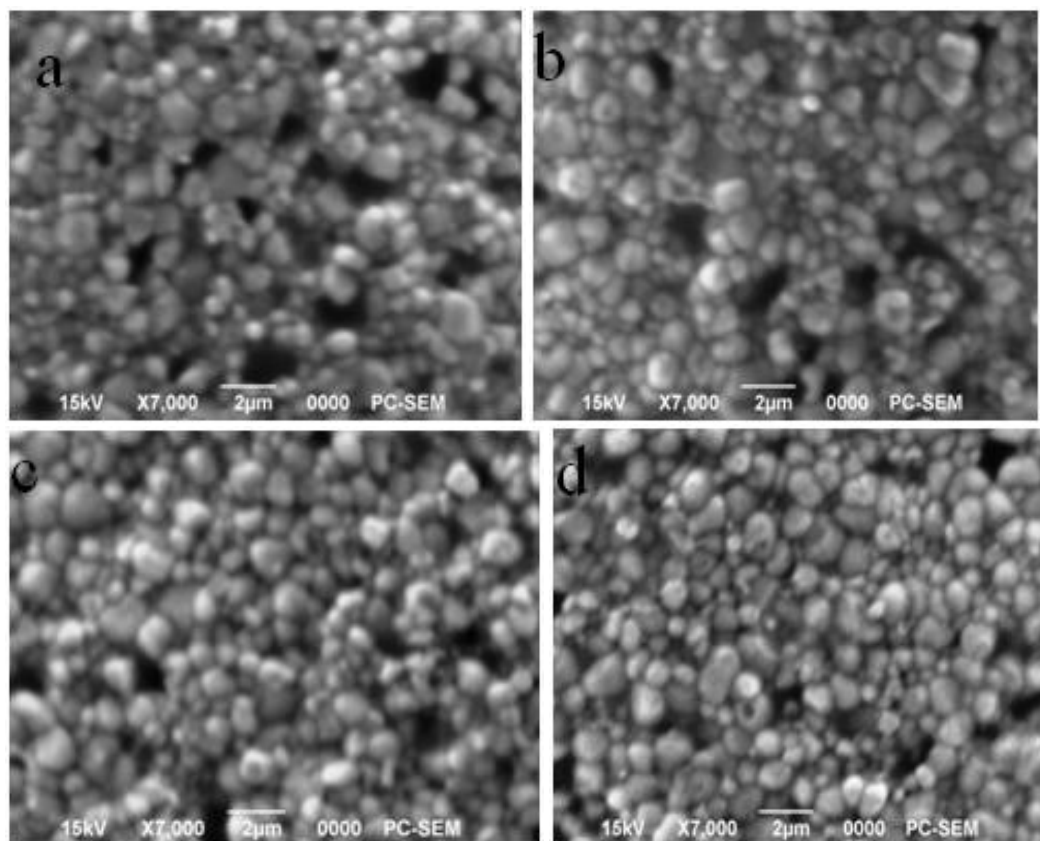
**Figure.III.8: Micrographes du MEB pour les deux échantillons:  
(a) échantillon (51/44/5), échantillon (47/48/5).**

Pour l'échantillon N°5(51/44/5), la taille moyenne des grains augmente avec l'augmentation de la température de frittage de 3.031  $\mu\text{m}$  à 1100°C jusqu'à 5.323  $\mu\text{m}$  à 1150 °C pour former une solution plus dense.

De même la taille des grains pour la composition N°2 (47/48/5) augmente avec l'augmentation de la température de frittage de 1.682  $\mu\text{m}$  à 1000 °C jusqu'à 3.205  $\mu\text{m}$  à 1150 °C.

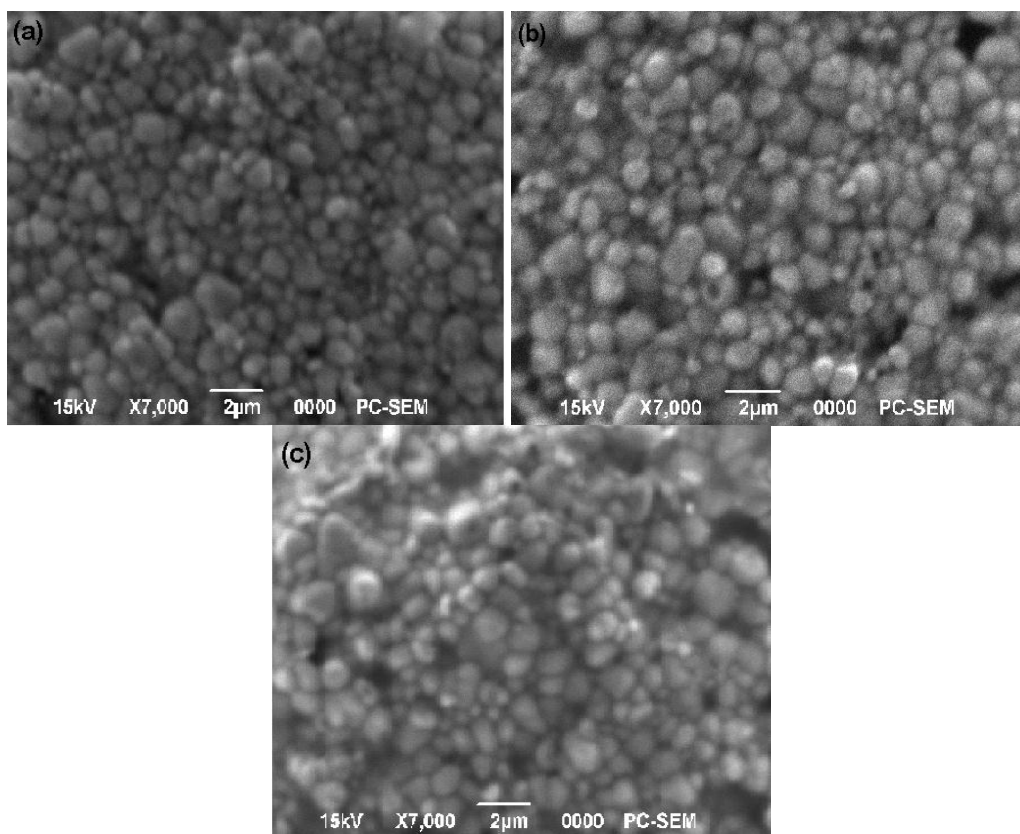
On remarque une augmentation significative avec l'augmentation du taux de Zr à la même température de frittage (1150°C), qui peut avoir à l'origine de la diminution des lacunes d'oxygène dans les PZT [29].

La figure III.9 montre les micrographes MEB des surfaces libres d'un échantillon de la série II à différentes température de frittage. On remarque qu'on augmentant la température de frittage la taille moyenne des grains augmente légèrement alors que le nombre et la taille des pores diminue. La taille moyenne des grains est de 1,151  $\mu\text{m}$  qui devient 1,565  $\mu\text{m}$  à la température 1180°C.



**Figure.III.9: Micrographes du MEB pour l'échantillon:  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.45}(\text{Mo}_{1/3},\text{In}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$  à différentes température de frittage : (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1150°C, (d) 1180°C.**

La microstructure des céramiques de la série II à la température de frittage optimale (1180 °C) avec 55%(a), 51% (b) et 50% (c) de la concentration en Zr est représentée sur la figure III.10. A première vue, les trois compositions semblent homogènes avec des tailles de grains presque identiques.



**Figure.III.10: Micrographes du MEB pour l'échantillon à la température de frittage 1180 °C:**

(a) :  $Pb[Zr_{0.55}Ti_{0.40}(Mo_{1/3},In_{2/3})_{0.05}]O_3$

(b) :  $Pb[Zr_{0.51}Ti_{0.44}(Mo_{1/3},In_{2/3})_{0.05}]O_3$

(c)  $Pb[Zr_{0.50}Ti_{0.45}(Mo_{1/3},In_{2/3})_{0.05}]O_3$

### III.7.3.2. Analyse X-EDS :

L'analyse X-EDS a été menée parallèlement à l'analyse MEB sur les surfaces des échantillons frittés. Cette analyse permet l'identification des éléments constituant notre céramique. Les résultats d'analyse pour les compositions :

$Pb_{0.95}La_{0.05}[Zr_{0.49}Ti_{0.46}(Mo_{1/3}In_{2/3})_{0.05}]_{0.9875}O_3$  et  $Pb[Zr_{0.47}Ti_{0.48}(Mo_{1/3}In_{2/3})_{0.05}]O_3$  frittées à 1180 °C sont présentés dans les figures III.11 (a,b).



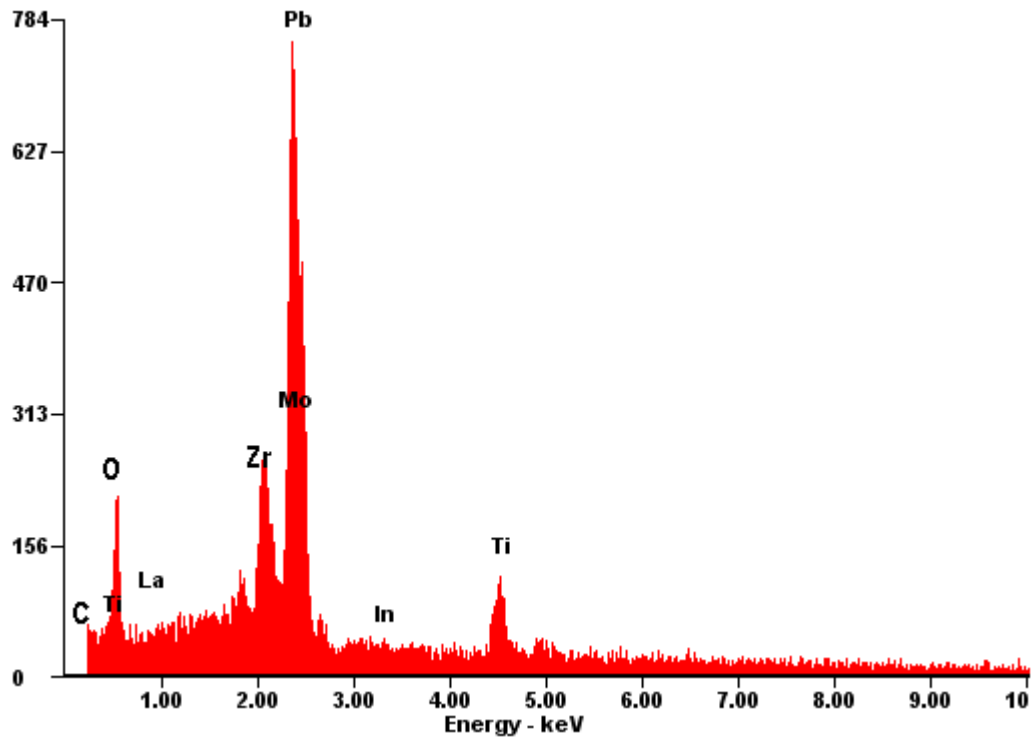


Figure.III.11.a. Spectre du X-EDS pour l'échantillon  $Pb_{0.95}La_{0.05}[Zr_{0.49}Ti_{0.46}(Mo_{1/3}In_{2/3})_{0.05}]_{0.9875}O_3$  fritté à 1150 °C.

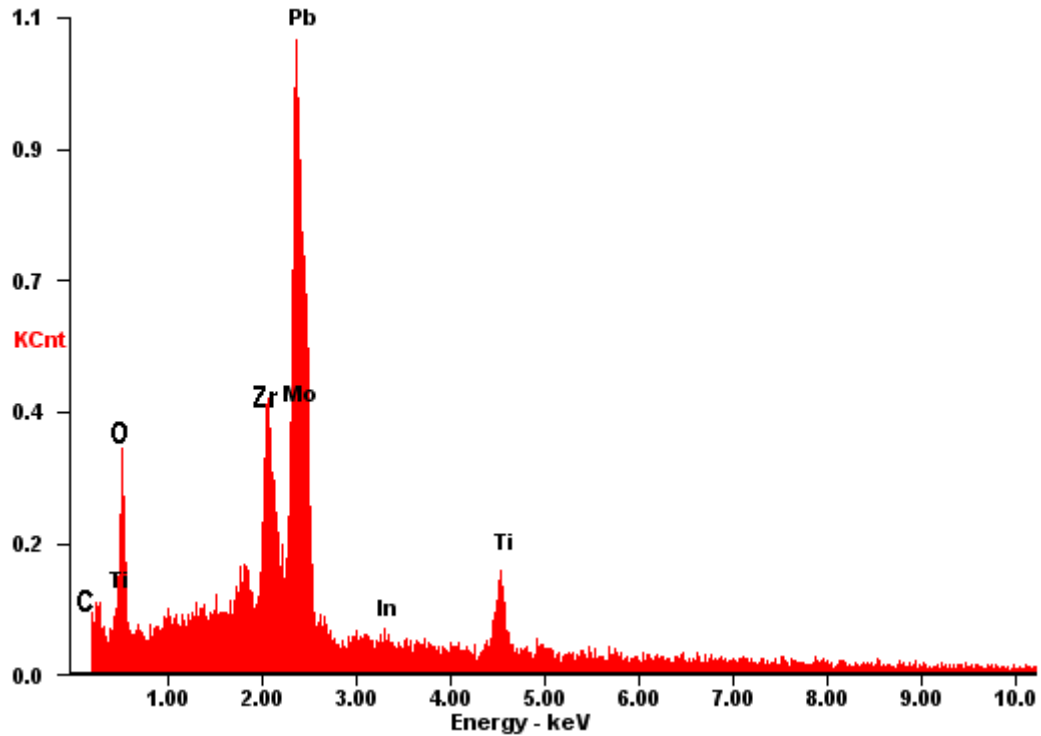


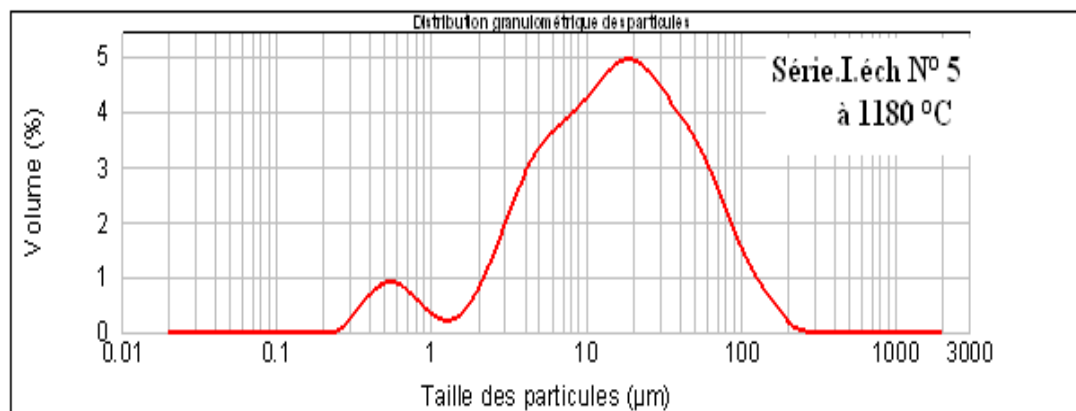
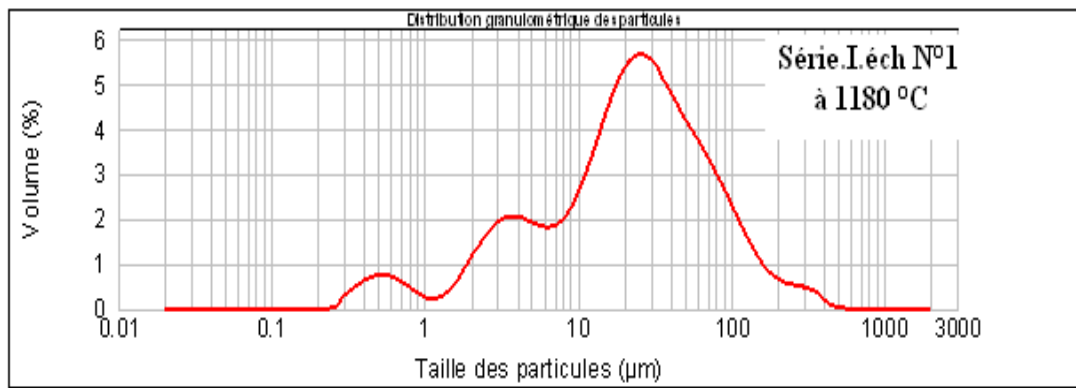
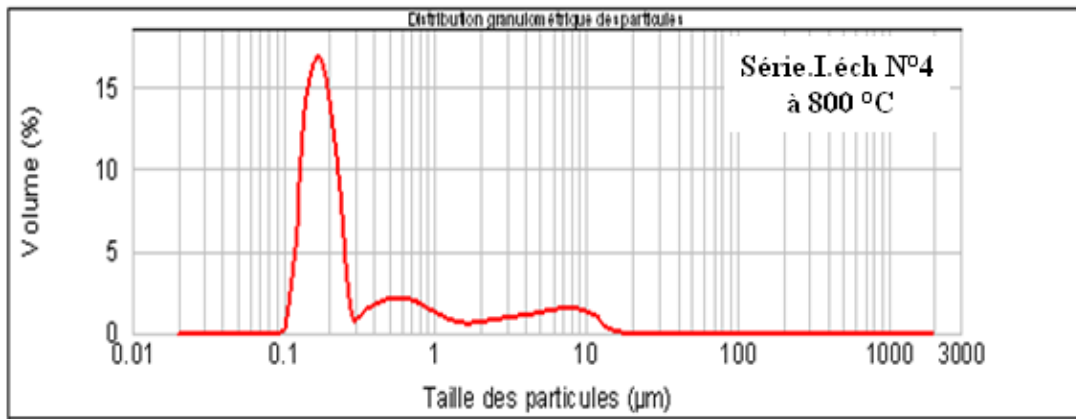
Figure.III.11.b. Spectre du X-EDS pour l'échantillon :  $Pb[Zr_{0.47}Ti_{0.48}(Mo_{1/3}In_{2/3})_{0.05}]O_3$  frittée à 1180°C.

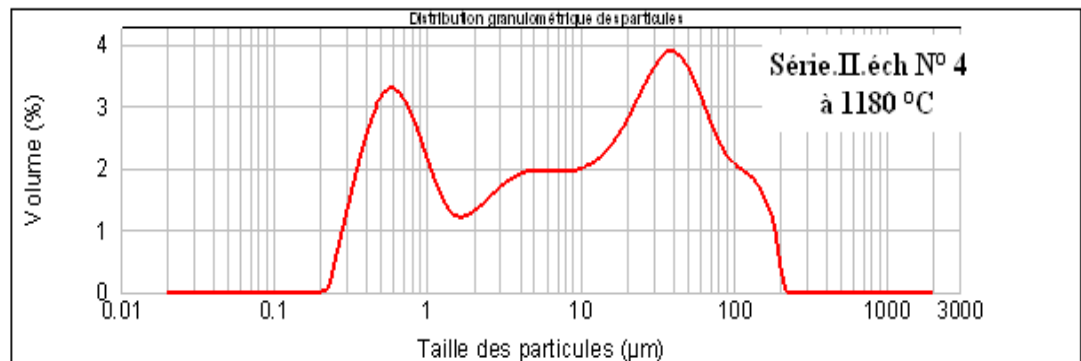
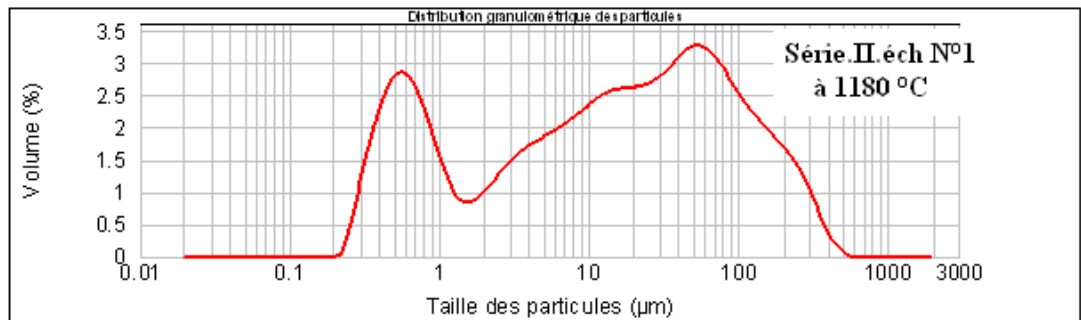
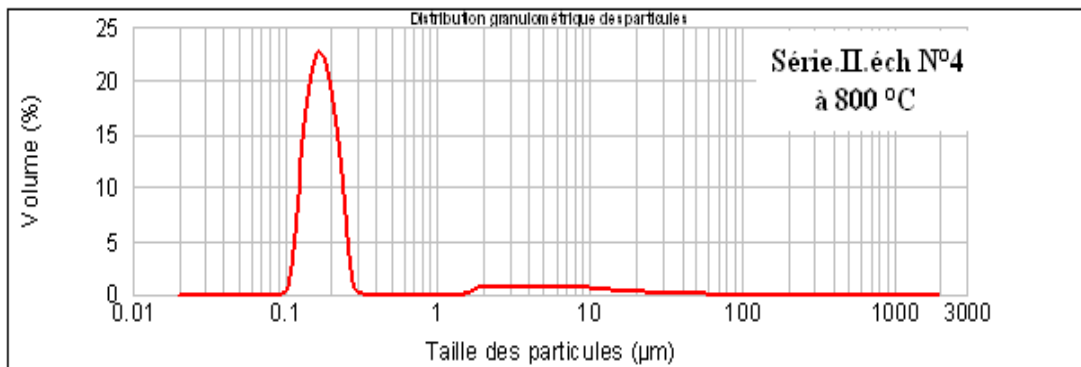
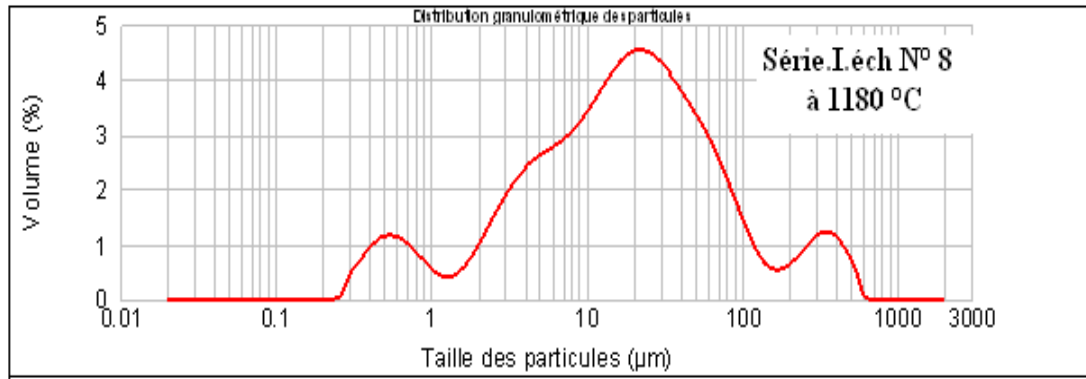
On peut observer clairement les pics détectant les éléments principaux et les dopants.

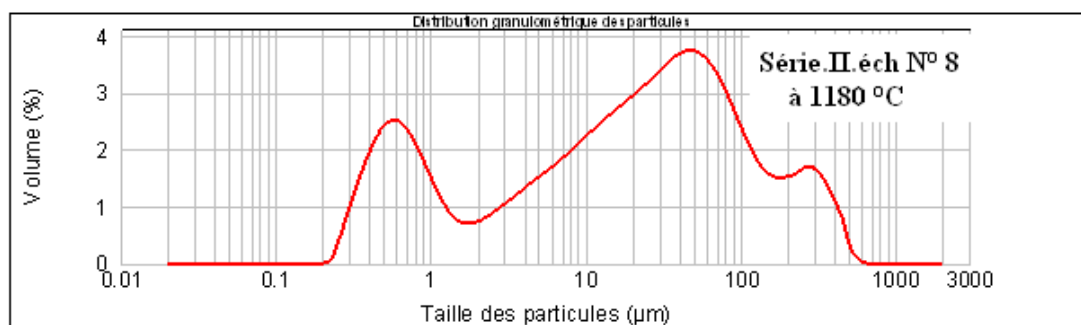
### III.7.4. : Distribution granulométrique :

Les mesures granulométriques sont effectuées en voie liquide. La poudre est mise en suspension dans 600 ml d'eau en ajoutant d'hexamétaphosphate de sodium (dispersant) et est dispersée par ultrasons pendant 15 minutes.

L'analyse granulométrique des poudres de PZT pour différents échantillons à température de calcination 800 °C et à la température de frittage 1180 °C sont données ci-dessus :







**Figure.III.12 : distribution granulométrique laser de quelque échantillon des deux séries à la température 800°C et 1180°C.**

On a résumé les caractéristiques de chaque spectre dans le tableau.III.2

**Tableau.III.2. les caractéristiques des spectres de la distribution granulométrique.**

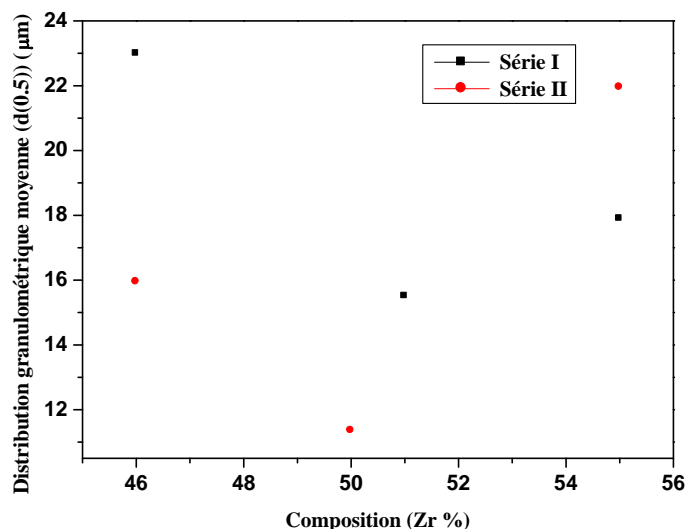
Série	Echantillon	Température de frittage (°C)	d(0.5) (µm)
<b>I</b>	N°4	800	0.201
	N°1	1180	22.985
	N°5	1180	15.500
	N°8	1180	17.891
<b>II</b>	N°4	800	0.178
	N°1	1180	15.94
	N°4	1180	11.349
	N°8	1180	21.947

Les poudres de PZT calciné à 800 °C présentant des distributions granulométriques étroites (0.1-1µm) et des répartitions granulométriques unimodales en nombre de particules. A partir des données du tableau III.2 on remarque qu'à la même température de calcination (800 °C), le dopage de 5% par Lantane augmente le diamètre moyen des particules (d(0.5)) de 0.178 µm à 0.201 µm.

L'analyse granulométrique des poudres des deux séries à la température de frittage 1180 °C, obtenue à l'aide d'un granulomètre laser, met en évidence deux ou trois populations pour les différents échantillons étudiés dans une gamme de 0.250 µm et 500 µm.

La figure III.13. présente la variation de la taille moyenne des particules ( $d(0.5)$ ) à la température de frittage 1180 °C pour des échantillons appartenant aux deux séries. On constate une diminution puis une augmentation de la taille moyenne des particules en passant de la phase quadratique à la frontière morphotrope de phase vers la phase rhomboédrique.

On est assez loin des observations réalisées au MEB où l'on pouvait mesurer une taille moyenne entre 1 et 6  $\mu\text{m}$  pour la série I et 1 et 2  $\mu\text{m}$  pour la série II. La technologie de dispersion en milieu aqueux sous ultrason ne permet pas de désagglomérer totalement ce type de poudre. L'analyse granulométrique réalisée par diffraction laser reste donc très approximative dans ce cas.

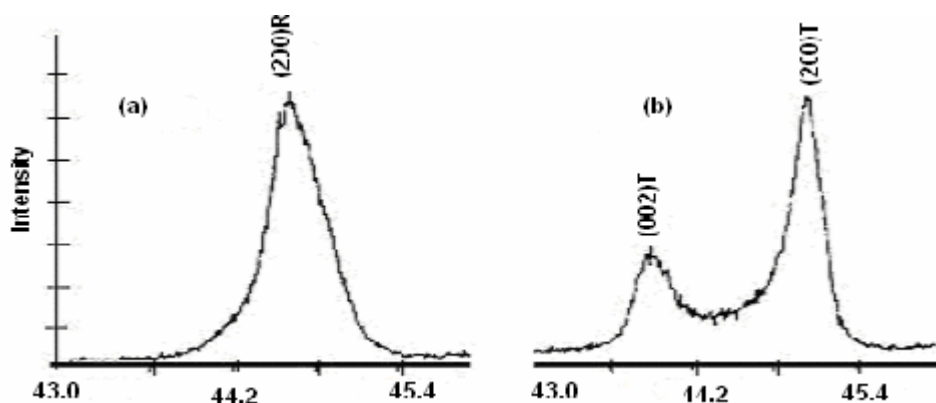


*Figure.III.13. La variation de la distribution granulométrique moyenne en fonction du pourcentage en zirconium pour les deux séries à la température de frittage 1180 °C*

### III.8. Etude cristallographique des PLZT-PMI

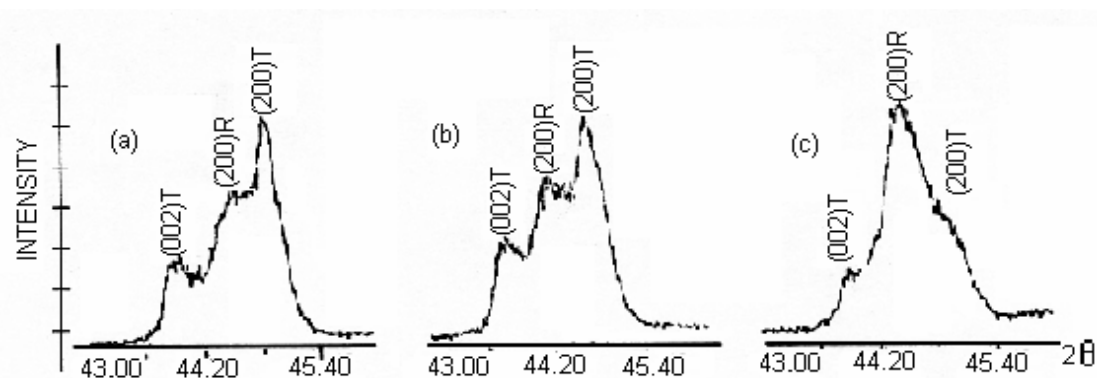
Au-dessous de la température de Curie la structure de la céramique piézoélectrique de type PZT, se présente sous la forme de deux phases, l'une tétragonale (T) correspondant à la composition riche en  $\text{PbTiO}_3$ , l'autre rhomboédrique (R) correspondant à la composition riche en  $\text{PbZrO}_3$ . Dans la structure rhomboédrique (R), la raie (200) reste inchangé Figure III.13.a, alors que

dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002) (figure III.14.b) [30-31].



**Figure III.14: Spectres de diffraction des phases: rhomboédrique (R) et tétragonale (T).**

Les échantillons de la zone de coexistence, c'est-à-dire ceux qui contiennent les deux phases ferroélectriques (T+R) sont caractérisés par des spectres qui résultent d'une superposition des spectres de deux phases. Les différentes allures qui caractérisent la frontière morphotropique de phase peuvent être représentées par 3 types de diagramme de diffraction selon les figures III.15 (a, b, c).



**Figure III.15: Différentes allures des spectres de diffraction (XRD) typiques des phases quadratique-Rhombohédrique (T+R).**

Il est à noter que la coexistence des deux phases tétragonale et rhomboédrale n'est pas observable seulement dans la région angulaire  $43^\circ < 2\theta < 47$  correspondante au triplement des raies (002)T, (200)R, (200)T, mais aussi cette coexistence peut être

détectée dans plusieurs régions dans le spectre. Le **tableau III.3** résume les régions en  $2\theta$  les plus importantes de coexistence des deux phases T et R.

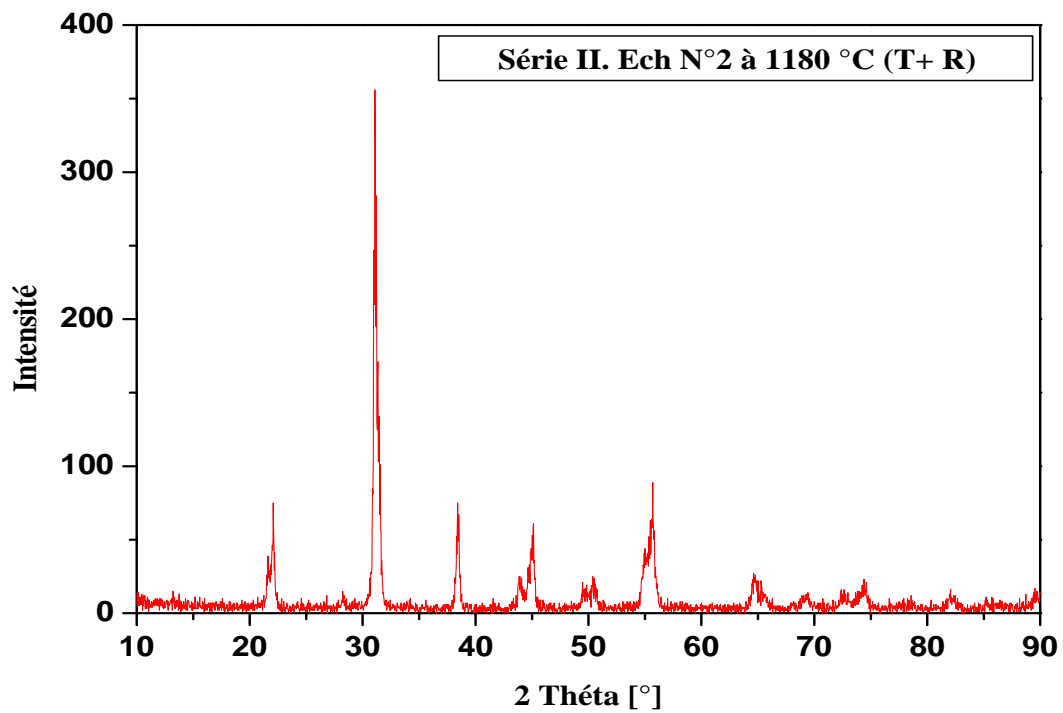
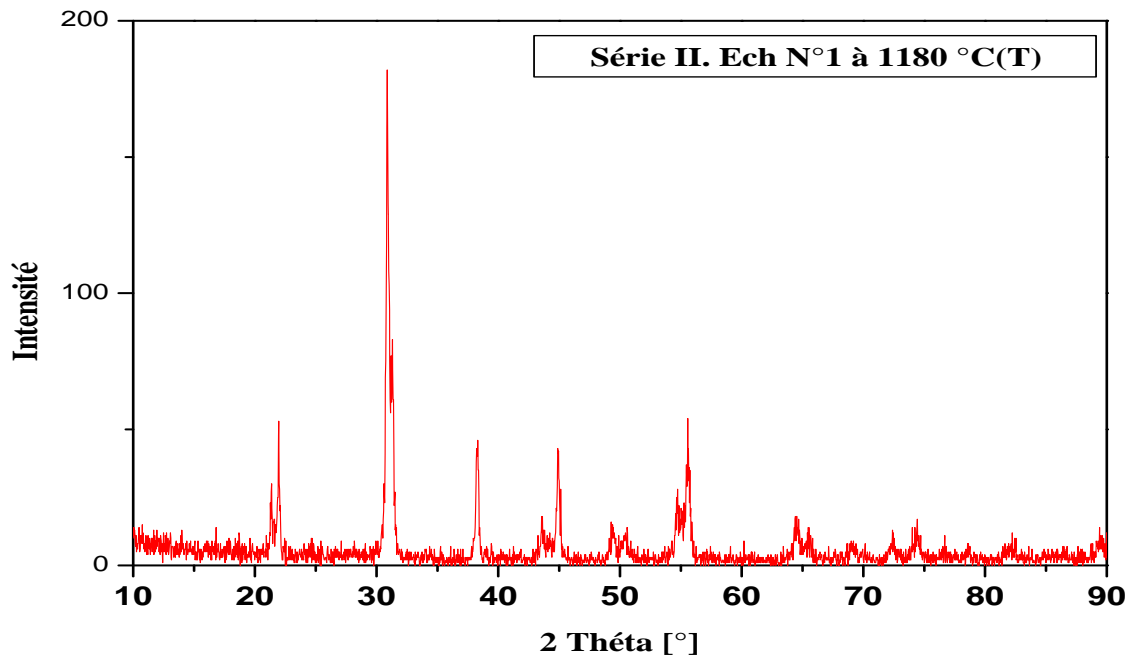
**Tableau III.3: Région de coexistence des phases  
Tétragonale-Rhomboédrale et l'indexation des plans correspondant.**

$2\theta$ (°)	(hkl) <sub>T</sub>	(hkl) <sub>R</sub>
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)

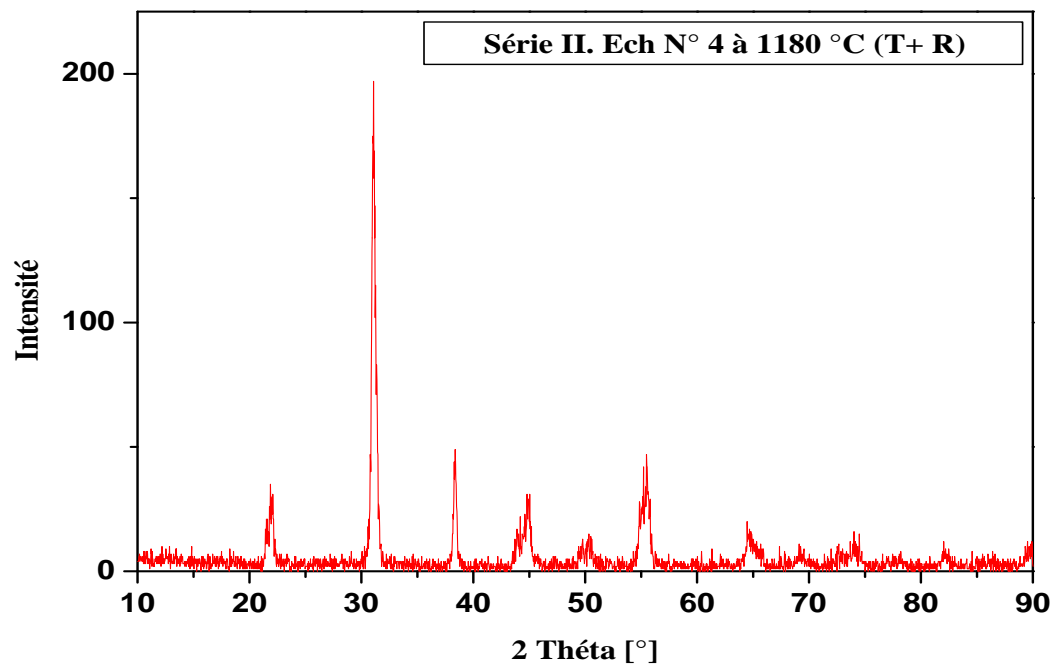
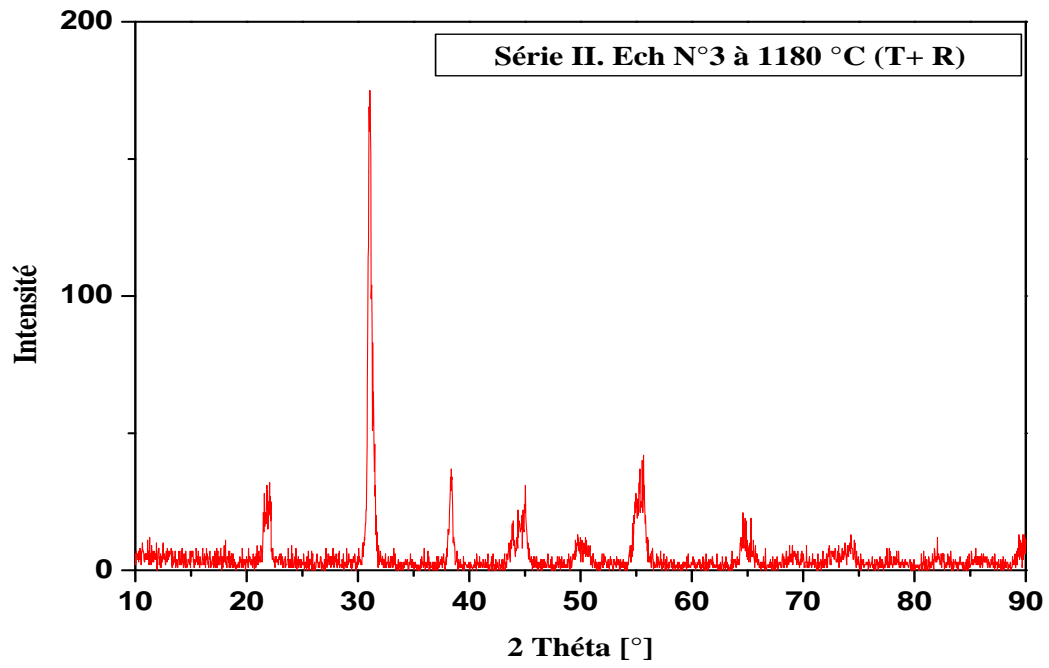
Les échantillons frittés à 1180 °C sont soigneusement broyés, puis analysés par diffraction des rayons X pour établir les phases cristallographiques à l'aide d'un diffractomètre D8 ADVANCE(BRUCKER) utilisant le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda_{K\alpha1} = 1.54056 \text{ \AA}$  et  $\lambda_{K\alpha2} = 1.54439 \text{ \AA}$ ). Les résultats obtenus concernant nos compositions, sont représentés par leurs spectres (Fig.III.16) et sur le **tableau III.4**.

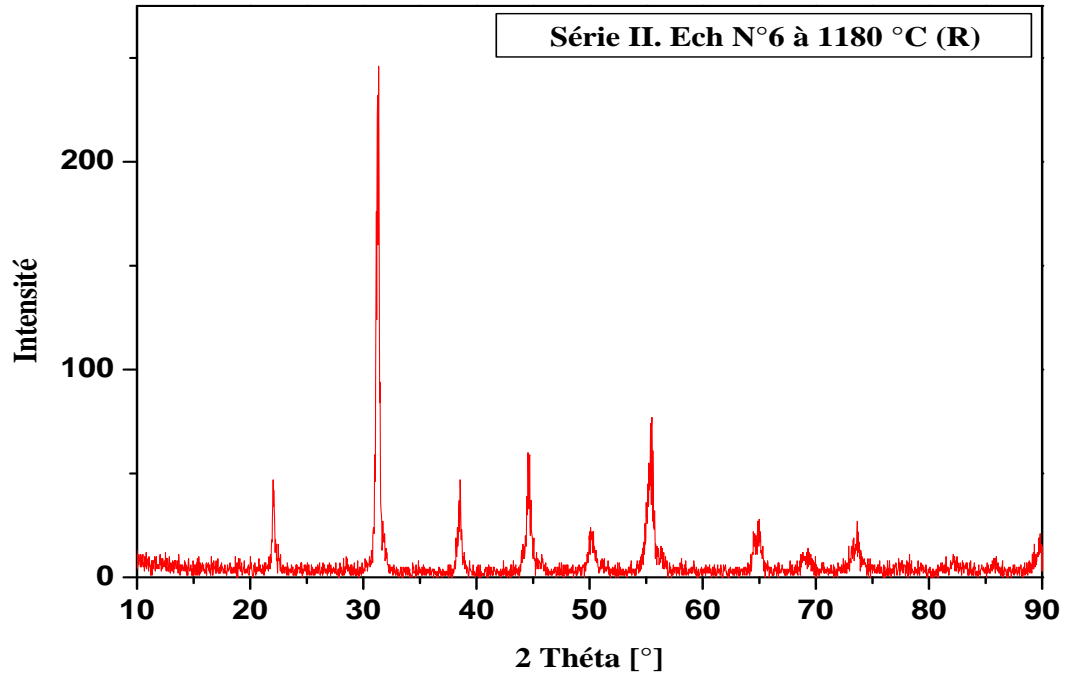
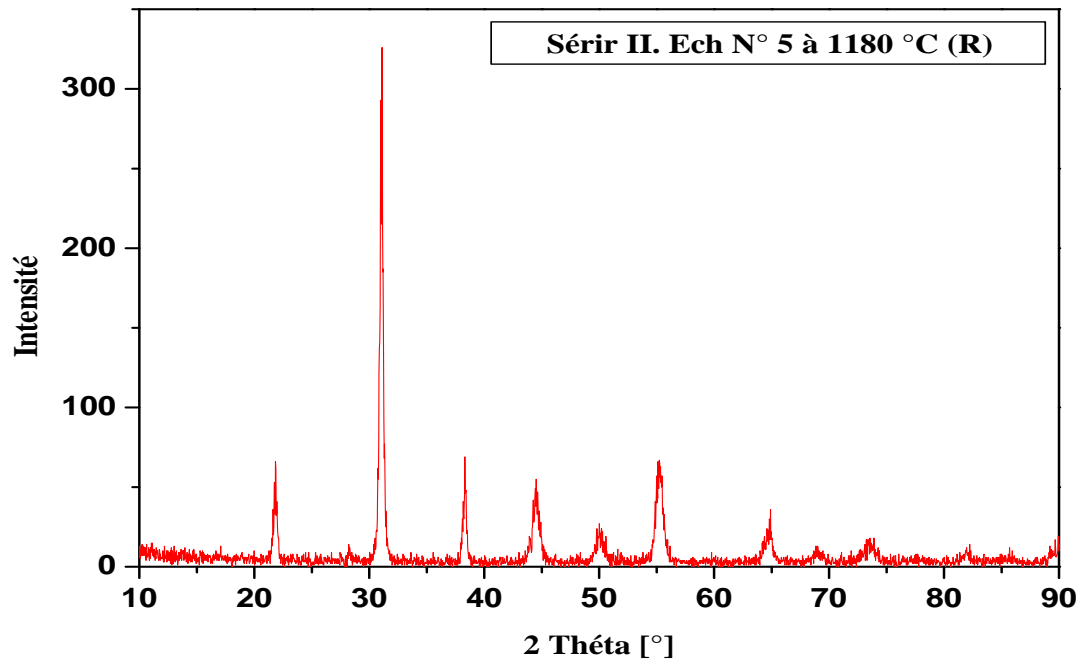
**Tableau III.4: Nature des phases cristallographiques à différentes  
température de frittage 1180 °C.**

N° Série	N° Echantillon	Phase Cristallographique à 1180°C
Série I	1	T
	2	T
	3	T
	4	T+R
	5	T+R
	6	R
	7	R
	8	R
Série II	1	T
	2	T+R
	3	T+R
	4	T+R
	5	R
	6	R
	7	R
	8	R









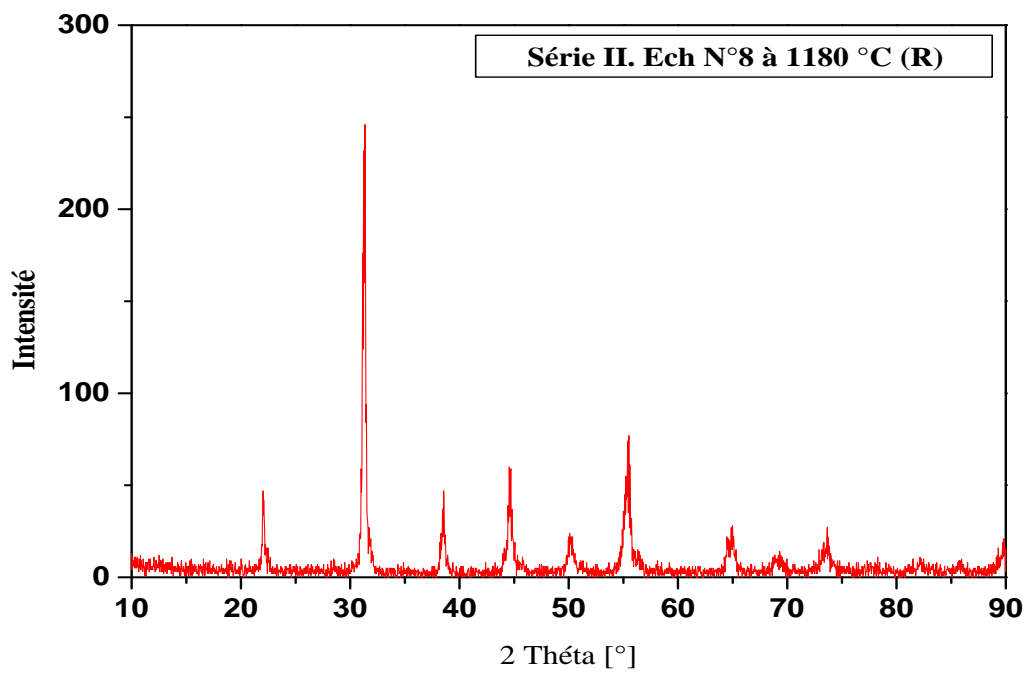
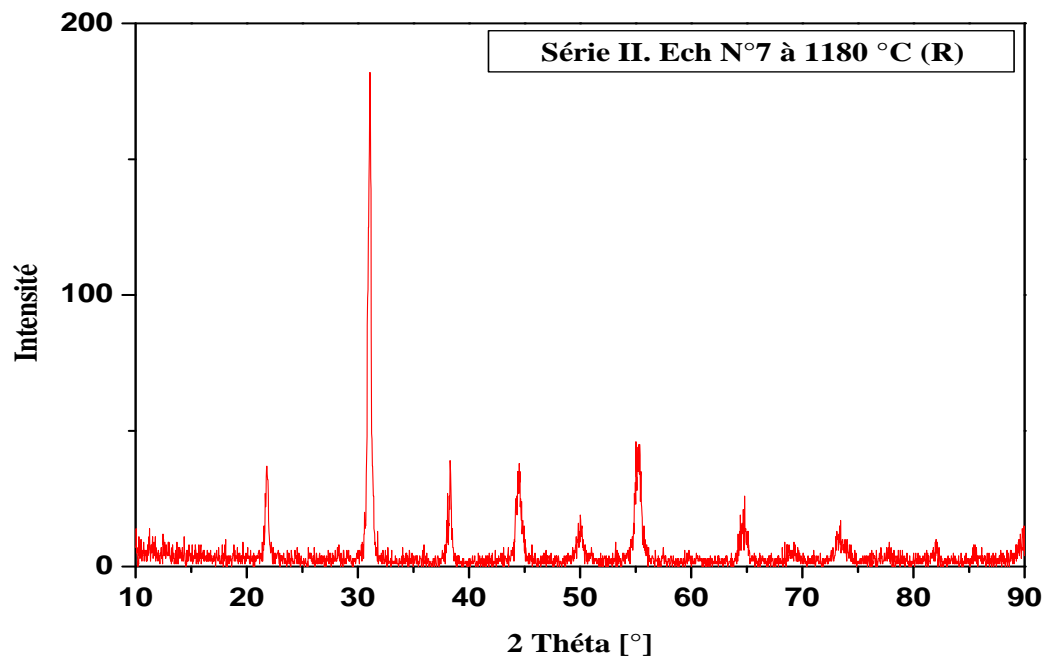


Figure .III.16 : Les diagrammes de rayons X des céramiques de la série II frittées à 1180 °C.

Pour mieux voir et localisé la frontière morphotropique de phase on a refait les spectres dans la gamme de  $2\theta$  entre  $40^\circ$  et  $50^\circ$  avec un pas de  $0.02^\circ$  et un temps de comptage de 5 secondes. Les différents spectres sont représentés dans la figure III.17.

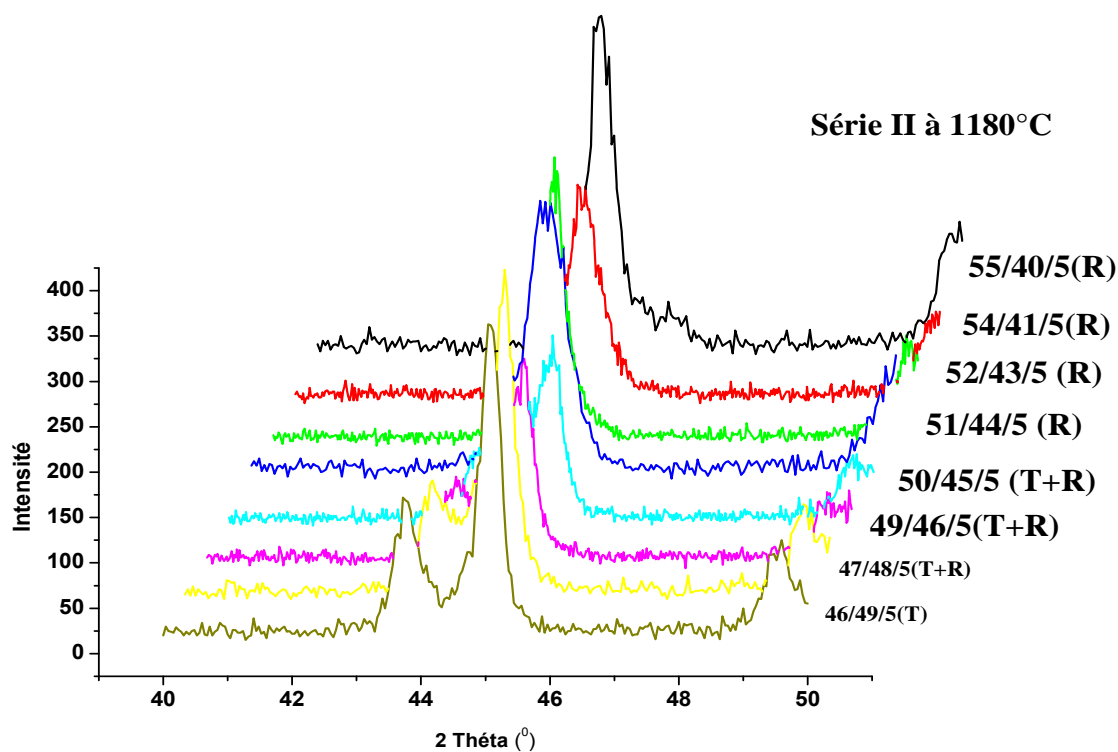
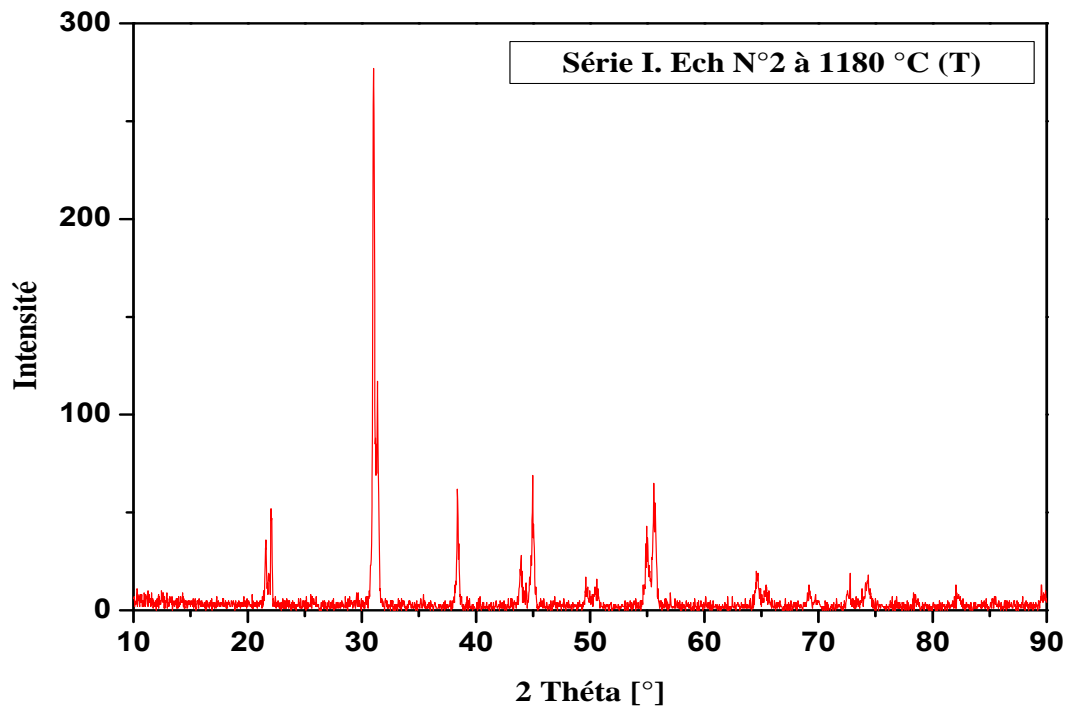
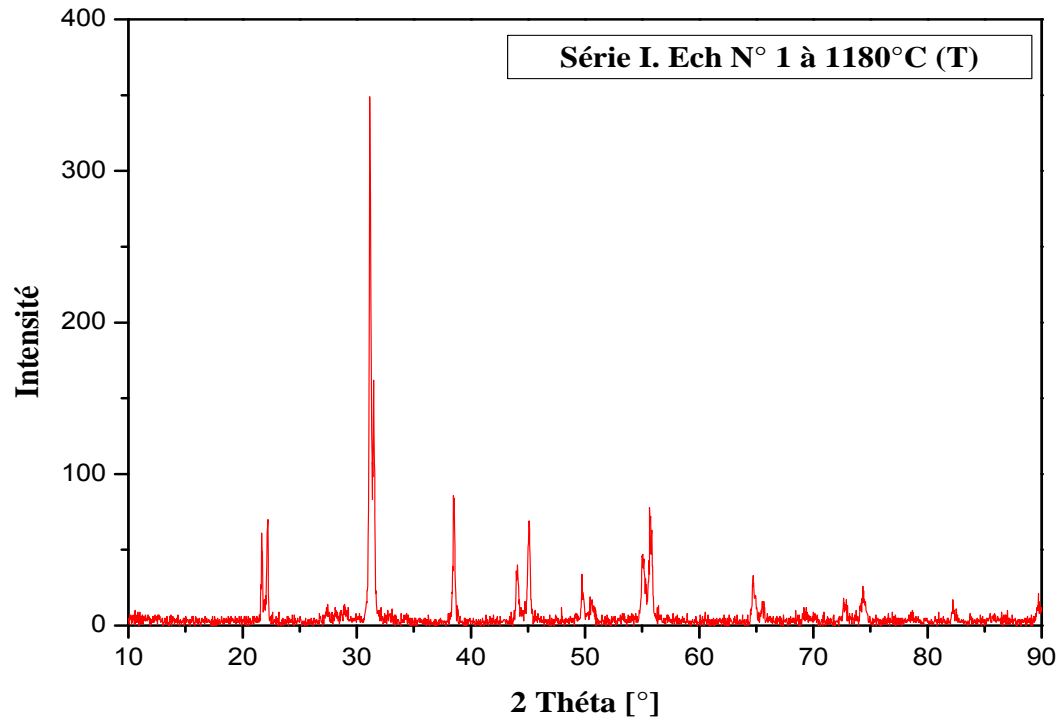
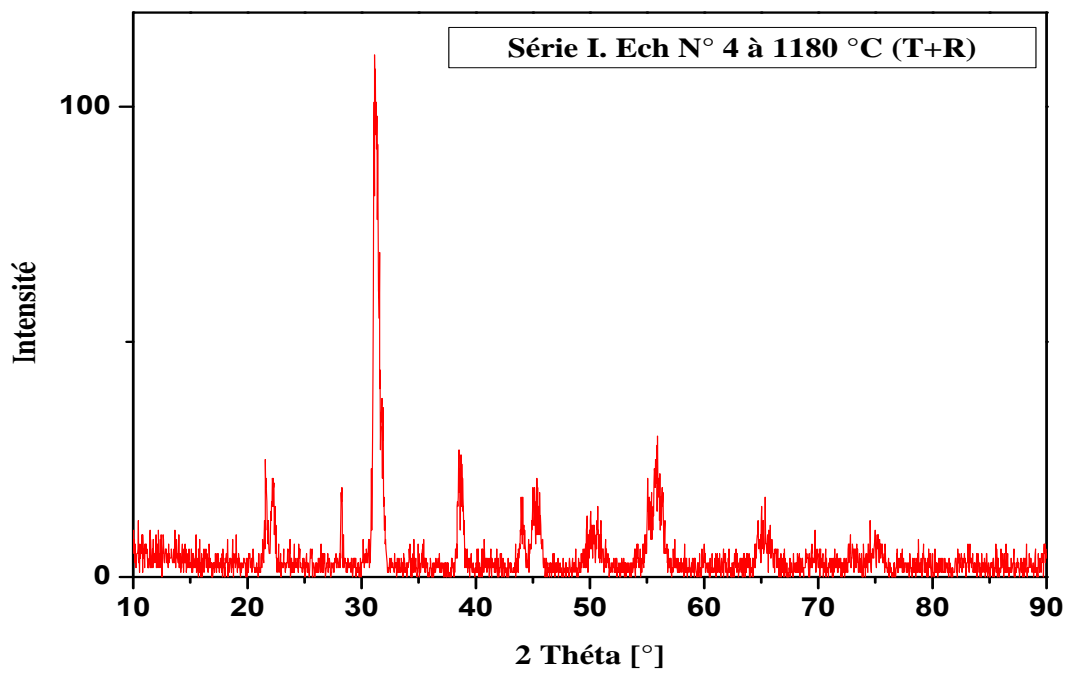
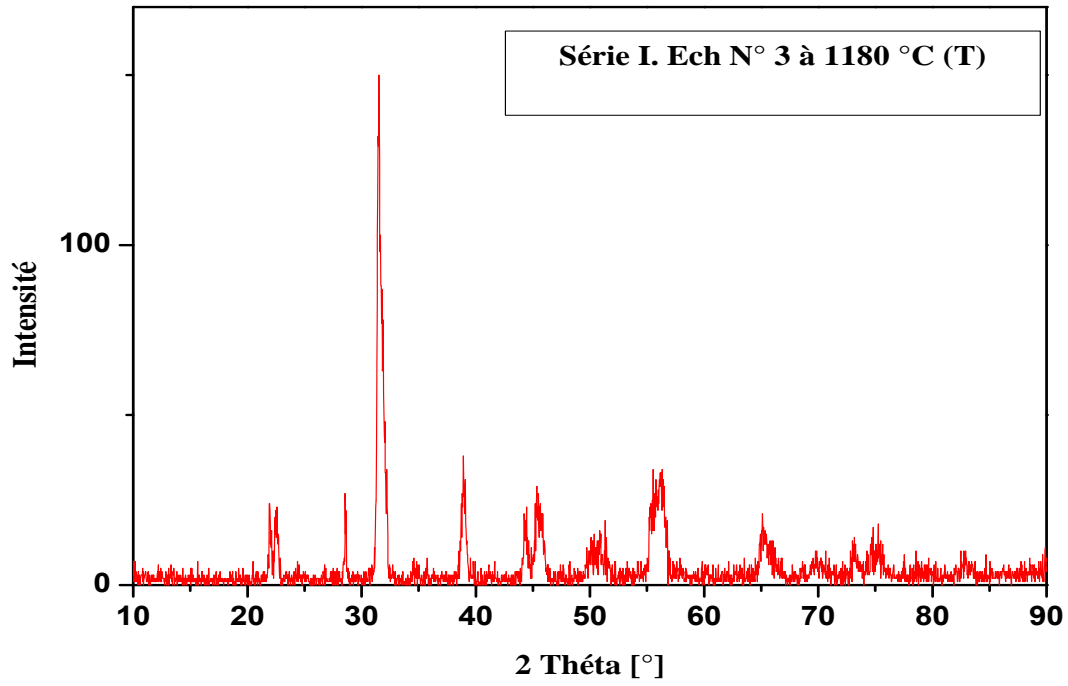
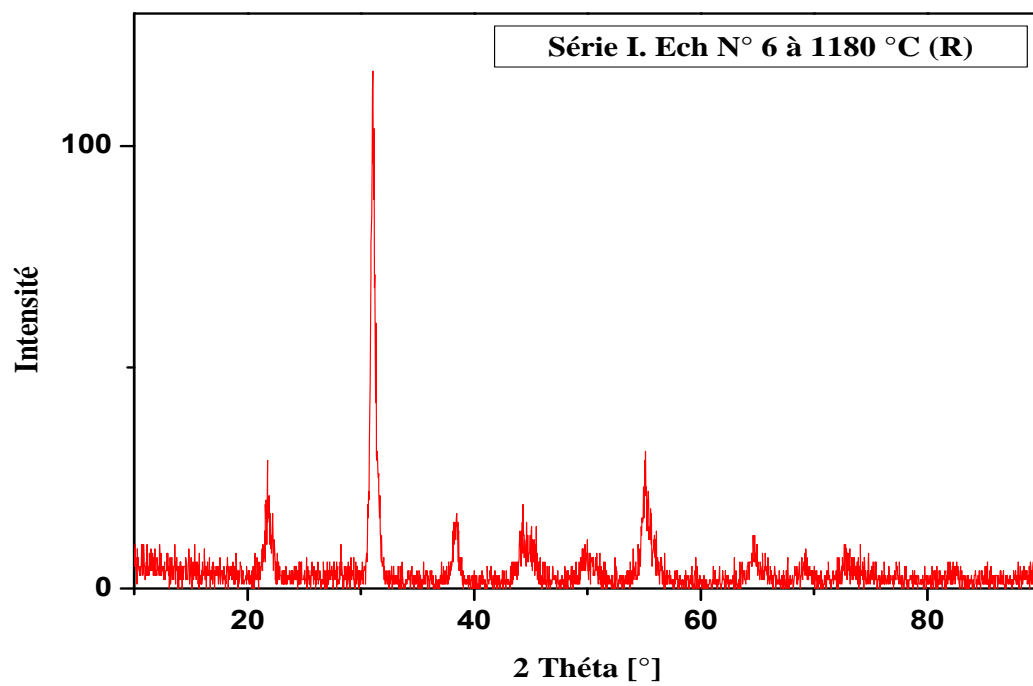
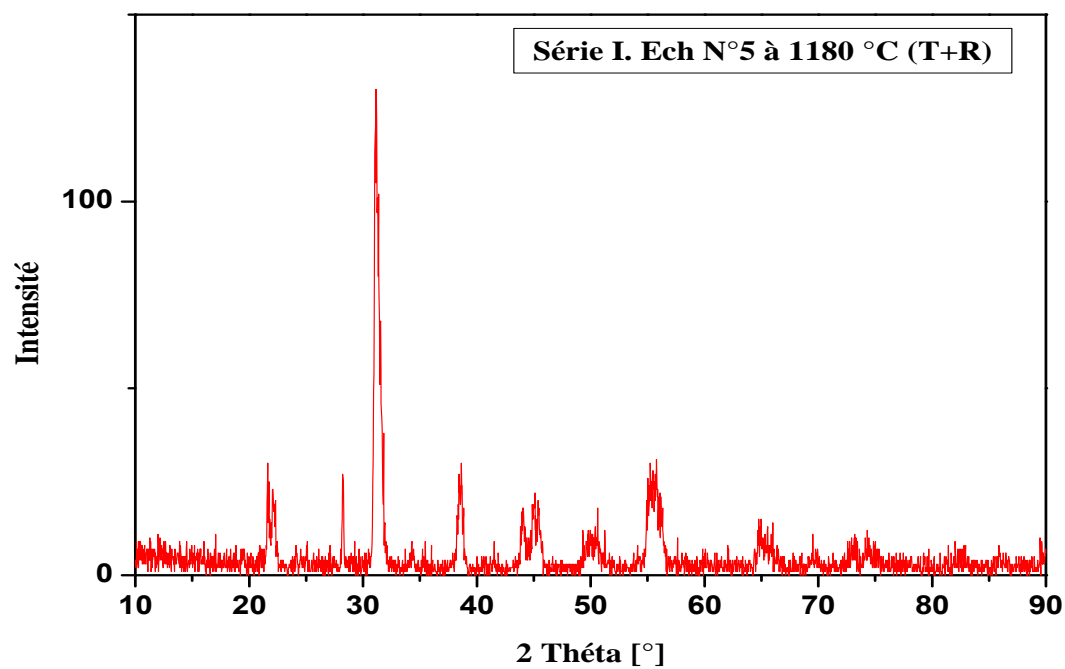


Figure III.17: Les diagrammes de DRX pour l'ensemble d'échantillons de la série II dans le domaine  $[40^\circ - 50^\circ]$







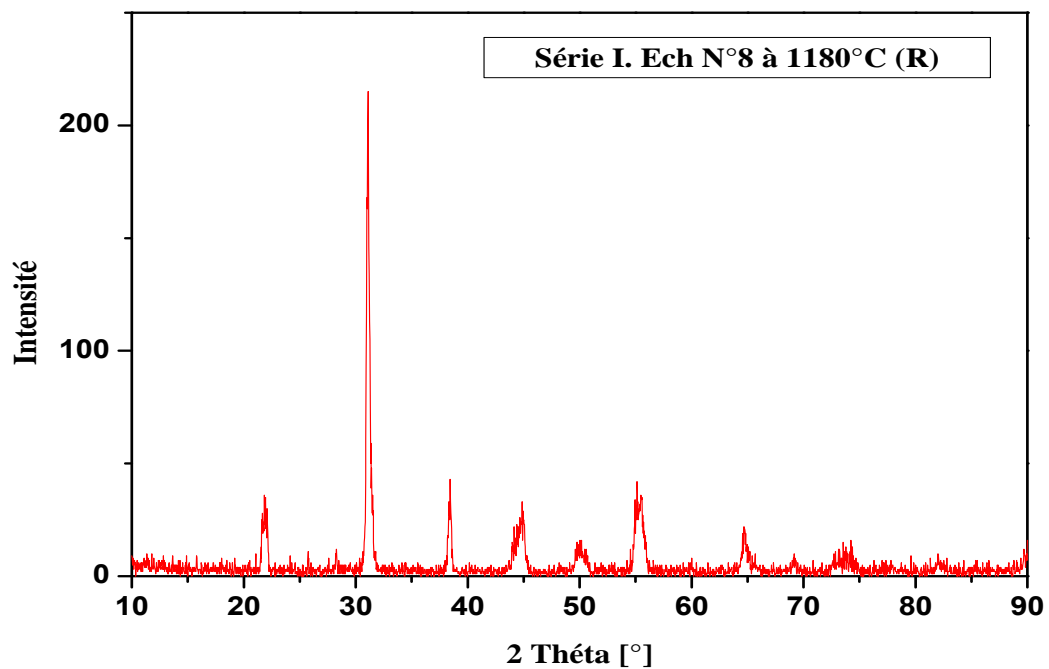
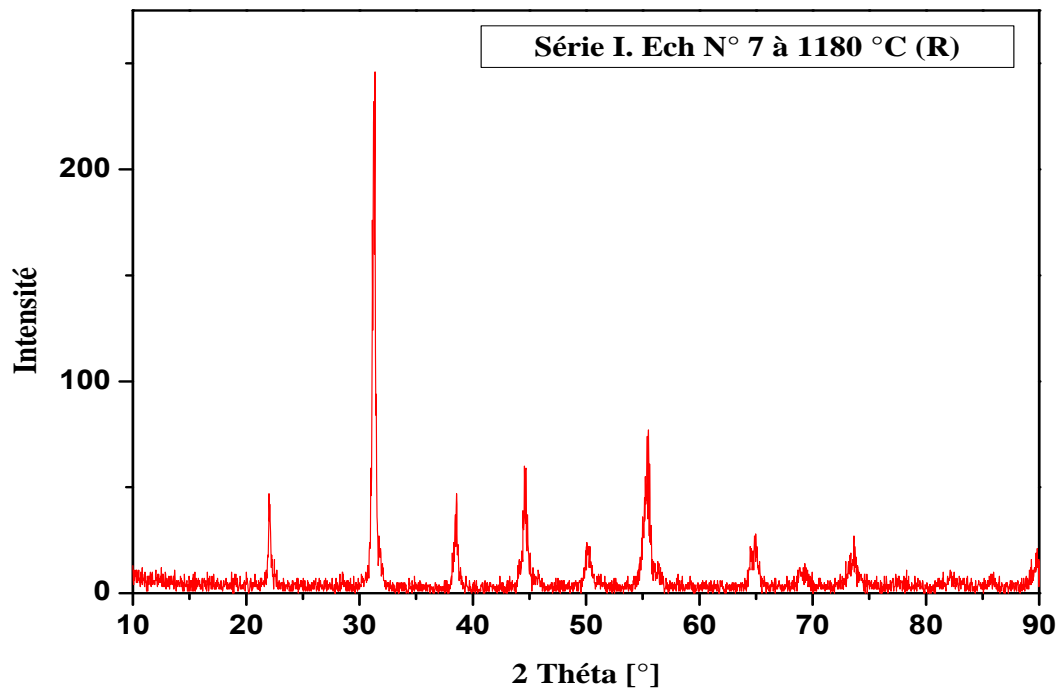


Figure .III.18 : Les diagrammes de rayons X des céramiques de la série I à température de frittées à 1180 °C.



A haute température de frittage, la coexistence des phases (T+R) est stable. Donc nos résultats ont été limités à la seule température 1180°C.

L'examen des spectres de diffraction des rayons X des différents échantillons de la solution solide PLZT-PMI ont montré la coexistence des deux phases ferroélectriques tétragonale et rhomboédrique. La coexistence des phases (T+R) est caractérisé par les pics  $(002)_T$ ,  $(200)_T$  et  $(200)_R$  dans le domaine 42-46°.

Les figures III.17.18 montre les diagrammes de DRX pour l'ensemble d'échantillons PLZT-PMI

D'après les données expérimentales (tableau III.3), on constate que la largeur ( $\Delta X$ ) de la zone morphotropique des deux phases (T+R) varié avec la concentration du dopage.

Pour la première série:

$$\Delta X = 3\%$$

Pour la deuxième série:

$$\Delta X = 5\%$$

Donc le dopage par Lantane diminue la largeur de la frontière orphotropique de phase et la déplace vers les régions riches en zirconium.

### III.9. Evaluation des quantités relatives des deux phases tétragonale et rhomboédrique

L'analyse par addition géométrique de l'ensemble des trois raies du spectre d'un échantillon de la zone de coexistence des deux phases (T + R) nous permet d'estimer la quantité de chaque phase pour chaque échantillon.

Les quantités des deux phases ferroélectriques sont liées à la concentration x. La détermination des quantités relatives des deux phases (T% et R%) est établie à partir de l'intensité des raies caractéristiques  $(002)_T$ ,  $(200)_T$  et  $(200)_R$  en utilisant les relation suivantes.

$$\%T = 100 - \%R$$

$$\%R = I_{R(200)} / ( I_{R(200)} + I_{T(200)} + I_{T(002)} ) * 100$$

La quantité moyenne X' des deux phases tétragonale et rhomboédrique dans les deux série est calculée à partir de la loi de levier [31].

$$\frac{W_R}{W_T} = \frac{X_R - X'}{X' - X_T}$$

Avec:

$W_T$  : quantité de la phase tétragonale (%T).

$W_R$  : quantité de la phase rhomboédrique (%R).

$X_T$  et  $X_R$  : concentration limites de la zone morphotropique de phase.

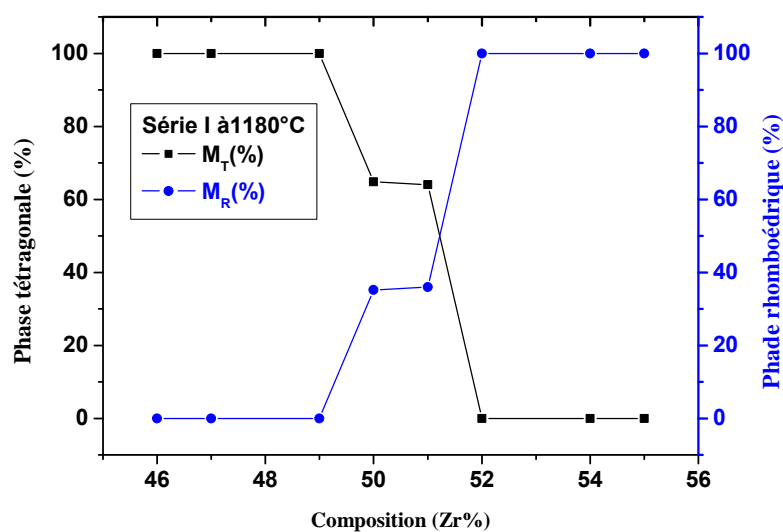
$X'$  : concentration moyenne à l'intérieur de la zone morphotropique de phase.

Les résultats des quantités pour chaque phase sont donnés dans le **tableau III.5**.

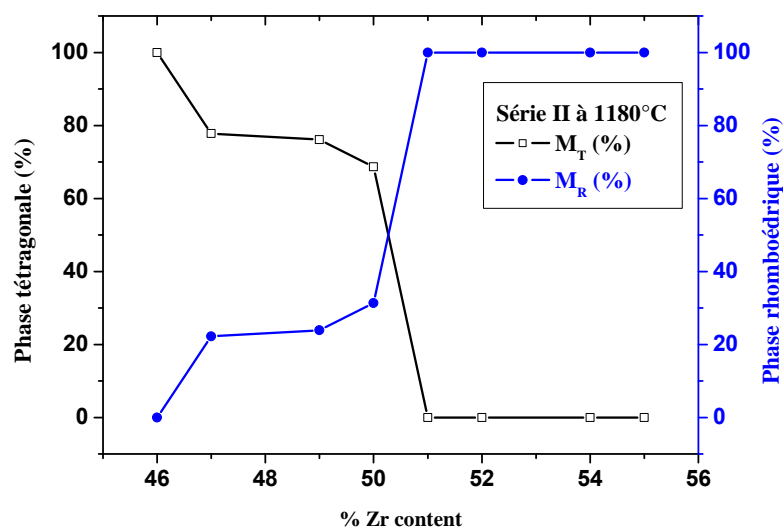
**Tableau III.5: Pourcentages et quantité moyenne des phases quadratiques et rhomboédriques .**

Série	X	%T	%R	$W_T/W_R$	X'	$X'_{\text{mov}}$
I à 1180°C	46	100.000	0.0000	-	-	50.9331
	47	100.000	0.0000	-	-	
	49	100.000	0.0000	-	-	
	50	64.8154	35.1846	1.8421	50.9444	
	51	64.0624	35.9376	1.7826	50.9218	
	52	0.0000	100.000	-	-	
	54	0.0000	100.000	-	-	
	55	0.0000	100.000	-	-	
II à 1180°C	46	100.0000	0.0000	-	-	49.7098
	47	77.7621	22.2379	3.4968	49.8880	
	49	76.1331	23.8669	3.1899	49.8066	
	50	68.6998	31.3002	2.1948	49.4349	
	51	0.0000	100.0000	-	-	
	52	0.0000	100.0000	-	-	
	54	0.0000	100.0000	-	-	
	55	0.0000	100.0000	-	-	

La figure III.19 (a,b) donne La variation des pourcentages des phase quadratiques et rhomboédriques avec la composition en Zr à la température de frittage 1180 °C pour l'ensembles des échantillons des deux séries I et II.



**Figure .III.19.a :** La variation en pourcentage des deux phases T et R des céramiques de la série I en fonction de la composition en Zr à la température de frittage 1180 °C.



**Figure .III.19.b :** La variation en pourcentage des deux phases T et R des céramiques de la série II en fonction de la composition en Zr à la température de frittage 1180 °C.

Nous remarquons qu'au fur et à mesure que la valeur de x augmente, la quantité de la phase rhomboédrique augmente, quant à la quantité de la phase quadratique diminue. Les résultats obtenus des quantités des deux phases tétragonale et

rhomboédrique (%T, %R) montrent qu'il y a une concentration moyenne où les deux phases coexistent simultanément.

L'analyse des courbes qui donne la variation en pourcentage des deux phases R et T montre qu'il existe un large domaine où les deux phases coexistent, pour la série I ce domaine est compris entre [50-51] alors que pour la série II est entre [47-50]. La frontière morphotropique de phase tend vers les régions riches en zirconium on dope à 5 % de lanthane.

### III.10. Evolution des paramètres de maille

En fixant la température de frittage à 1180 °C, nous avons fait varier la concentration de Zr dans la gamme  $46 \leq x \leq 55$ . Nous avons représenté graphiquement les paramètres de maille en fonction de la teneur en Zr dans les deux structures (T et R) suivant la loi de composition :

$Pb_{1-y}La_y[Zr_xTi_z(Mo_{1/3}In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}O_3$  ou  $y = 0$  et 5%,  $46 \leq x \leq 55$  et  $40 \leq z \leq 49$ .

Les figures III.20 (a, b). représentent l'évolution des paramètres de maille en fonction de la composition en Zr pour les deux séries.

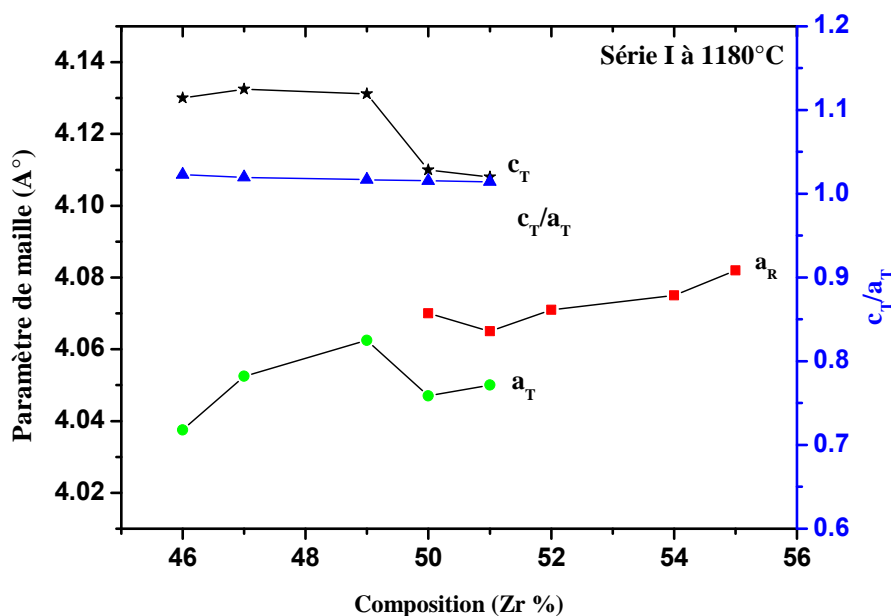
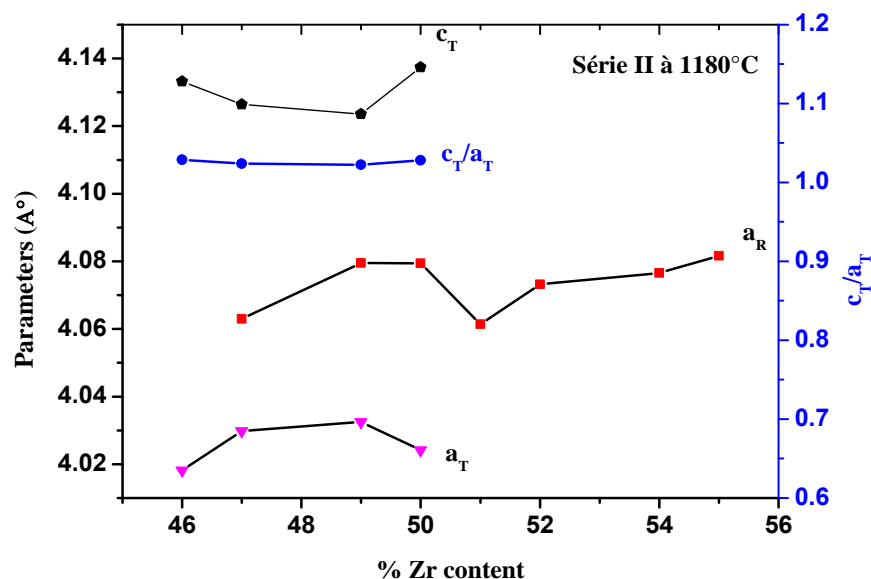


Figure III.20.a: Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction de la composition (Zr %) à la température de frittage 1180 °C pour les échantillons de la série I.



**Figure III.20.b: Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction de la composition (% Zr) à la température de frittage 1180 °C pour les échantillons de la série II.**

Nous remarquons pour les deux séries que les paramètres de maille sont très sensibles à la variation de la composition. La variation de ces paramètres est liée à la distorsion de la structure tétragonale, défini par le rapport  $c_T/a_T$ , qui diminue lorsque la concentration de Zr croit.

L'influence de la substitution de  $Zr^{4+}/Ti^{4+}$  sur les paramètres de maille peut être expliqué selon Goldshmidt par la différence entre les rayons ioniques du Zr et Ti (0.68 et 0.79 Å).

La coexistence des phases T + R est due à la variation de la composition de rapport Zr/Ti. Ceci peut être expliqué par la variation de composition microscopique produite dans les matériaux, qui ne peut pas fournir une vraie homogénéité dans les solutions solides.

### III.11. Conclusion.

Cette partie de notre étude relative à la localisation de la frontière morphotropique de phase (FMP) dans le système:

$\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y[\text{Zr}_x\text{Ti}_z(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}\text{O}_3$ , tel que  $y = 0$  et 5%,  $46 \leq x \leq 55$  et  $40 \leq z \leq 49$ .

Les compositions de la solution solide PZT dopée ont été préparées selon la méthode conventionnelle de synthèse thermique des mélanges d'oxydes.

Les structures cristallographiques des céramiques de type PZT dopé ont été caractérisés par deux méthodes : XRD (analyse d'addition géométrique) et le MEB. Nous avons mis en évidence une région de coexistence des deux phases tétragonale et rhomboédrique dont la largeur dépend du taux de dopage, cette région est autour de  $2\theta = 43^\circ - 46^\circ$ .

D'après les résultats d'identification des phases des compositions près de la FMP, on a constaté que la ligne de transition tend vers les régions riches en zirconium  $0.50 \leq x \leq 0.51$  pour la série I. En revanche, elle est décalée vers les régions riches en titane  $0.47 \leq x \leq 0.50$  pour la série II.

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 valeur maximale de la densité et à la porosité minimale car à cette température le matériau est de bonne qualité électrique.

Les paramètres de maille des deux structures tétragonale et rhomboédrique varié avec la variation de la composition Zr/Ti.

La prochaine étape de notre travail consiste à étudier les propriétés diélectriques et piézoélectriques des compositions proches de la frontière morphotropique de phase.

## Références bibliographiques

- [1] T. Yamaguchi ,S.H.Sho, M. Maomori et H. Kuno , Ceram. Inter,2(1976)76.
- [2] A. Bouterfaia et S.E. Bouaoud ,Ceram. Inter, 22(1998)282.
- [3] Y. Xu. Ferroelectric materials and their applications. Amsterdam: North-Holland,(1991).
- [4] SINGH A. P. et al, Low-temperature Synthesis of Chemically Homogeneous Lead Zirconate Titanate (PZT) Powders by a Semi-Wet Method, Journal Of Materials Science, 28, (1993)5050-5055.
- [5] N. ABDESSALEM, La frontière morphotropique de phase (FMP) dans le système ternaire :  $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5}\text{Zn}_{1/5}\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$ , Mémoire de magister, Université de Biskra(2001).
- [6] S. Zahi, et al, Dielectric and piezoelectric properties of  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$  ferroelectric ceramic system, Ceram. International 29 p35-39 (2003).
- [7] K. Mattai, Synthèse et caractérisation des propriétés piézoélectriques des céramiques dans le système ternaire :  $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ . Mémoire de magister, Université de Biskra (2000).
- [8] A. Bouterfaia, Ceram , Inter, 27(2001)91.
- [9] MH. Lee, K. H. Kim, C. K. Yang, piezoelectric and dielectric properties of  $\text{Pb}(\text{Mg},\text{Nb})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Co},\text{Nb})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  system ceramic, in:proceeding of the IEEE ultrasonic symposium,1986,pp.422-428.
- [10] A.Njamjarurojana, S.Ural, S.H.Park, S. Anante, R.Yimnirum, K. Uchino, Piezoelectric properties of low temperature sintering in  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn},\text{Ni})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  ceramics for piezoelectric transformer applications, Journal of ceramics international(2007).
- [11] Gui, Z,L, Li, L,L,T, Lin, H. Q and Zhang X, W, Low temperature sintering of lead magnesium nickel niobate zirconate titane (PMN-PNN-PZT) piezoelectric ceramic, with high performances, ferroelectrics,1990,101,93-99.
- [12] Z.L.Gui, L.T. Li, H.Q. Lin, X. W. Zhang, Ferroelectrics 101 (1990)93-99.
- [13] Y. Xu, ferroelectrics materials and their application, Elsevier Science Publishers b.v.1991.

- 
- [14] N. vittayakorn, G. Rujjanagul, X.Tan, M. T,Marquardet.D. P. Cann. J. Appl.phys.96,12(2004)5103.
- [15] Haiyan Chen, Xiaho Guo, Zhongyan Meng. Processing and properties of PMMN-PZT quaternary piezoelectric ceramics for ultrasonic motors, Materials chemistry and physics 75(2002)202-206.
- [16] Zupei Yang, Xiaolian Chao, Rui Zhang, Yunfei Chang , Yao qiang Chen, Fabrication and electrical characteristics of piezoelectric PMN-PZN-PZT ceramic transformer, Materials Science and Engineering B138(2007)277-283.
- [17] Zupei Yang, Yunfei Chang, Ximei Zong, Jian Q Kun Zhu, Preparation and properties of PZT-PMN-PMS ceramics by molten salt synthesis, Materials Letters 59 (2005)2790-2793.
- [18] Ke-pichen, Chao Lei, Xiawen Zhang, Jun Wang, Morphotropic phase boundary in  $Pb(Ni_{1/3},Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$  solid solution system,Materials Science and Engineering B99(2003)487-490.
- [19] Z.G.Zhu, B. S, Li,GR. Li, w.Z.Zhang, Q.R.Yin, Microstructure and piezoelectric properties of PMS-PZT ceramics, MaterialsScience and Engineering B117(2005)216-220.
- [20] K. Uchino, Solid state ionics 108(1998)43.
- [21] N. Vittayakorn, C. Punchmark, G. Rujjanagul, X. Tan, D,P.Cann, Curr. Appl,;Phys6(2006)3.
- [22] N. Vittayakorn, G. Rujiagul, X.Tan, H.He, M.A.Marquardt, D. P Cann, J; electroceram,16(2006)141-149.
- [23] N. Vittayakorn, G. Rujiagul,tunkasiri, X. Tan, D.P.Cann, Materials Science and Engineering B108(2004)258.
- [24] M. Ghasemifard, S. M. Hosseini, M. M. Bagheri-Mohagheghi, N. Shahtahmasbi,Structure comparison of PMN-PT and PMN-PZT nanocrystal prepared by gel-combustion method at optimized temperatures, Physica E41(2009)1701-1706
- [25] Khorsand Z, Majid W, Effet of solvent on structure and optical properties of PZT nanoparticles prepared by sol-gel method in infrared region, Ceram Int,2011,37pp753-8.
- [26] K. Raju, P. Reddy, Synthesis and characterization of microwave processed PZT material.,curr Appl Phys 2010, 10,31-5.
- [27] A. Richard, Nyquist, O. Ronald, Kagel, Infrared spectra of inorganic compounds,3800-45  $cm^{-1}$ , Handbook in infrared and Raman spectra of inorganic compounds and organic salts, 4,San Diego, Academic Pres;1997.



- [28] Susana M. Olhero, Luis Garcia-Gancedo, Tim W. Button, Fernando J.Alves, José M.F.Ferreira, Innovative fabrication of PZT pillar arrays by a colloidal approach, Journal of European ceramic Society ,32(2012)1067-1075.
- [29] O. Ohtaka, R. Von Dermuhl, J.Ravez, Journal of the American Ceramic Society, vol 78, N°3,p805-808,(1995).
- [30] P. Air Gut et L. Benguigui. Solide state Commun.15(1974)1077.
- [31] A. I. Kingon, P. J. Terblenché et J. B. Clark, Ceramics inter,8(1982)108.

## CHAPITRE IV

### ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES ET PIEZOELECTRIQUES DE LA SOLUTION SOLIDE PLZT-PMI AU VOISINAGE DE LA FRONTIERE MORPHOTROPIQUE DE PHASE.

#### IV.1.Introduction.

Les céramiques piézoélectriques de type PZT représentent une catégorie des céramiques les plus utilisées dans l'industrie, à cause de leurs bonnes propriétés piézoélectriques et leurs point élevés de Curie. La majorité des auteurs ont signalé que les propriétés piézoélectriques et diélectriques des céramique de type PZT sont très prononcées dans une région de composition où les deux phases tétragonale et rhomboédriques coexistent.

Plusieurs méthodes sont employées pour localiser les compositions correspondantes à la frontière morphotropique de phase (FMP), parmi lesquelles l'étude des propriétés physiques en fonction de composition en Zr (la constante diélectrique, le facteur de couplage, facteur de qualité mécanique...etc). L'étude de ces paramètres en fonction de la composition dans la solution solide  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  a montré que l'allure des courbes de chaque paramètre en fonction de la concentration de PZ ou PT présente une discontinuité à des compositions proches de la frontière mmorphotropique de phase.

Un changement quelconque par le dopage d'oxydes métalliques ou par substitution des éléments, déplace la frontière morphotropique vers la droite ou vers la gauche. Cependant la zone de coexistence des deux phases ferroélectriques est sensible aux additifs.

L'addition de certains ions trivalents ( $\text{La}^{+3}$ ,  $\text{Nb}^{+3}$  .....etc) ou pentavalent conduit à l'augmentation de l'activité électromécanique [1,.2,3], alors que l'addition des ions des métaux de transition fait augmenter le facteur de qualité mécanique, et diminuer les pertes diélectriques [2,4]. L'influence des impuretés sur les propriétés diélectrique et piézoélectriques à été montré par plusieurs auteurs (Jaffe 1955[5], Kulcsar 1959 [1], Takahashi 1970 [6], W. Long 1983 [2]).

Ce chapitre est relatif à l'étude des propriétés diélectriques, piézoélectriques et mécaniques dans le système  $Pb_{1-y}La_y[Zr_xTi_z(Mo_{1/3}In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}O_3$  en fonction de composition c'est-à-dire du rapport Zr/Ti, la température de frittage, la température de mesure et la fréquence.

## IV.2.Synthèse.

Les échantillons correspondants à la formule  $Pb_{1-y}La_y[Zr_xTi_z(Mo_{1/3}In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}O_3$  avec  $x + y + z = 100 \%$ ;  $46 \leq x \leq 55$ ;  $40 \leq z \leq 49$  pour  $y = 0$  et  $5 \%$  ont toujours été synthétisés par réaction chimique à l'état solide suivant les mêmes étapes décrit au chapitre II.

Notons que les mêmes séries d'échantillons (I et II) ont subi la caractérisation physique. Les échantillons utilisés sous forme de pastilles, frittés à 1100, 1150 et 1180 °C, sont revêtues sous air sur les deux faces d'une fine couche de patte d'argent.

## IV.3.Résultats et discussion

### IV.3.1.Etude les propriétés diélectriques

Les mesures diélectriques ont été réalisées après l'étape de l'argentage sur des pastilles non polarisées de diamètre de 11 mm et d'épaisseur 1.5 mm. Elles sont faite à l'aide d'un RLC mètre *LTD 800 S* travaillons dans une gamme de fréquence comprise entre 1 et 200KHz et d'un four permettant de travailler sous air, de l'ambiante à 1100 °C. Le principe et le montage utilisés ont été décrit dans le chapitre précédent.

#### IV.3.1.1.La permittivité diélectrique relative ( $\epsilon_r$ ).

##### ◆ Evolution de $\epsilon_r$ en fonction de la température

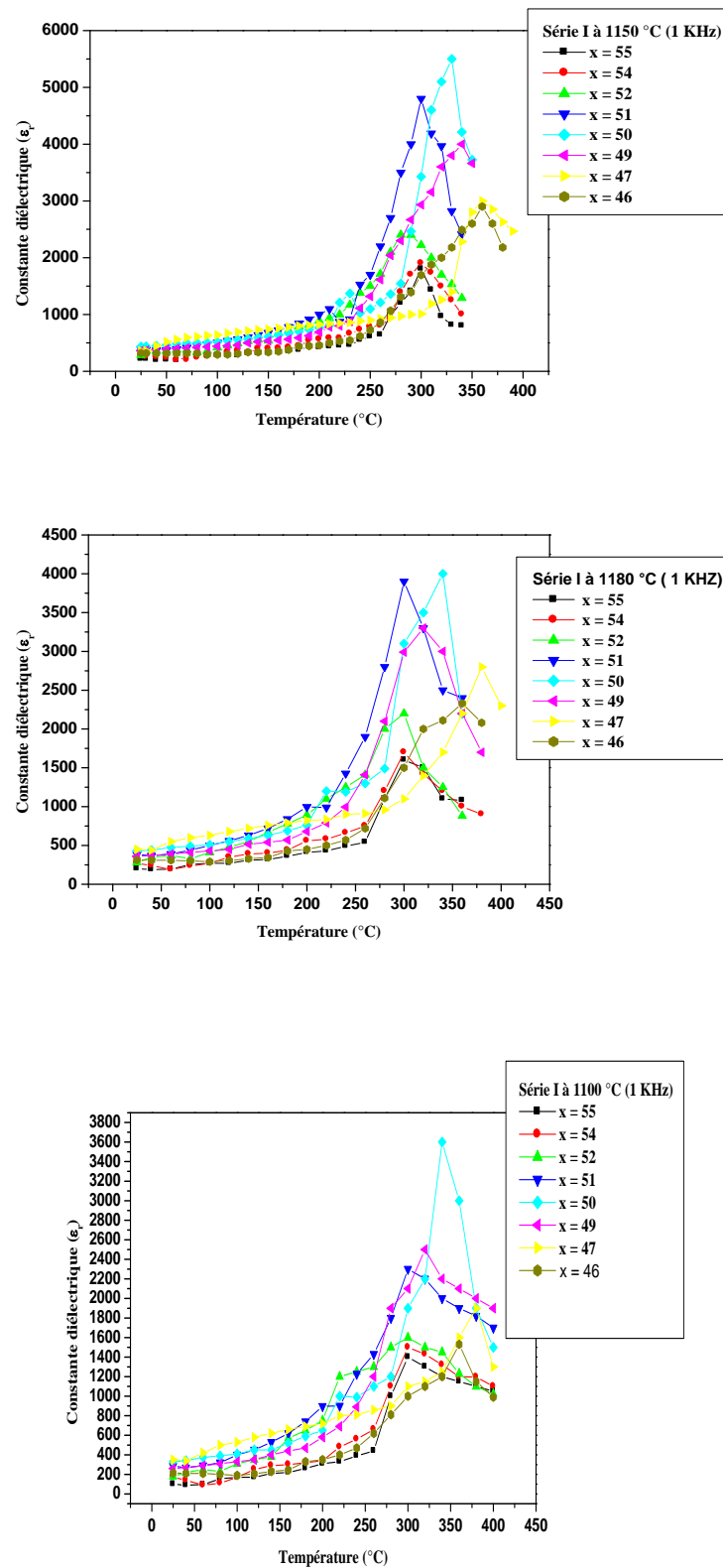
Les mesures de la variation de la constante diélectrique en fonction de la température ont pour but principal de déterminer la température de transition ferro-paraélectrique.

Les figures IV.(1, 2) donne l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température à une fréquence de 1 KHz et pour des température de frittage 1100, 1150 et 1180 °C pour l'ensemble des échantillons de la série I et II.

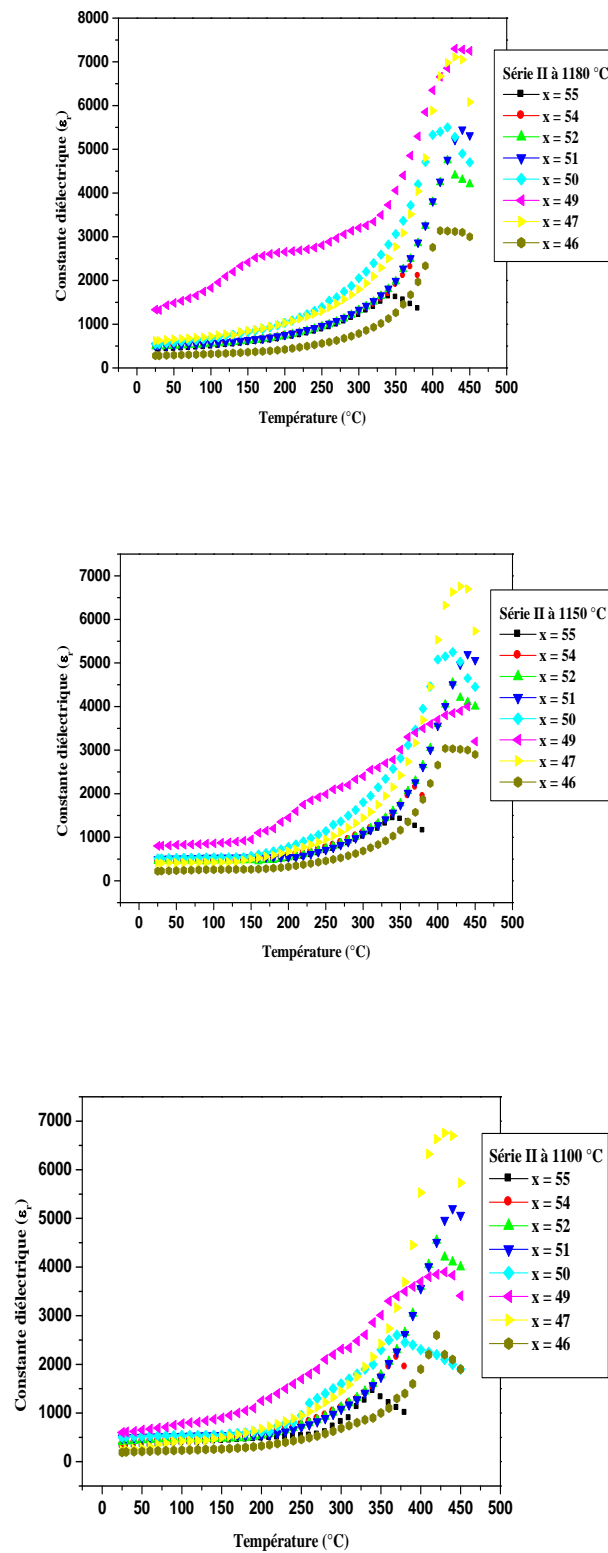
Toutes les courbes  $\epsilon_r = f(T)$  présentent la même allure, c'est-à-dire une augmentation de  $\epsilon_r$  avec la température dans le domaine de la ferroélectricité. En fait elles passent par un maximum à la température de curie (transition ferroélectrique-para électrique), puis elles diminuent. Au de-là de la température de Curie les céramiques perdent tous leurs caractères ferroélectriques (phase de haute symétrie) ; ceci explique la décroissance de la permittivité diélectrique.

Notons, que les compositions qui appartiennent à la zone morphotropique de phase présentent les grandes valeurs de la permittivité diélectrique à la température de frittage optimale : 1150 °C pour la série I et 1180 °C pour la série II.

Pour la série I, les compositions N°4 et N°5 ont, à la température de frittage 1150 °C les valeurs de la constante diélectrique à la température de curie respectivement 5413.583 et 4797.671. De même les compositions N°2, N°3 et N°4 de la série II ont les valeurs de la permittivité diélectriques à la température de curie respectivement 7105.512, 7300.345 et 5500.213 (bien sûr à la température de frittage optimale 1180 °C).

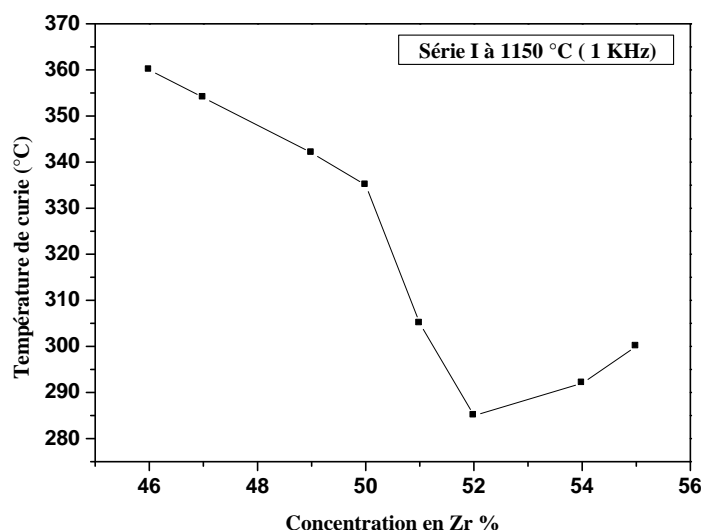


*Figure IV.1 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour l'ensemble d'échantillons de la série I aux températures de frittage 1100 °C, 1150 °C et 1180 °C*

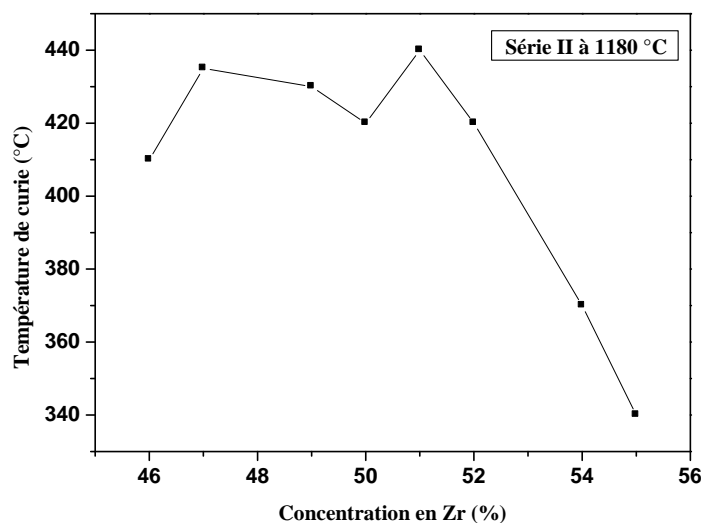


*Figure IV.2 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour l'ensemble d'échantillons de la série II aux températures de frittage 1100 °C, 1150 °C et 1180 °C*

La température de transition ( $T_c$ ) correspond à la valeur maximale du pic de la constante diélectrique. 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. Ainsi, les ions  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Pb^{2+}$  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 de plus en plus importante. Les figures IV(3, 4) donne la variation de la température de curie pour l'ensembles des échantillons à la température de frittage optimale (1150 °C pour la série I et 1180 °C pour la série II) en fonction de concentration en Zr.



*Figure IV.3 : Evolution de la température de Curie en fonction de la composition en Zr (%) pour des échantillons de la série I a la température de frittage 1150 °C.*



**Figure IV.4 : Evolution de la température de Curie en fonction de la composition en Zr (%) pour des échantillons de la série II à la température de frittage 1180 °C.**

Pour la série I la température de curie diminue de l'échantillon N°1 progressivement jusqu'à atteindre l'échantillon N°6, puis augmente, alors que pour l'ensemble des échantillons de la série II la variation est aléatoire.

Le tableau IV. 1. donne les valeurs de la température de Curie pour les échantillons inclus dans FMP à la fréquence de mesure de 1 KHz.

**Tableau IV.1 : la température de Curie pour les compositions de la zone FMP.**

	Echantillon	La température de Curie à la fréquence de mesure 1 KHz
<b>Série I à température de frittage 1150 °C</b>	N°4	335 °C
	N°5	305 °C
<b>Série II à température de frittage 1180 °C</b>	N°2	435 °C
	N°3	430 °C
	N°4	420 °C



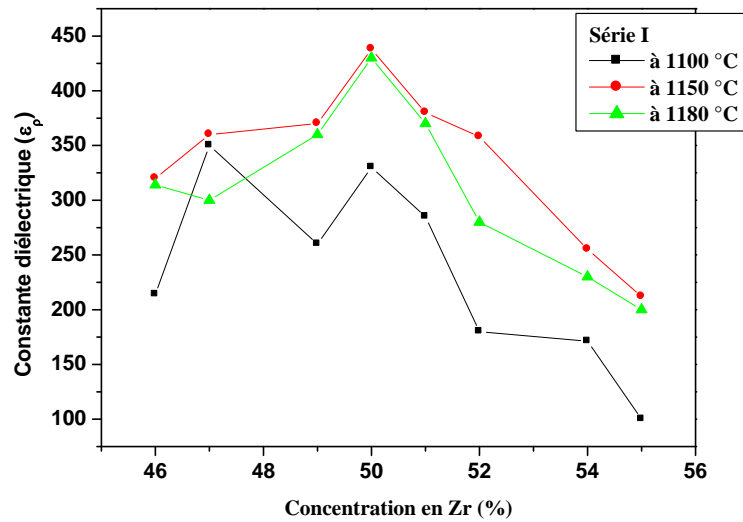
### ♦ Evolution de $\epsilon_r$ en fonction de la composition en zirconium à différentes température de frittage

Le rapport Zr/Ti joue un rôle important sur les propriétés diélectriques des céramiques de type PZT, car au voisinage de la frontière morphotrope de phase la constante diélectrique devient de plus en plus élevée [7]. Les figures IV.(5, 6) présentent la variation de la constante diélectrique en fonction de la composition en Zr aux températures de frittage 1100 °C, 1150 °C et 1180 °C pour l'ensemble des compositions de la série I et II. Ces courbes montrent que la permittivité diélectrique relative augmente jusqu'à atteindre un maximum pour les compositions incluses dans la FMP. En spécifiant les échantillons N°4 et N°5 pour la série I et les échantillons N°2, N°3 et N°4 pour la série II. Ce maximum d'activité diélectrique peut être expliqué par la présence de plusieurs directions de polarisations spontanée (14 directions de Ps)[8-10].

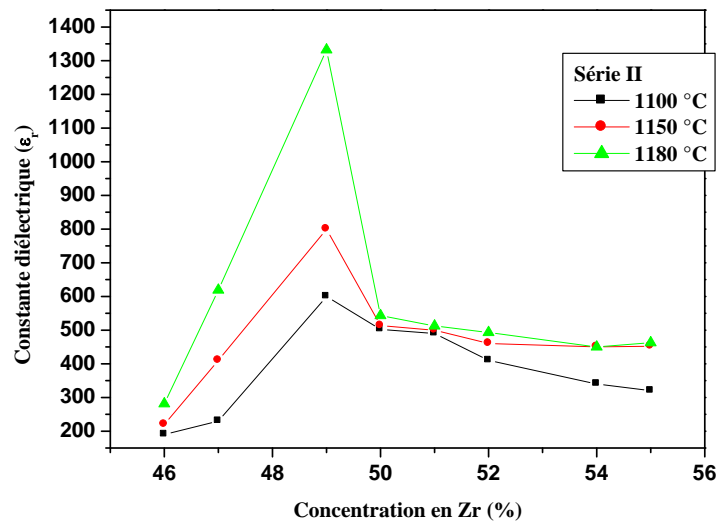
Le tableau IV. 2 donne les valeurs de la constante diélectrique pour les échantillons inclus dans FMP à la température ambiante et à la fréquence de mesure de 1 KHz.

**Tableau IV.2 : la constante diélectrique pour les compositions de la zone FMP.**

	<b>Echantillon</b>	<b>Constante diélectrique (<math>\epsilon_r</math>) à température ambiante et fréquence de mesure 1 KHz</b>
<b>Série I à température de frittage 1150 °C</b>	<b>N°4</b>	<b>436.571</b>
	<b>N°5</b>	<b>366.752</b>
<b>Série II à température de frittage 1180 °C</b>	<b>N°2</b>	<b>618.941</b>
	<b>N°3</b>	<b>1331.955</b>
	<b>N°4</b>	<b>543.221</b>



**Figure IV.5 :** Evolution de la constante diélectrique en fonction de la composition en Zr pour l'ensemble d'échantillons de la série I aux températures de frittage 1100 °C, 1150 °C et 1180 °C.

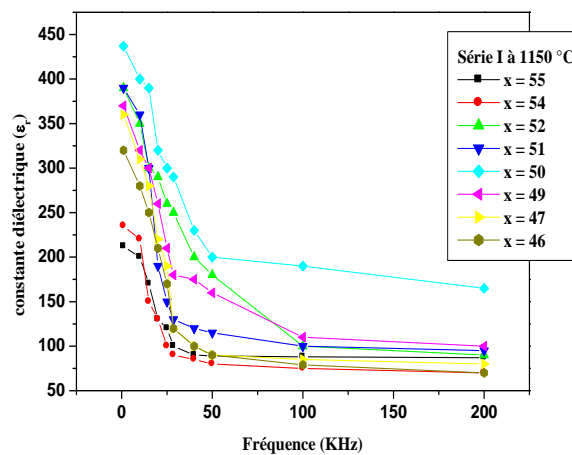
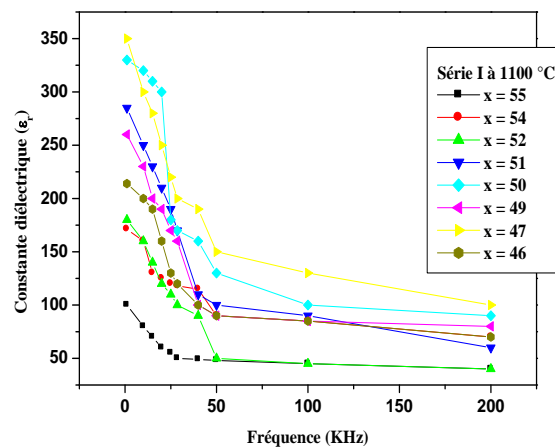


**Figure IV.6 :** Evolution de la constante diélectrique en fonction de la composition en Zr pour l'ensemble d'échantillons de la série II à la température de frittage 1100 °C, 1150 °C et 1180 °C.

### ◆ Evolution de $\epsilon_r$ en fonction de la fréquence

Les courbes des figure IV.(7, 8) illustrent la variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes température de frittage (1100, 1150, 1180 °C) appartenant aux deux série I et II. Sur les courbe  $\epsilon_r = f(F)$ , on constate que les différentes échantillons gardes les mêmes allures à différentes température de frittage, c'est-à-dire que la constante diélectrique montre une diminution quand la fréquence augmente pour l'ensemble des échantillons.

Certains auteurs [11-12] expliquent la valeur maximale de la constante diélectrique à température ambiante et à des valeurs faible de fréquence par l'existence des différents types de polarisation.



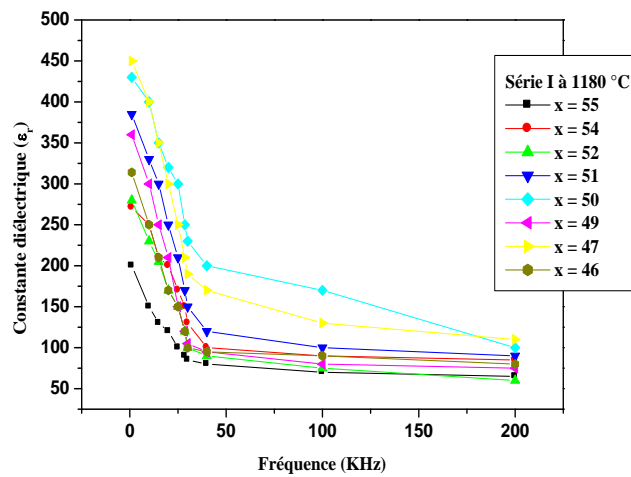
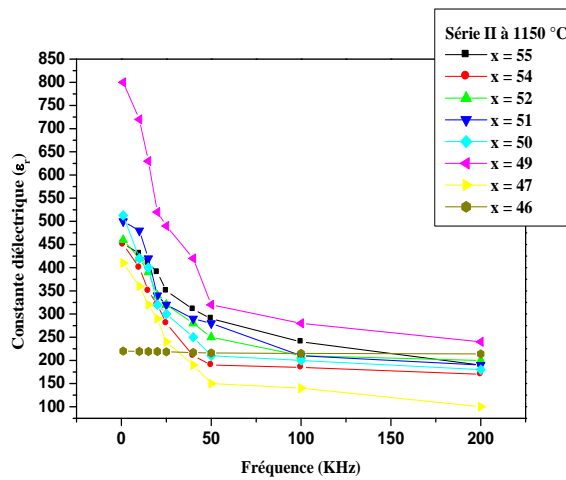
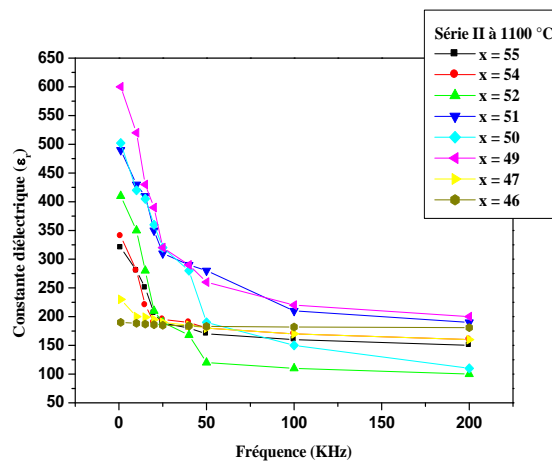
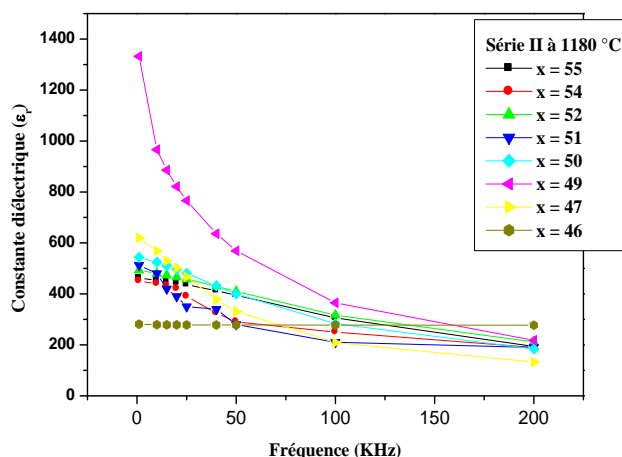


Figure IV.7 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour l'ensemble d'échantillons de la série I aux températures de frittage 1100 °C, 1150 °C et 1180 °C.





*Figure IV.8 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour l'ensemble d'échantillons de la série II aux températures de frittage 1100 °C, 1150 °C et 1180 °C.*

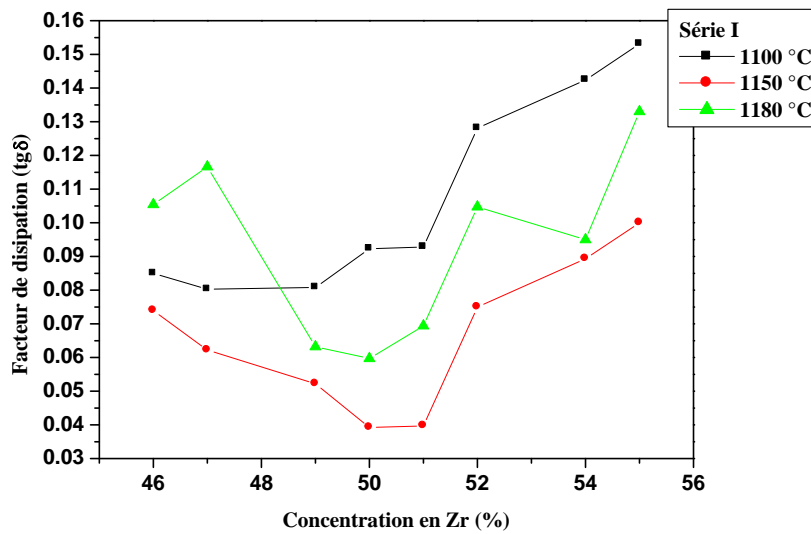
#### IV.3.1.2. Facteur de dissipation (pertes diélectrique $\text{tg}\delta$ ).

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

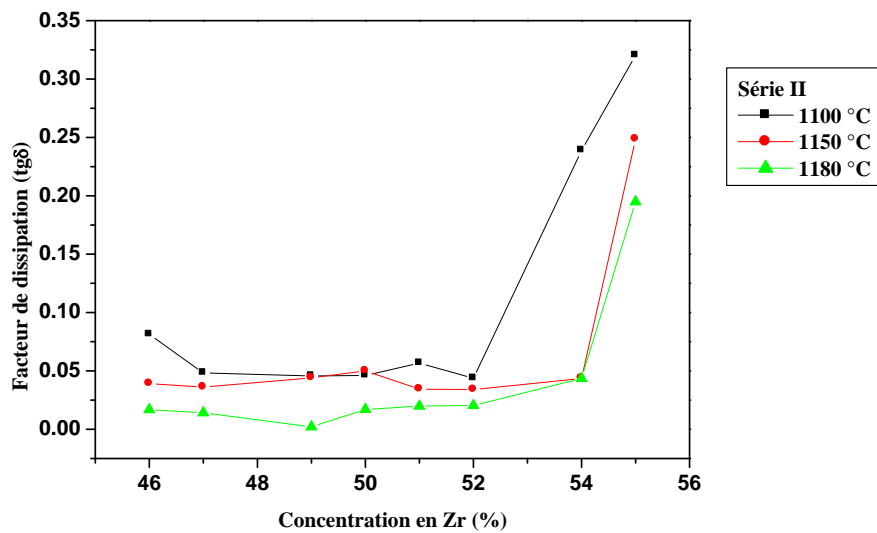
##### ◆ Evolution du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage

Les figures IV.(9,10) représentent la variation de l'angle de dissipation en fonction de la concentration en Zr pour l'ensemble des échantillons des séries I et II et pour une fréquence de mesure de 1 KHz.

On remarque qu'il y a une diminution des pertes diélectriques avec l'augmentation de la concentration en Zr jusqu'à atteindre des valeurs minimales au voisinage de la frontière morphotropique de phase puis augmentent progressivement. Cette constatation a été observée pour l'ensemble des échantillons de la série I frittés aux différentes températures.



**Figure IV.9 :** Evolution du facteur de dissipation en fonction de la composition en Zr (%) pour l'ensemble d'échantillons de la série I aux températures de frittage 1100 °C, 1150 °C et 1180 °C.



**Figure IV.10 :** Evolution du facteur de dissipation en fonction de la composition en Zr (%) pour l'ensemble d'échantillons de la série II aux températures de frittage 1100 °C, 1150 °C et 1180 °C.

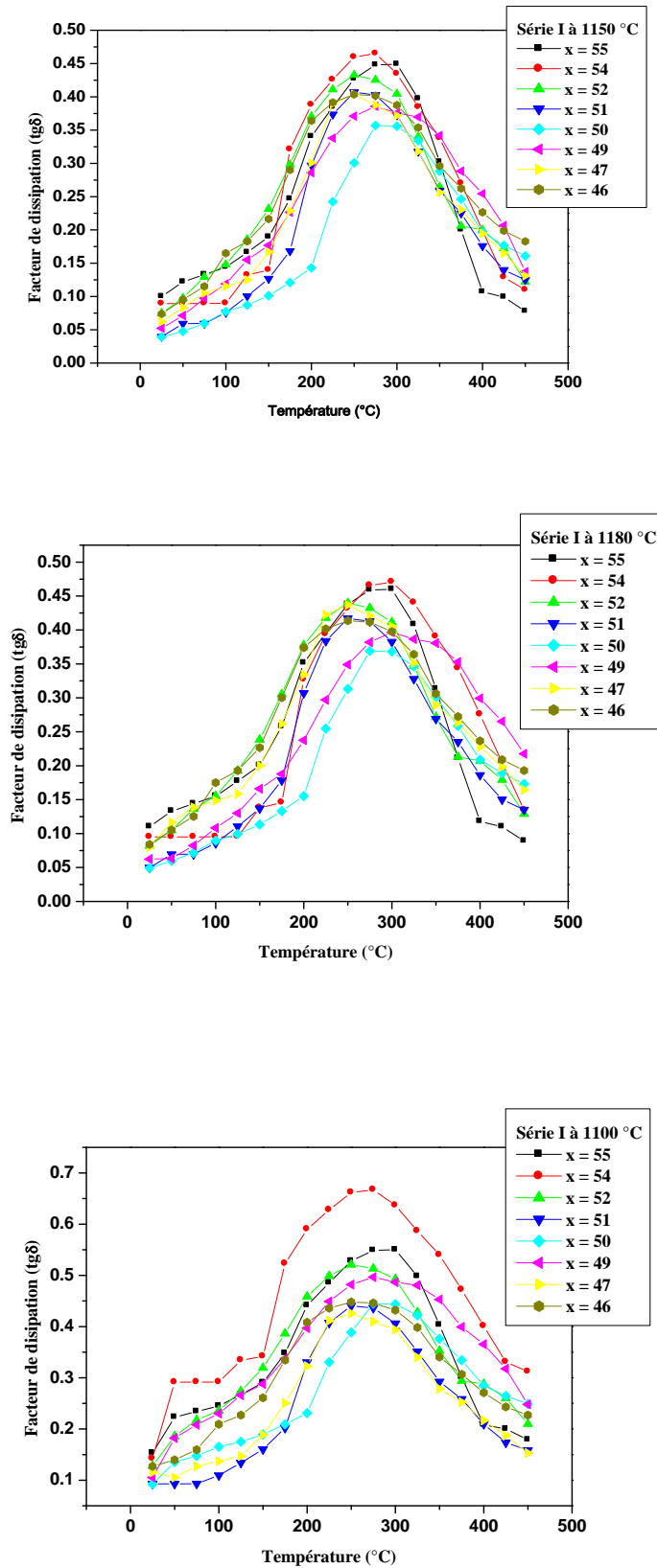
Pour les compositions de la série II, on remarque qu'il ya une variation aléatoire pour les températures de frittage 1100 °C et 1150 °C, et les plus basse pertes sont observées pour la température de frittage optimale (1180 °C). Le tableau IV. 3 donne les valeurs du facteur de dissipation pour les échantillons inclus dans FMP à la température ambiante et à la fréquence de mesure de 1 KHz.

**Tableau IV.3 : Facteur de dissipation pour les compositions de la zone FMP.**

	<b>Echantillon</b>	<b>Facteur de dissipation à température ambiante et fréquence de mesure 1 KHz</b>
<b>Série I à température de frittage 1150 °C</b>	<b>N°4</b>	<b>3.9221 %</b>
	<b>N°5</b>	<b>3.9721 %</b>
<b>Série II à température de frittage 1180 °C</b>	<b>N°2</b>	<b>1.4106 %</b>
	<b>N°3</b>	<b>0.2050 %</b>
	<b>N°4</b>	<b>1.7002 %</b>

#### **◆ Evolution du facteur de dissipation en fonction de la température**

Les figures IV(11-12) présentent respectivement l'évolution du facteur de dissipation en fonction de la température pour l'ensembles des échantillons des deux séries I et II à différentes températures de frittage. On voit clairement que l'angle de perte croit avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur maximale à la température qui se traduit par un maximum des pertes diélectriques de l'échantillon puis 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 [13-15].



*Figure IV.11 : Evolution du facteur de dissipation en fonction de la température pour l'ensemble d'échantillons de la série I aux températures de frittage 1100 °C, 1150 °C et 1180 °C.*



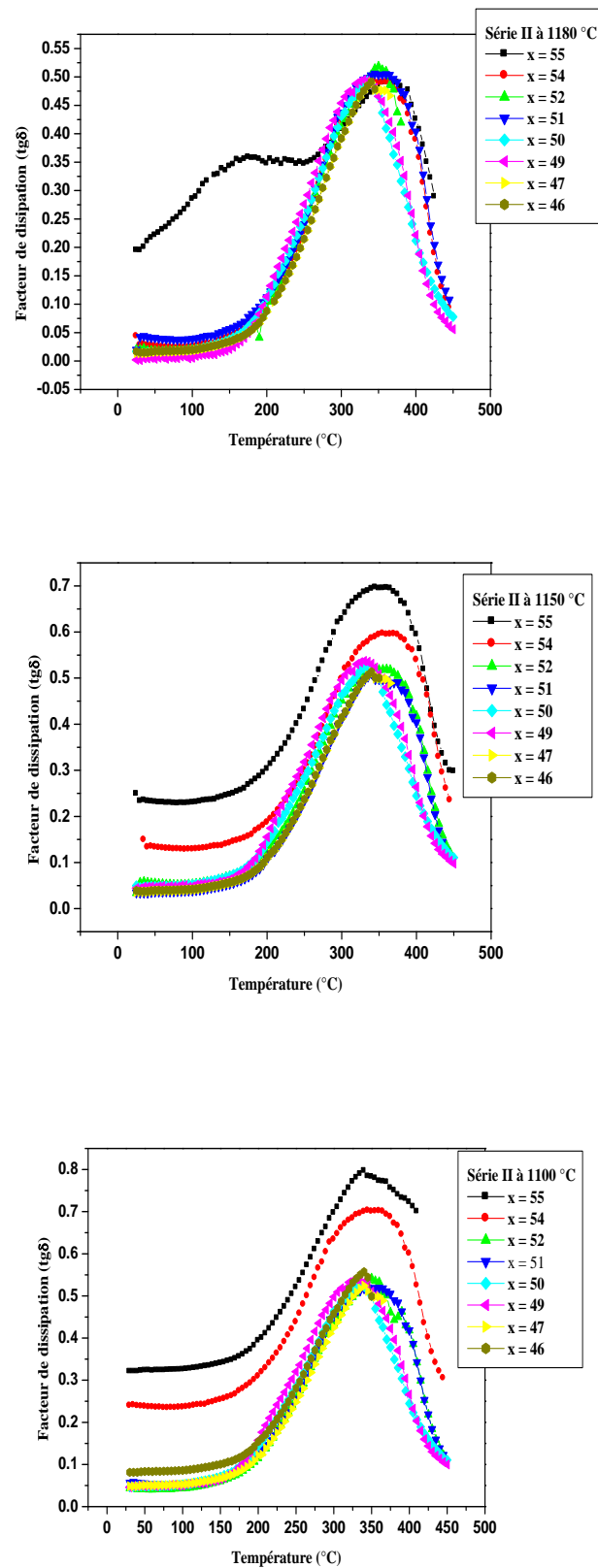
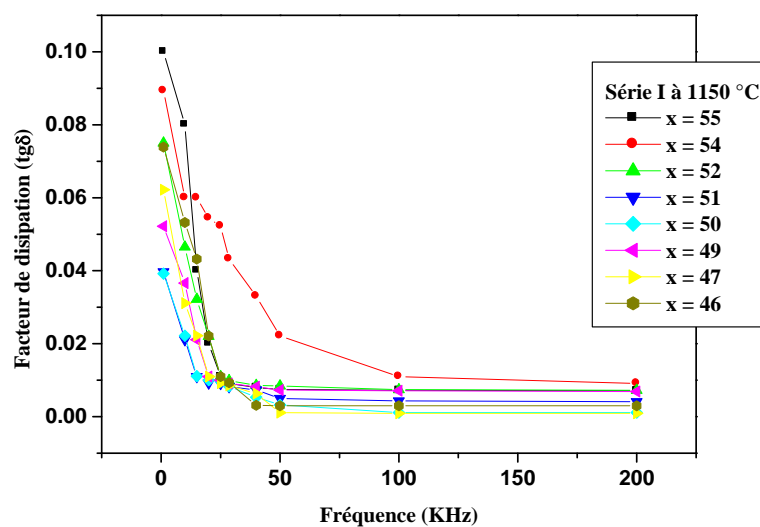
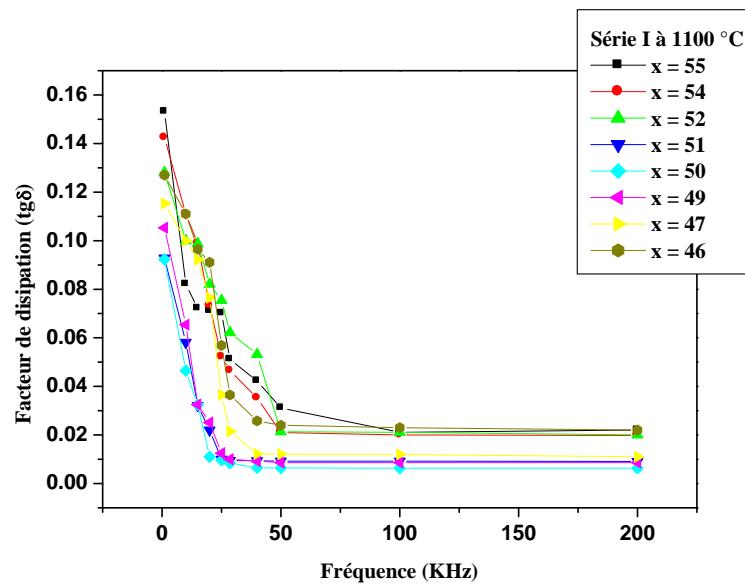


Figure IV.12 : Evolution du facteur de dissipation en fonction de la température pour l'ensemble d'échantillons de la série II à la température de frittage 1100 °C, 1150 °C et 1180 °C.

**◆ Evolution du facteur de dissipation en fonction de la fréquence**

La variation du facteur de dissipation en fonction de la fréquence pour l'ensemble des échantillons des deux séries I et II aux différentes températures de frittages est illustrée sur les courbes des figures IV.(13, 14).

D'après ces courbes, on peut conclure qu'aux basses fréquences (1KHz à 25 KHz) les pertes diélectriques sont très importantes qu'aux hautes fréquences.



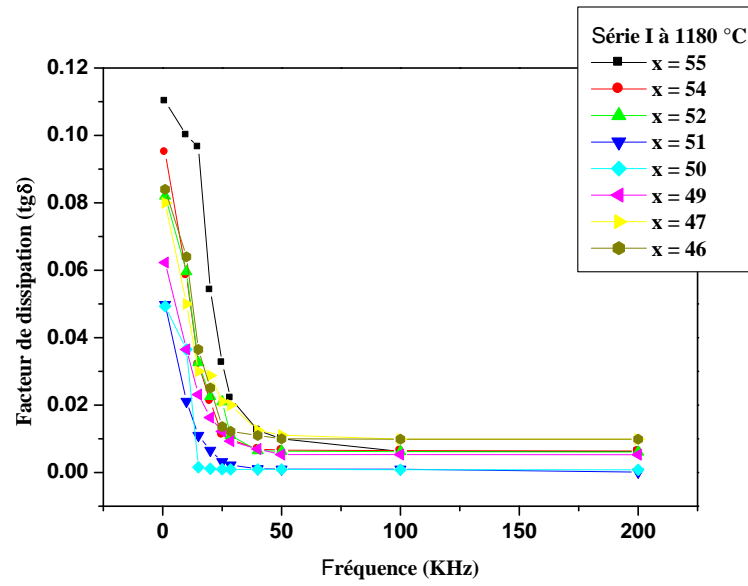
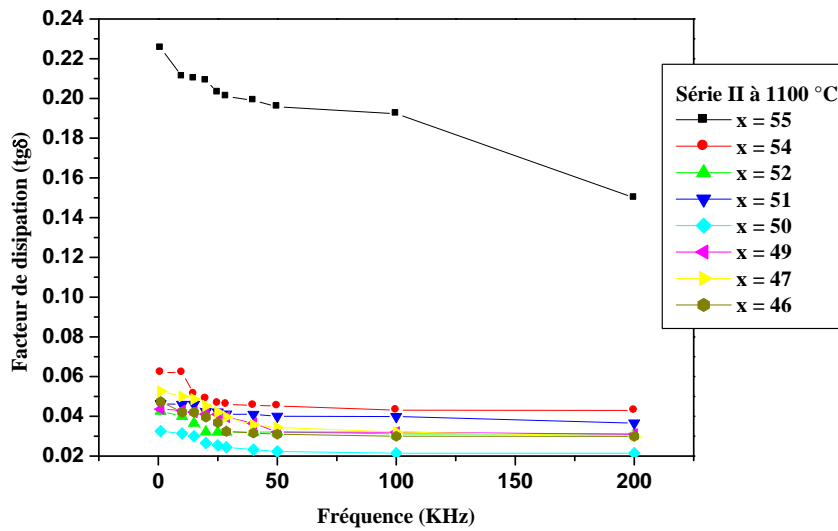
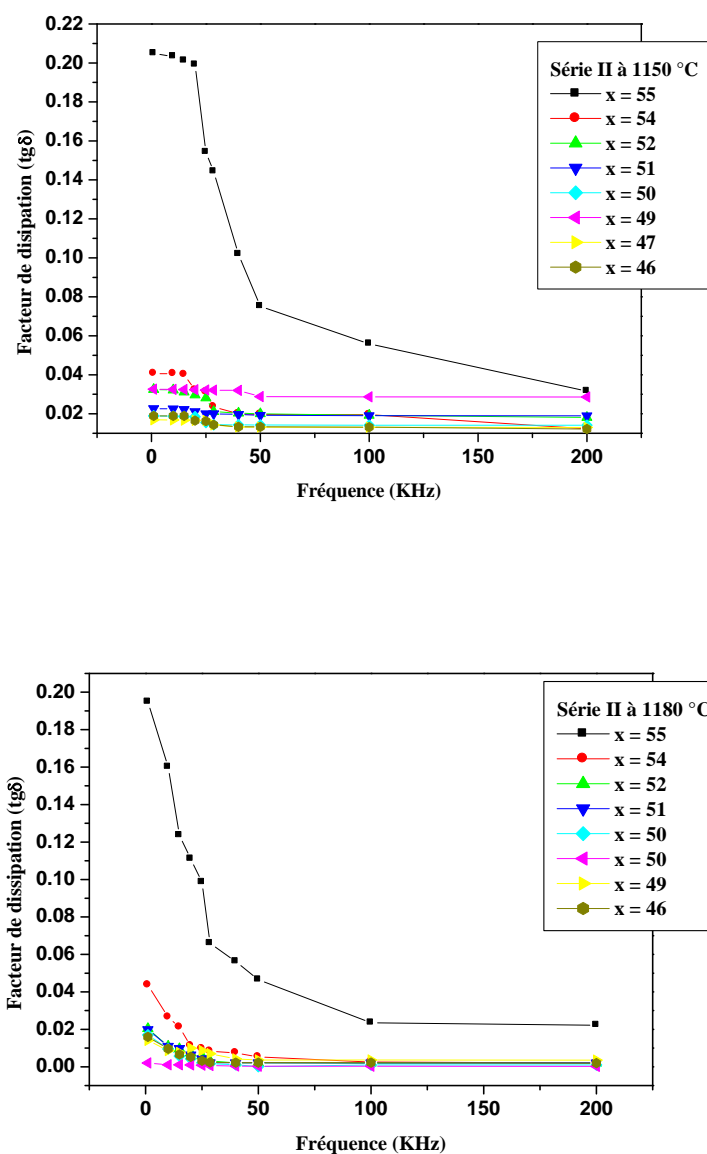


Figure IV.13 : Evolution du facteur de dissipation en fonction de la fréquence pour l'ensemble d'échantillons de la série I aux températures de frittage 1100 °C, 1150 °C et 1180 °C.

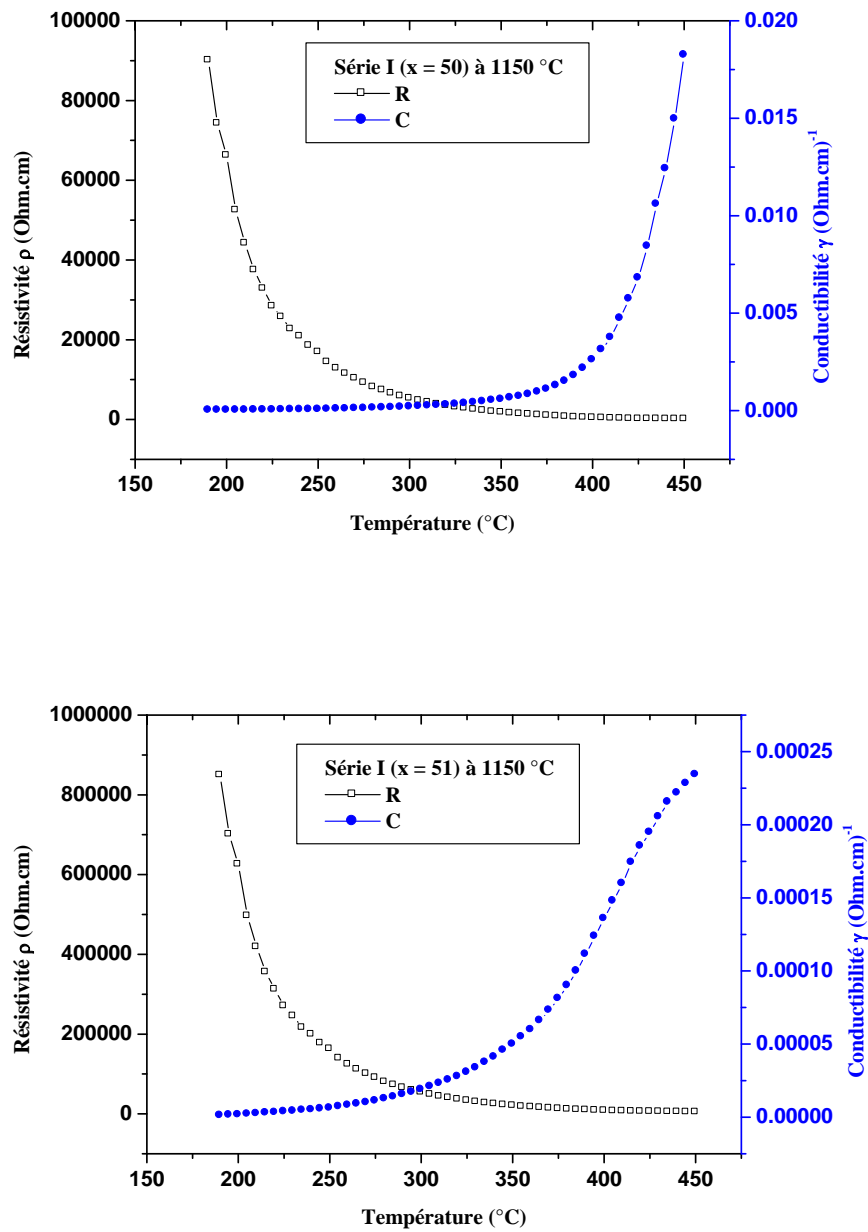




*Figure IV.14 : Evolution du facteur de dissipation en fonction de la fréquence pour l'ensemble d'échantillons de la série II aux températures de frittage 1100 °C, 1150 °C et 1180 °C.*

#### IV.3.1.3. La résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité électrique ( $\gamma$ )

La mesure de la résistivité des échantillons dopés permet de mieux caractériser leurs qualités électriques. Les courbes de  $\rho = f(T)$  relatives aux compositions inclus dans la zone morphotropique et à la température de frittage optimale (1150 °C pour la série I et 1180 °C pour la série II) sont représentées sur les figures IV(15-16).



*Figure IV.15 : Evolution de la résistivité et la conductivité en fonction de la température pour les échantillons N°4 et N°5 de la série I à la température de frittage 1150 °C.*

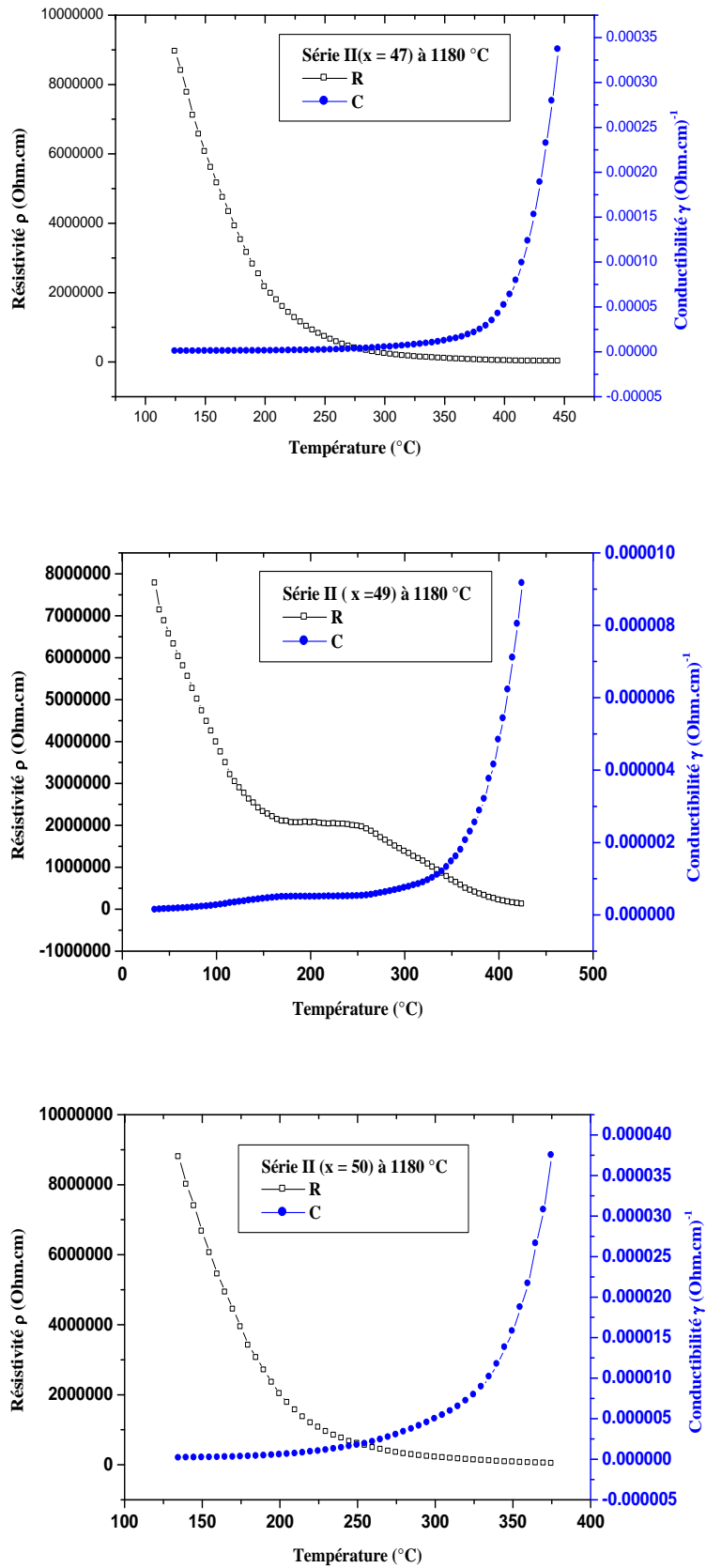


Figure IV.16 : Evolution de la résistivité et la conductibilité en fonction de la température pour les échantillons N°2, N°3 et N°4 de la série II à la température de frittage 1180 °C.

On constate que plus la température croît, la résistivité décroît de plus en plus, 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 pour la composition 50/45/5 de la série I, la résistivité diminue de  $90.0566 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  à 200 °C jusqu'à atteindre la valeur  $0.3847 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  à 400 °C. De même pour la composition 50/45 de la série II, la résistivité diminue de  $2.0186 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  à 200 °C pour atteindre la valeur  $0.0325 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  à 370 °C.

En revanche, la conductibilité électrique varie en sens inverse de la résistivité, elle croît avec l'augmentation de la température, par exemple l'échantillon 51/44/5 de la série I à la température de frittage 1150 °C à 200 °C,  $\gamma = 1.5996 \cdot 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , à 400 °C,  $\gamma = 1.3573 \cdot 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .

Il est clair que le dopage par le lanthane a comme effet d'abaisser la résistivité d'un facteur de 1000.

#### **IV.3.1.4. La rigidité électrique**

Tout matériau diélectrique soumis à un champ électrique perd, d'une manière définitive, ses propriétés d'isolation, si le champ dépasse une valeur critique. A cette valeur correspond une tension de claquage, appelée rigidité diélectrique [16]. La rigidité électrique permet de déterminer l'épaisseur minimale de l'isolant à utiliser sous une tension donnée pour éviter le claquage. La rigidité diélectrique dépend de plusieurs facteurs tels que la porosité, la taille et l'homogénéité des grains.

La rigidité électrique de l'ensemble d'échantillons de la série I frittée à 1150 °C varie entre 3.321 Kv/mm et 4.045 KV/mm alors que pour l'ensemble des échantillons de la série II frittée à 1180°C elle est entre 3.752 KV/mm et 5.412 KV/mm.

#### **IV.3.2. Etude des propriétés piézoélectriques**

A fin de confirmer les résultats obtenus par l'étude morphologique des céramiques PLZTMI, l'analyse par diffraction des rayons X et l'étude des propriétés diélectriques, nous avons étudié les propriétés piézoélectriques.

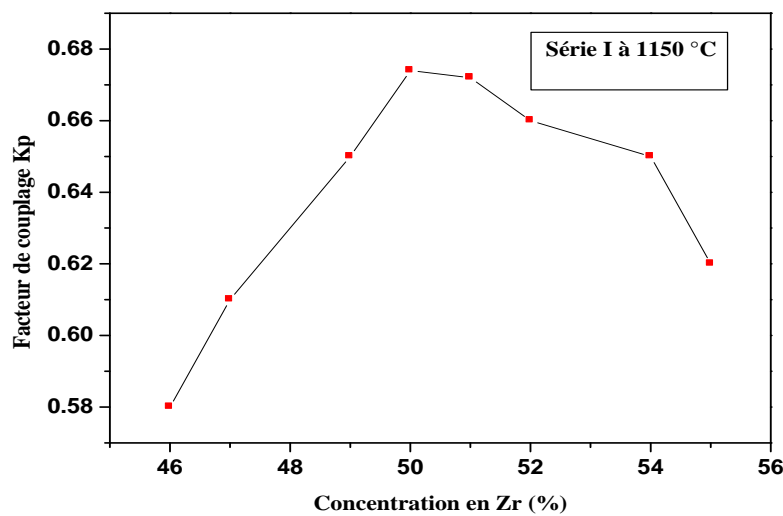
Après 24 heures de l'opération de polarisation, les coefficients piézoélectriques sont déterminés par la méthode de résonance-antirésonance.

### IV.3.2.1. Le facteur de couplage électromécanique planaire $K_p$

#### ◆ Evolution de $K_p$ en fonction de la composition

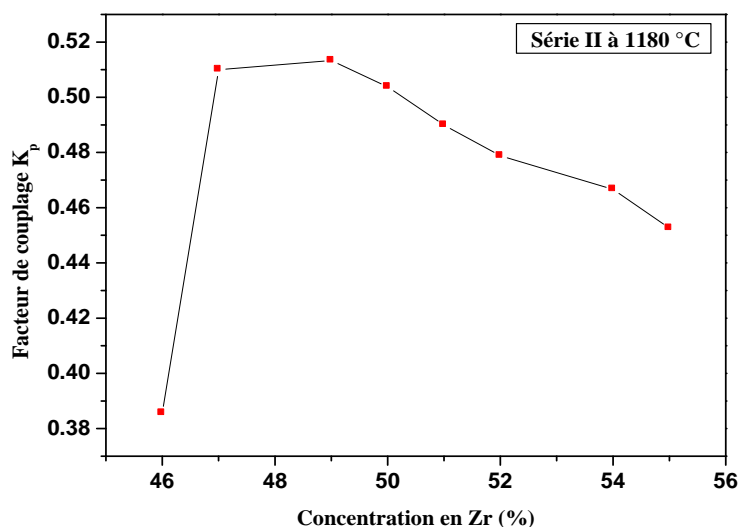
La variation du facteur de couplage électromécanique planaire  $K_p$  est très sensible à la variation de la composition [changement de phase (T, R et T+R)]. Les figures IV. (17,18) représentent l'évolution de  $K_p$  en fonction de la composition en zirconium pour l'ensemble des échantillons des deux série I et II à la température de frittage optimale (1150 °C pour la série I et 1180 °C pour la série II).

Pour les deux séries, on constate une augmentation du facteur de couplage avec l'augmentation du taux de zirconium jusqu'à atteindre un maximum pour les compositions près de la FMP (échantillons N°4 et N°5 pour la série I, échantillons N°2 , N°3 et N°4 pour la série II). Ce maximum d'activité piézoélectrique peut être expliqué par la présence de plusieurs directions de polarisations spontanée [10].



*Figure IV.17 : Evolution du Facteur de couplage électromécanique planaire  $K_p$  en fonction de la composition en Zr (%) pour l'ensemble d'échantillons de la série I à la température de frittage 1150 °C.*





**Figure IV.18 : Evolution du Facteur de couplage électromécanique planaire  $K_p$  en fonction de la composition en Zr (%) pour l'ensemble d'échantillons de la série II à la température de frittage 1180 °C.**

Le tableau IV. 4 donne les valeurs du facteur de couplage électromécanique planaire  $K_p$  pour les échantillons inclus dans FMP à la température ambiante.

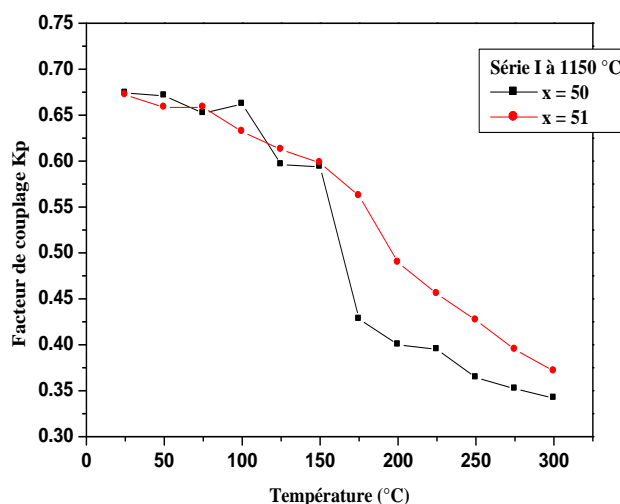
**Tableau IV.4 : Facteur de couplage électromécanique planaire  $K_p$  pour les compositions de la zone FMP.**

	Echantillon	Facteur de couplage électromécanique planaire $K_p$ à température ambiante.
Série I à température de frittage 1150 °C	N°4	0.674
	N°5	0.672
Série II à température de frittage 1180 °C	N°2	0.511
	N°3	0.513
	N°4	0.503

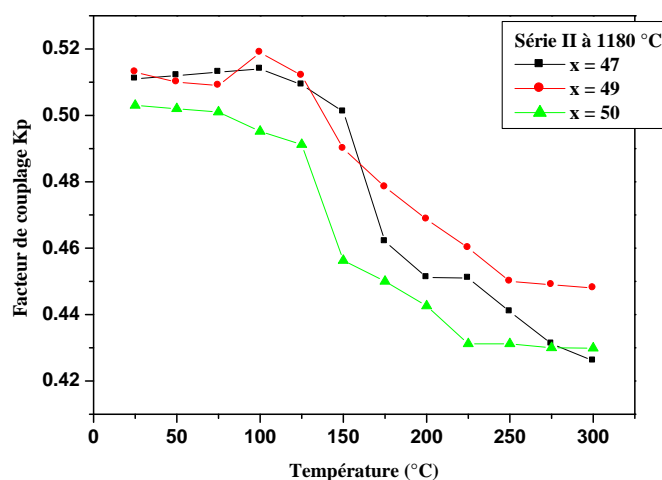
Notons que le dopage par 5% par le lanthane a comme effet d'augmenter le facteur de couplage électromécanique  $K_p$ .

### ◆Evolution de $K_p$ en fonction de la température

La variation de  $K_p$  en fonction de la température pour les composition près de la FMP des deux séries et à la température de frittage optimale sont illustrés par les figures IV.(19-20). On constate une diminution progressive de ce facteur on augmentant la température. Ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation du température favorise la mobilité des ions, ce qui engendre un bouleversement progressif des moment dipolaires qui s'orientent au hasard.



**Figure IV.19 : Evolution du Facteur de couplage électromécanique planaire  $K_p$  en fonction de la température pour la série I.**

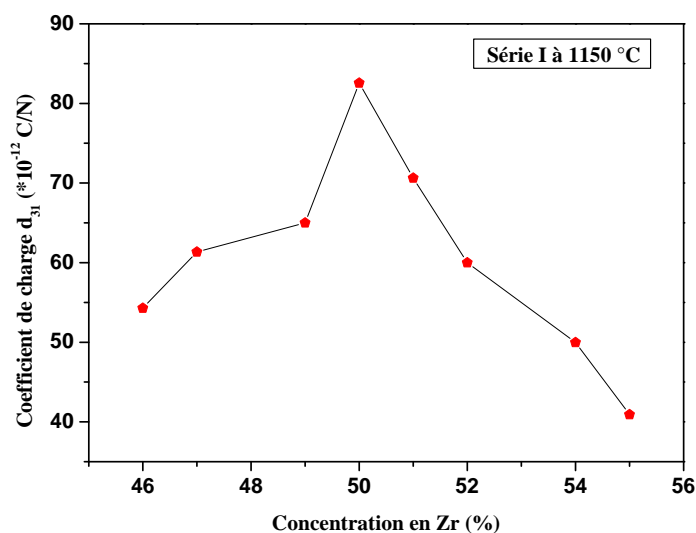


**Figure IV.20 : Evolution du Facteur de couplage électromécanique planaire  $K_p$  en fonction de la température pour la série II.**

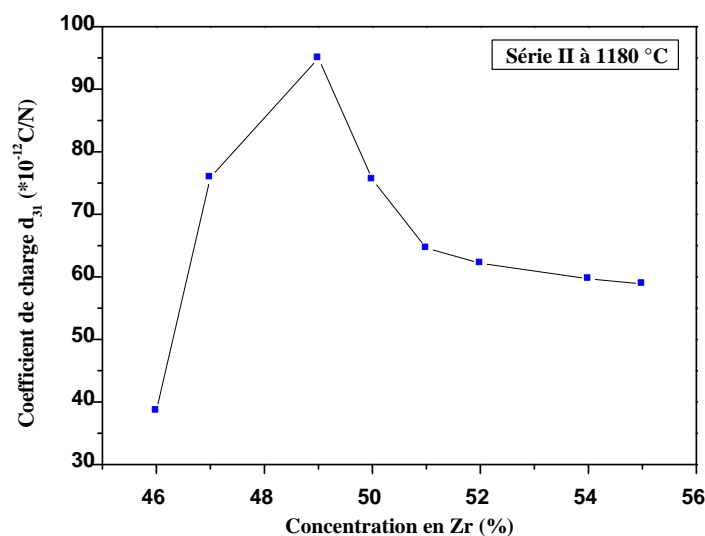
### IV.3.2.2. Le coefficient piézoélectrique de charge $d_{31}$

#### ◆ Evolution de $d_{31}$ en fonction de la composition

Les figures IV (21-22) représentent l'évolution du coefficient piézoélectrique de charge  $d_{31}$  en fonction de la composition en zirconium pour l'ensemble des échantillons des deux séries I et II à la température de frittage optimale (1150 °C pour la série I et 1180 °C pour la série II). On voit clairement que ce coefficient croît avec l'augmentation du taux de zirconium est atteint les valeurs maximales pour les compositions incluses dans la zone FMP ( l'échantillon N°4 et N°5 pour la série I et l'échantillon N°2, N°3 et N°4 pour la série II). Ceci est dû aux interactions piézoélectriques des cinq domaines existant : 71°, 109°, 180° pour la phase rhomboédrique et 90°, 180° pour la phase tétragonale) [10].



*Figure IV.21 : Evolution du coefficient piézoélectrique de charge  $d_{31}$  en fonction de la composition en Zr (%) pour l'ensemble d'échantillons de la série I à la température de frittage 1150 °C.*



**Figure IV.22 : Evolution du coefficient piézoélectrique de charge  $d_{31}$  en fonction de la composition en Zr (%) pour l'ensemble d'échantillons de la série I à la température de frittage 1180 °C.**

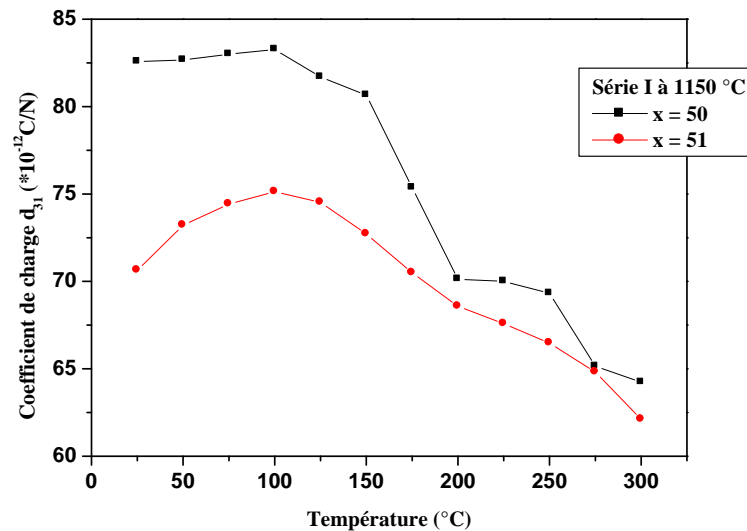
Le tableau IV. 5 donne les valeurs du coefficient piézoélectrique de charge  $d_{31}$  pour les échantillons inclus dans la FMP à la température ambiante.

**Tableau IV.5 : Coefficient piézoélectrique de charge  $d_{31}$  pour les compositions de la zone FMP.**

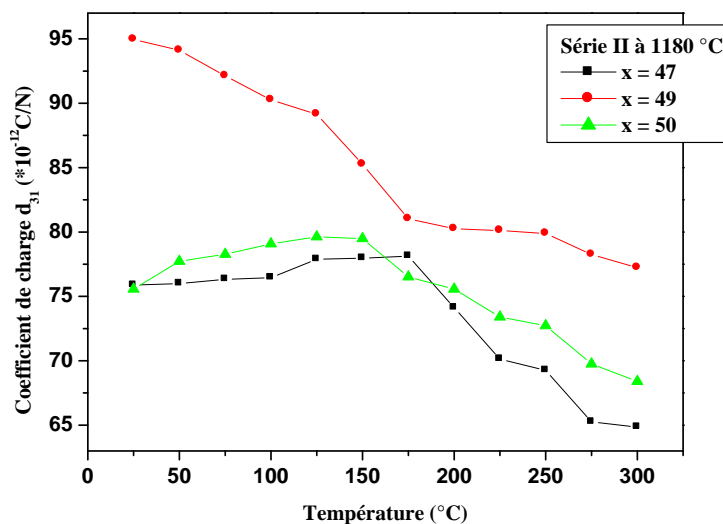
	Echantillon	coefficient piézoélectrique de charge $d_{31}$ à température ambiante ( $\times 10^{-12} \text{C/N}$ ).
Série I à température de frittage 1150 °C	N°4	82.574
	N°5	70.635
Série II à température de frittage 1180 °C	N°2	75.880
	N°3	94.965
	N°4	75.574

### ◆ Evolution de $d_{31}$ en fonction de la température

Les figures IV(23-24) représentent la variation du coefficient piézoélectrique de charge  $d_{31}$  en fonction de la température pour les compositions incluses dans la zone morphotropique.



**Figure IV.23 :** Evolution du coefficient piézoélectrique de charge  $d_{31}$  en fonction de la température pour la série I.



**Figure IV.24 :** Evolution du coefficient piézoélectrique de charge  $d_{31}$  en fonction de la température pour la série II.

Pour la série I, on voit qu'il ya une augmentation du coefficient piézoélectrique de charge jusqu'à la température 100 °C pour les deux compositions inclus dans la FMP, au-delà de cette température  $d_{31}$  diminue brutalement.

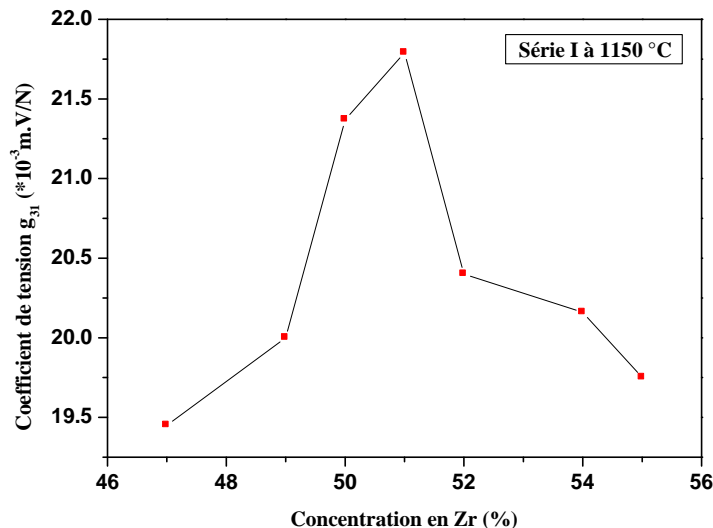
Pour la série II, la variation de  $d_{31}$  en fonction de la température diffère selon la composition. En fait, pour  $x = 0.49$ ,  $d_{31}$  diminue progressivement quand la température augmente, pour  $x = 0.50$ ,  $d_{31}$  augmente jusqu'à la température 150°C puis diminue au-delà de cette température. Par contre pour la composition  $x = 0.47$ , la variation de  $d_{31}$  avec la température est aléatoire, c'est-à-dire diminution puis augmentation ensuite diminution.

La diminution du  $d_{31}$  est due aux agitations thermiques qui sont responsables du désordre dans le matériau.

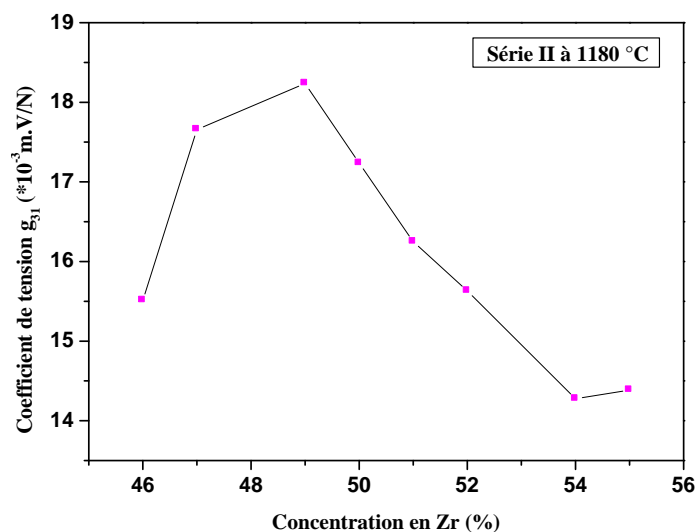
### IV.3.2.3. Le coefficient piézoélectrique de tension $g_{31}$

#### ◆ Evolution de $g_{31}$ en fonction de la composition

L'évolution du coefficient piézoélectriques de tension  $g_{31}$  en fonction du taux de zirconium pour l'ensemble d'échantillons des deux série I et II à la température optimale de frittage est représentée sur les figures IV(25-26).



*Figure IV.25 : Evolution du coefficient piézoélectrique de tension  $g_{31}$  en fonction de la composition en Zr (%) pour l'ensemble d'échantillons de la série I à la température de frittage 1150 °C.*



**Figure IV.26 : Evolution du coefficient piézoélectrique de tension  $g_{31}$  en fonction de la composition en Zr (%) pour l'ensemble d'échantillons de la série II à la température de frittage 1180 °C.**

La variation de  $g_{31}$  est la même que pour  $d_{31}$ , c'est-à-dire ce coefficient atteint des valeurs maximales pour des compositions inclus dans la zone morphotropique. Alors on peut confirmer que la réponse piézoélectrique est maximale au voisinage de la FMP ou coexistent les deux phases tétragonale et rhomboédrique.

Notons, que le dopage à 5% par le lanthane a fait abaisser la valeur de  $g_{31}$  mais pas d'une grande quantité.

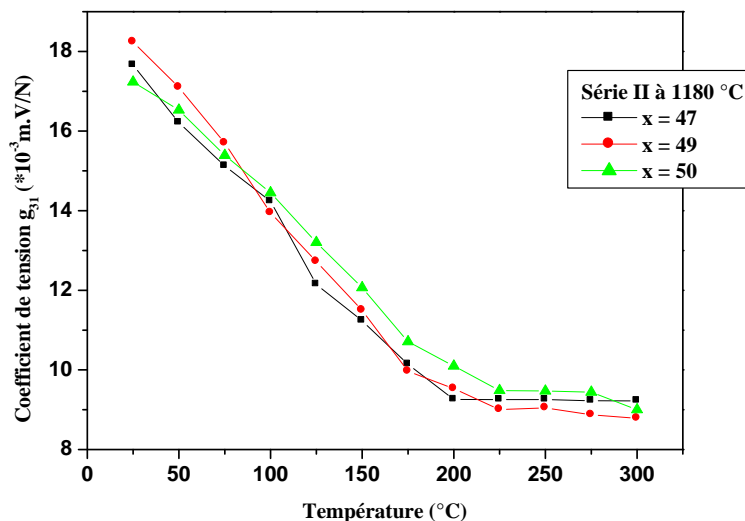
Le tableau IV. 6 donne les valeurs du coefficient piézoélectrique de tension  $g_{31}$  pour les échantillons inclus dans la FMP à la température ambiante.

**Tableau IV.6 : Coefficient piézoélectrique de tension  $g_{31}$  pour les compositions de la zone FMP.**

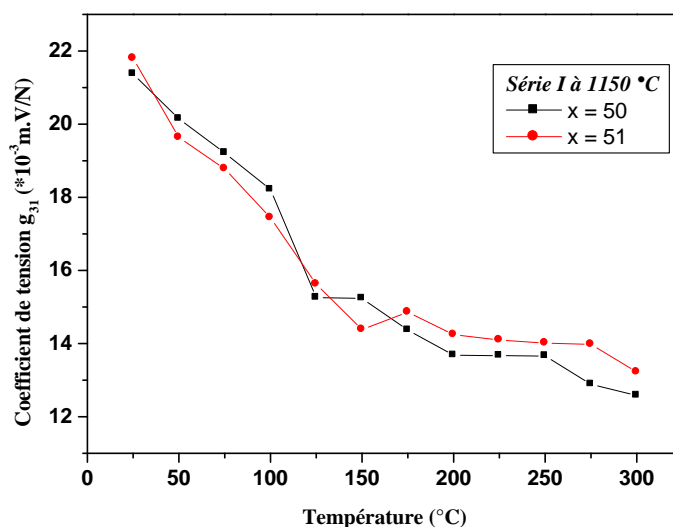
	Echantillon	coefficient piézoélectrique de tension $g_{31}$ à température ambiante ( $\times 10^{-3}$ m.V/N).
Série I à température de frittage 1150 °C	N°4	21.371
	N°5	21.799
Série II à température de frittage 1180 °C	N°2	17.659
	N°3	18.236
	N°4	17.235

### ◆ Evolution de $g_{31}$ en fonction de la température

L'étude de l'évolution du coefficient de tension  $g_{31}$  en fonction de la température pour les compositions inclus dans la zone morphotropique des deux séries, à la température de frittage optimale (1150 °C pour la série I et 1180 °C pour la série II) est représenté sur les figures IV (27-28).



*Figure IV.27 : Evolution du coefficient piézoélectrique de tension  $g_{31}$  en fonction de la température pour la série I.*



*Figure IV.28 : Evolution du coefficient piézoélectrique de tension  $g_{31}$  en fonction de la température pour la série II.*



On constate que ce coefficient diminue quand la température augmente pour l'ensemble des échantillons.

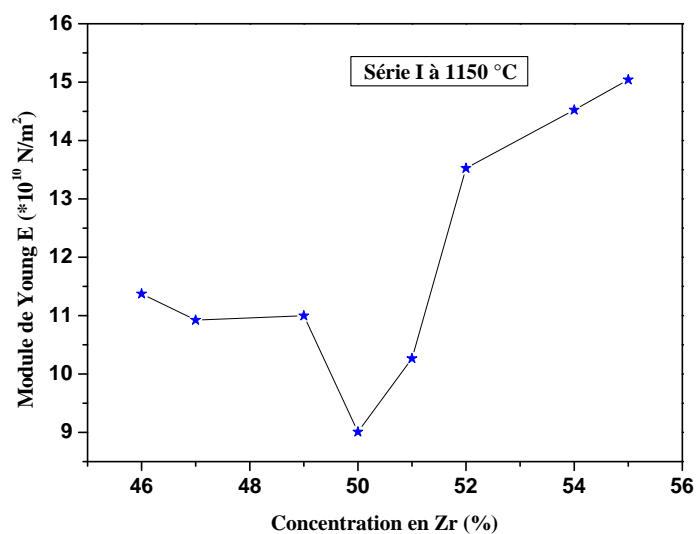
De manière générale les coefficients piézoélectriques évoluent contrairement en fonction de la température. Ce qui aurait pour conséquence une diminution des propriétés piézoélectriques des compositions.

### IV.3.3. Etude des caractéristiques mécaniques

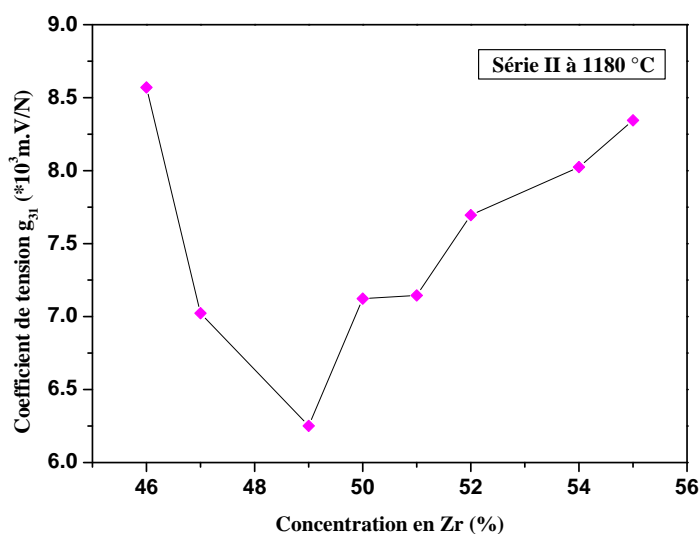
#### IV.3.3.1. Le module de Young E

##### ◆Evolution de E en fonction de la composition

La variation de la composition influe sur le module de Young E, cette dépendance est illustrée par les figures IV(29-30).



*Figure IV.29 : Evolution du module de Young E en fonction de la composition en Zr (%) pour l'ensemble d'échantillons de la série I à la température de frittage 1150 °C.*



**Figure IV.30 : Evolution du module de Young  $E$  en fonction de la composition en Zr (%) pour l'ensemble d'échantillons de la série II à la température de frittage 1180 °C.**

Pour les deux séries I et II, le module de Young diminue progressivement et atteint les valeurs minimales pour les compositions proche de la frontière morphotropique de phase puis augmente. 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 [17].

Notons que le dopage par 5% en lantane a fait abaisse le module de Young  $E$ .

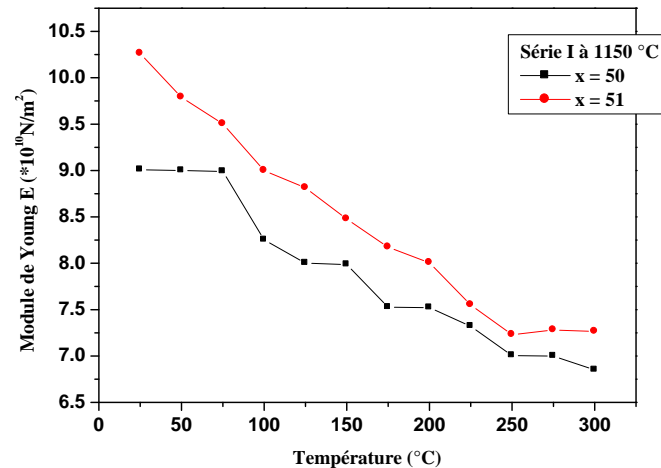
Le tableau IV. 7 donne les valeurs du module de Young pour les échantillons inclus dans la FMP à la température ambiante.

**Tableau IV.7 : Module de Young  $E$  pour les compositions de la zone FMP.**

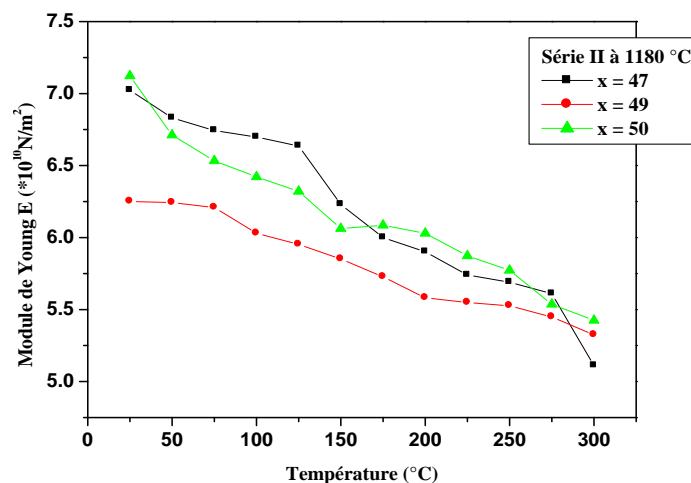
	Echantillon	Module de Young $E$ ( $\times 10^{10}$ N/m <sup>2</sup> )
Série I à température de frittage 1150 °C	N°4	9.009
	N°5	10.262
Série II à température de frittage 1180 °C	N°2	7.023
	N°3	6.251
	N°4	7.123

### ◆Evolution du module de Young $E$ en fonction de la température

Les figures IV(31-32) représentent l'évolution du module de Young  $E$  en fonction de la température pour les composition de la zone FMP des deux séries et à la température de frittage optimale ( 1150 °C pour la série I et 1180 °C pour la série II). On remarque qu'il ya une diminution de ce module on augmentant la température.



*Figure IV.31 : Evolution du module de Young  $E$  en fonction de la température pour la série I.*



*Figure IV.32 : Evolution du module de Young  $E$  en fonction de la température pour la série II.*

D'une façon générale, la température étant source de bruit, son effet a pour incidence de faire chuter les constantes piézoélectriques et mécaniques a cause de l'agitation qui fait osciller les mailles cristallines et donc par conséquent fait vibrer les dipôles électriques. La contribution moyenne de tous les dipôles diminue. Cette diminution est totale pour la température de Curie où la distribution des orientations dipolaires est aléatoire à moyenne nulle.

En pratique, il ne faut pas dépasser une température de fonctionnement correspondant à la moitié de la température de Curie.

#### IV.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons déterminé les caractéristiques physiques d'un nouveau matériau céramique de type PZT de formule chimique générale  $Pb_{1-y}La_y[Zr_xTi_z(Mo_{1/3}In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}O_3$  avec  $x + y + z = 100 \%$ ;  $46 \leq x \leq 55$ ;  $40 \leq z \leq 49$  pour  $y = 0$  et  $5 \%$ . Ces caractéristiques physiques ont été étudié en fonction de plusieurs facteurs :

- La concentration en Zr (%).
- Le taux de dopage en lantane (0% et 5%).
- La température de frittage.
- La température.
- La fréquence.

Toutes les propriétés diélectriques et piézoélectriques sont aux maximums pour les compositions inclus dans la zone morphotropique de phase et à la température de frittage optimale (1150 °C pour la série I et 1180 °C pour la série II).

Le dopage par 5 % en lantane a comme effet d'augmenter le facteur de couplage, le coefficient piézoélectrique de charge, le coefficient de tension et le module de Young.

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 facteur de couplage planaire, le facteur piézoélectrique de tension et le module de Young.

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

Les résultats de mesure des propriétés physiques pour les compositions incluses dans la zone FMP et à la température de frittage optimale sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Gradeur physique	Série I		Série II		
	Ech N°4	Ech N°5	Ech N°2	Ech N°3	Ech N°4
$\epsilon_r$ à 25 °C	436.571	366.752	618.941	1331.955	543.221
Tc °C	335 °C	305 °C	435 °C	430 °C	420 °C
$\epsilon_r$ à Tc °C	5413.583	4797.671	7105.512	7300.345	5500.213
tg $\delta$ (%)	3.9221	3.9721	1.4106	0.2050	1.7002
Rigidité diélectrique	3.561	3.751	4.123	4.521	4.925
Kp	0.674	0.672	0.511	0.513	0.503
$d_{31}$ (*10 <sup>-12</sup> C/N)	82.574	70.635	75.880	94.965	75.574
$g_{31}$ (*10 <sup>-3</sup> m.V/N)	21.371	21.799	17.659	18.236	17.235
E (*10 <sup>10</sup> N/m <sup>2</sup> )	9.009	10.262	7.023	6.251	7.123

## Références bibliographiques

- [1] F. Kulcsar. 1959 J. Am. Ceram. Soc., 42, 49-5, et 42, 343-9.
- [2] W. Long, W. Chug-Chug, W. Tien-Shou et T. Chain-Cheau, J. Phys. C: Solide State, Phys; 16(1983)2803.
- [3] B. Jaffe, R.S Roth, et S. Marzullo, Appl. Phys., 25(1954)809.
- [4] K. Mettai; Thèse de Magister, Université de Biskra, (2000).
- [5] B. Jaffe, 1955. J. Res., NBS 55, 239-53.
- [6] Takahashi M. 1970 Jap. J. Appl. Phys. 9, 1236-46.
- [7] T. Takaashi, H. Yamamura and S. Shirasaki, Solid state communication, 24, p771, (1977).
- [8] B. Guiffard, Elaboration et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type PZT fluoré. Thèse de doctorat, Lyon (1999).
- [9] 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).
- [10] A. Tawfik, M. Barket, Counter current compensation of double doped  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  piezoelectric ceramics, Inter ceram, Vol. 40 N°. 4, p231, (1991).
- [11] Z. HE, J. MA, R. Z. T. LI, j. Eur. Ceram, Soc. 23 p1943-1947, (2003).
- [12] Y. XU, Ferroelectric materials and their applications, North-Holland, Amsterdam, (1991).
- [13] A. Norwicz, B. Berry, anelastic relaxation in crystalline solids, New York, academic press, p1-3, (1972).
- [14] D. Damjanovic, Rep. Prog. Phys, vol 61, p1267-1324, (1998)
- [15] Fares kahoul, thèse de magister, Université de Biskra (2007).
- [16] Jaffe, B. Roth, R. S. Mazullo, S. Piezoelectric properties of lead zirconate lead titanate solid solution ceramics. J. Appl. Phys., 1954, vol. 25, pp. 809-810.
- [17] A. Boutarfaia, S. E. Bouaoud, Ceram. Int. 22, p281-286, (1996).

## Conclusion générale

Depuis un demi-siècle, une activité de recherche importante a été dédiée aux matériaux à structure de type pérovskite  $ABO_3$  présentant des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, en vue d'applications dans les dispositifs électromécaniques ou ultrasonores. Dans ce domaine, la majorité des travaux concerne des pérovskites à base de plomb. A titre d'exemple, parmi les composés ferroélectriques, les solutions solides  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  (PZT) constituent les matériaux de référence en ce qui concerne les propriétés piézoélectriques.

Il est possible de moduler ces propriétés et d'obtenir des caractéristiques spécifiques pour des applications précises en réalisant des substitutions cationiques dans le réseau cristallin de la pérovskite PZT.

Cette étude a été principalement consacrée à la synthèse, l'étude structurale et la caractérisation physique du système ternaire  $Pb_{1-y}La_y[Zr_xTi_z(Mo_{1/3}In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}O_3$  abrégé **PLZT-PMI**. Deux séries d'échantillons ont été étudiées avec  $46 \leq x \leq 55$ ,  $40 \leq z \leq 49$  et  $y = 0$  et 5 % respectivement, dans le but de trouver les compositions près de la frontière morphotropique de phase. Plusieurs analyses sont utilisées pour l'identification morphologique et structurale telles que : la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse IR et l'analyse granulométrique laser.

Un traitement thermique à différentes température (1000°C, 1100 °C, 1150 °C, 1180 °C et 1200 °C) est appliqué sur ces échantillons pour suivre et détecter leurs comportements. Des mesures diélectriques et piézoélectriques ont été réalisées en fonction de plusieurs paramètres par des méthodes simples directes mais précises. Les différentes méthodes d'analyse exploitées ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- De point de vue morphologique et structural les compositions de la série I ont une température de frittage (1150 °C) inférieure à celle de la série II (1180 °C) et taille moyenne des grains plus grande, on peut dire que le dopage par 5% en lanthane favorise la croissance des grains.
- La frontière morphotropique de phase est délimitée entre  $50 \leq x \leq 51$  pour la première série d'échantillons et entre  $47 \leq x \leq 50$  pour la deuxième série.

Ainsi le dopage par le lanthane a déplacé la ligne de transition morphotropique vers les régions riches en zirconium.

- De point de vue physique, la réponse diélectrique et piézoélectrique en fonction des différents paramètres (taux de Zr, taux de dopant, température et fréquence) des PLZT - PMI est optimales pour les compositions inclus dans la zone morphotropique et à la température de frittage optimale.
- L'étude des propriétés physiques (diélectriques et électromécaniques) du système PLZT – PMI a montré également pour le taux du dopage (0% en lanthane : composition 49/46), une forte permittivité diélectrique :  $\epsilon_r = 1331,955$ , une faible perte diélectrique :  $\text{tg}\delta = 0.2050 \%$ , une valeur moyenne de facteur de couplage électromécanique ( $K_p = 0.513$ ) et un faible valeur du module de Young ( $E = 6.251 \cdot 10^{10} \text{ N/m}$ ). En revanche, le dopage par 5% en lanthane (composition 5/50/45) a fait diminuer la permittivité diélectrique à 436.571, augmenté le facteur de dissipation à 3.9221%, augmenté le facteur de couplage à 0.674 et le module de Young à  $9,009 \cdot 10^{10} \text{ N/m}$ .



## Annexe I

Tableau I : Principales céramiques utilisées dans divers applications.

<b>Fonctions</b>	<b>Qualités utilisées</b>	<b>Compositions</b>
Electriques	isolant (substrats électroniques)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BeO, AlN
Electroniques	ferroélectricité (condensateurs)	BaTiO <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub>
	piézo - électricité ( filtres, transducteurs)	PZT (PbZrTiO)
	semiconductivité (thermistances, varistances)	BaTiO <sub>3</sub> , SiC, ZnO
	conductivité ionique (sondes à oxygène)	ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	conductivité électronique	ReO <sub>2</sub> , ReO <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , VO, TiO
	supraconductivité	YBaCuO, LaSrCuO
Magnétiques	ferrites doux (têtes magnétiques, capteurs)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , ZnO - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	ferrites durs (aimants, unité de mémoire)	(Pb, Sr) O - 6 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	(bandes et disques magnétiques)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CrO <sub>2</sub>
Chimiques	(détecteurs de gaz)	ZnO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub>
	(catalyseurs)	cordiérite, zéolithe
	(micro - filtration, membrane)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>
Thermiques	réfractarité (radiateurs IR)	ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>
	réfractarité (échangeurs de chaleur)	SiC
Mécaniques	tenue mécanique (outils de coupe, filères)	WC - Co, TiC, TiN
	bon comportement à l'usure et au frottement (joints d'étanchéité, buses, paliers, roulements)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiC, B <sub>4</sub> C
	tenue mécanique (abrasifs)	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC
Thermomécaniques	résistance à la contrainte à haute température (turbines, moteurs, aubes, soupapes, tuyères)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiC, composites
Optiques	(réflexion optique)	TiO <sub>2</sub>
	(éclairage, fenêtres transmission IR)	mullite, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	(détection IR)	SeZn, SZn
	(lasers)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ThO <sub>2</sub>
Biomédicales	(luminescence)	oxydes terres rares
	biocompatibilité (ciments, prothèses dentaires et articulaires)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , C / C
Nucléaires	biocompatibilité (comblement osseux)	hydroxyapatite HA
	(combustibles)	UO <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub> / PuO <sub>2</sub>
	(protection)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , B <sub>4</sub> C, C, SiC
Militaires	(dispositifs de contrôle)	BN, EuO <sub>2</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	résistance au choc (blindage, écrans thermiques, détection)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC

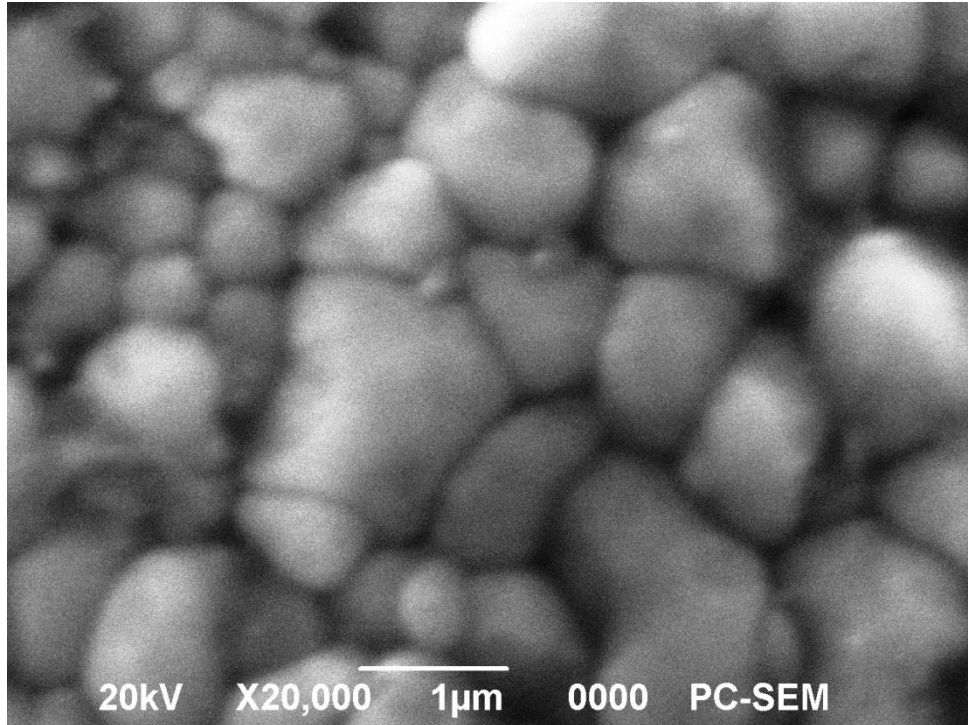
## Annexe II

Tableau II : Grandeurs électriques, mécaniques et piézoélectriques.

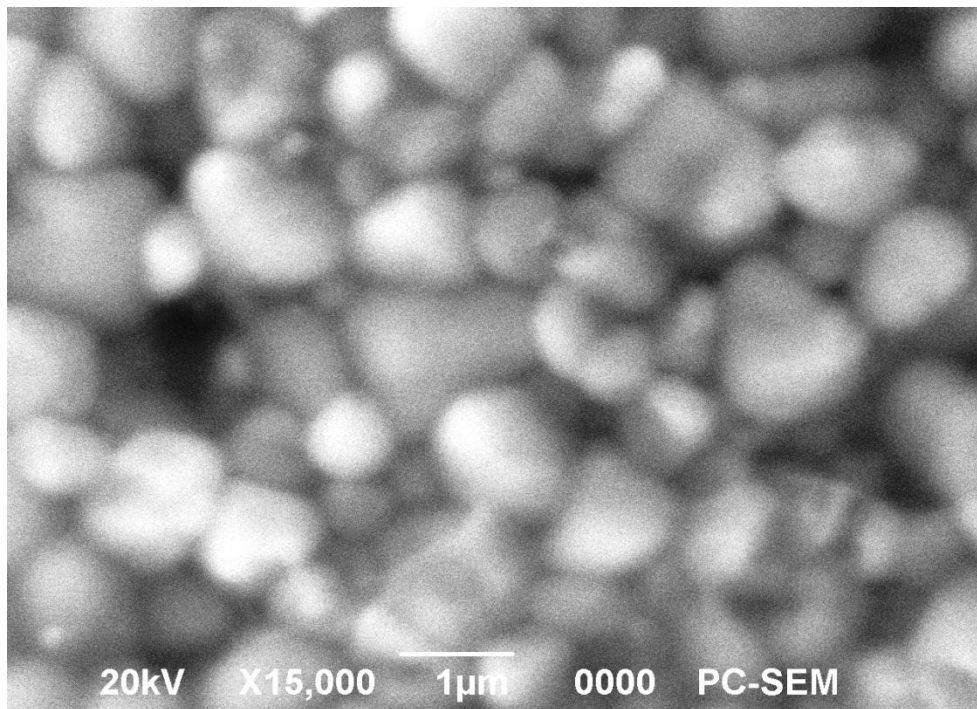
Abréviations	Définitions	Type d'énergie	Taille des matrices
$D$	Déplacement électrique ou induction $C/m^2$	ELECTRIQUE	(3,1)
$E$	Champ électrique $V/m$		(3,1)
$\epsilon$	Permittivité électrique $m/F$		(3,3)
$\beta$	Constante d'imperméabilité diélectrique $m/F$		(3,3)
$T$	Contrainte $N/m^2$	MECANIQUE	(6,1)
$S$	Compliance ou susceptibilité élastique $m^2/N$		(6,6)
$c$	Raideur ou constante élastique $N/m^2$		(6,6)
$d$	Constante piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la charge et la contrainte à champ nul ou constant $C/N$ ou $m/V$	PIEZOELECTRIQUE	(3,6)
$e$	Constante piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la charge et la déformation champ nul ou constant $C/m^2$ .		(3,6)
$g$	Constante piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la contrainte et le champ à induction constante ou nulle $m^2/C$		(3,6)
$h$	Constante piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la déformation et le champ résultant à induction constante ou nulle $V/m$ ou $N/C$		(3,6)

**Annexe III**

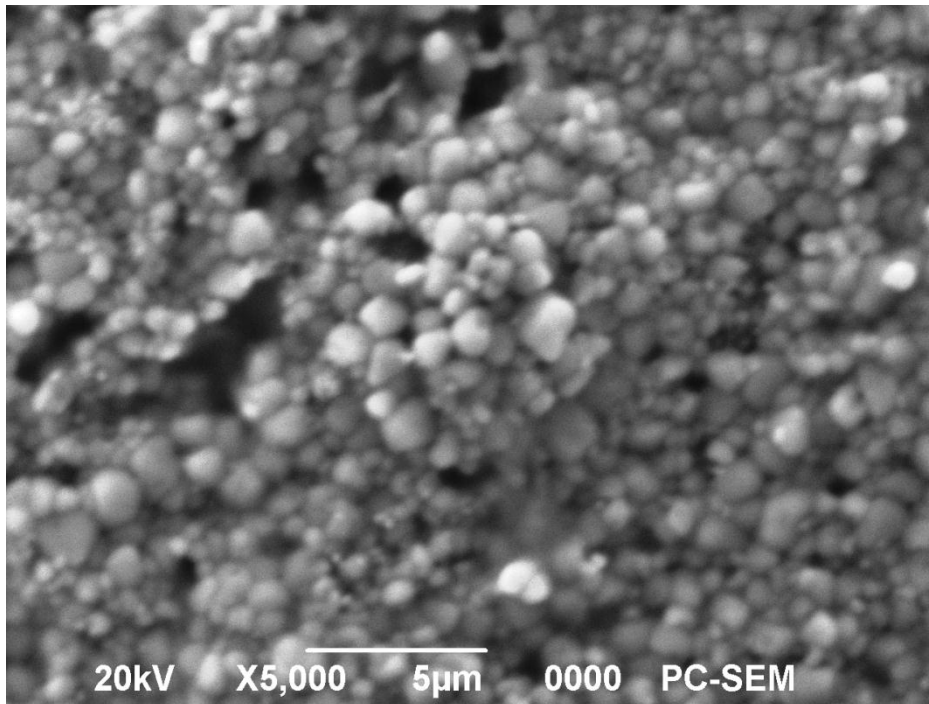
Représentation de la surface (MEB) de quelques échantillons de PLZT-PMI frittés à 1150°C et 1180°C.



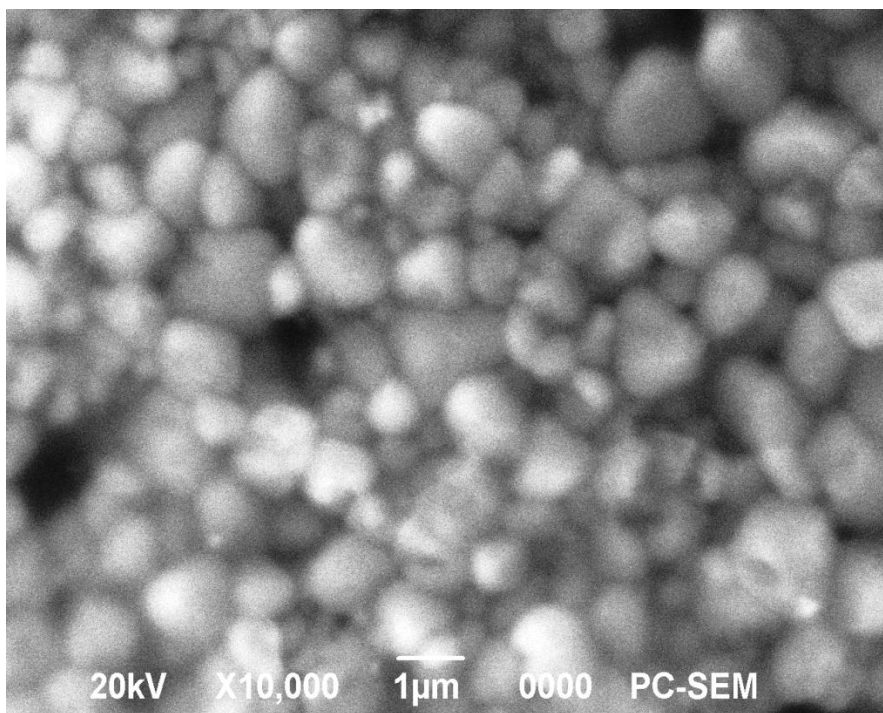
***SII. Ech N°5 à 1150°C***



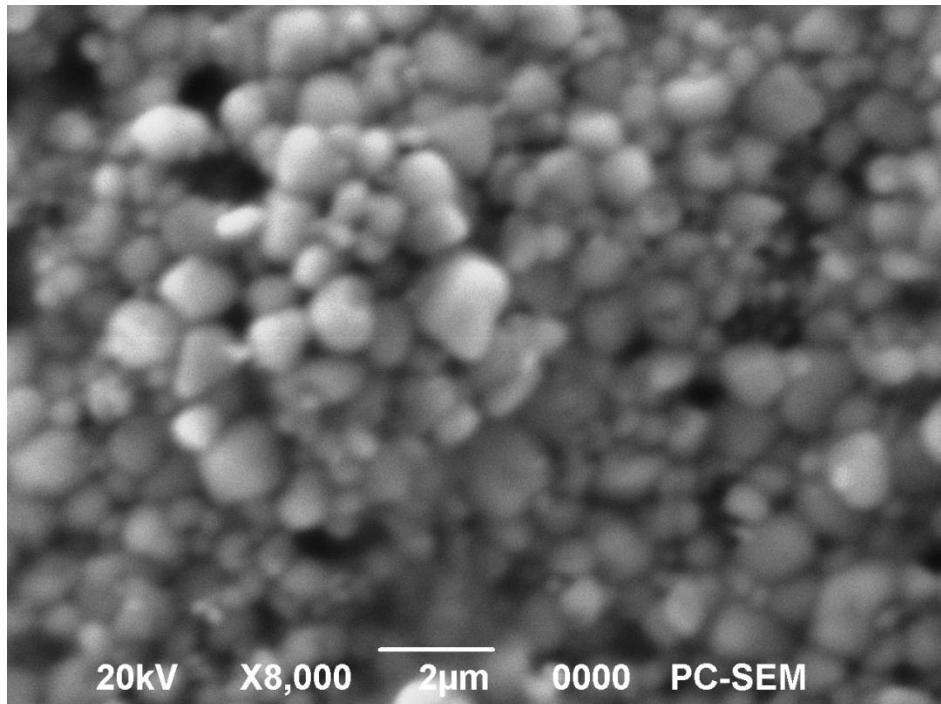
***SII. Ech N°1 à 1180°C***



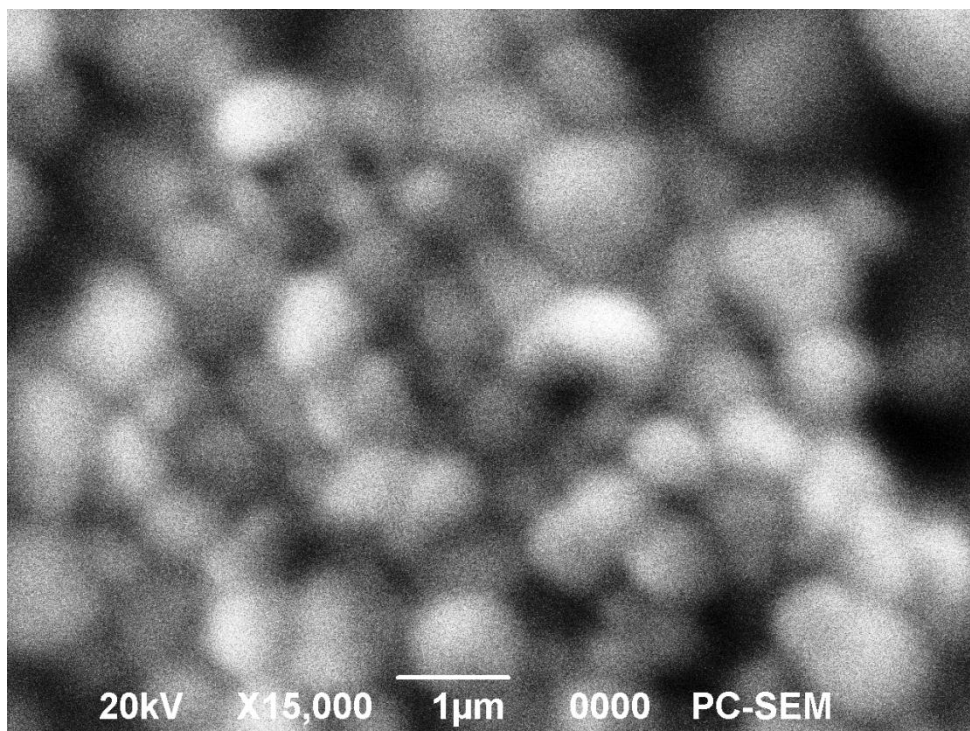
*SII. Ech N°5 à 1150°C*



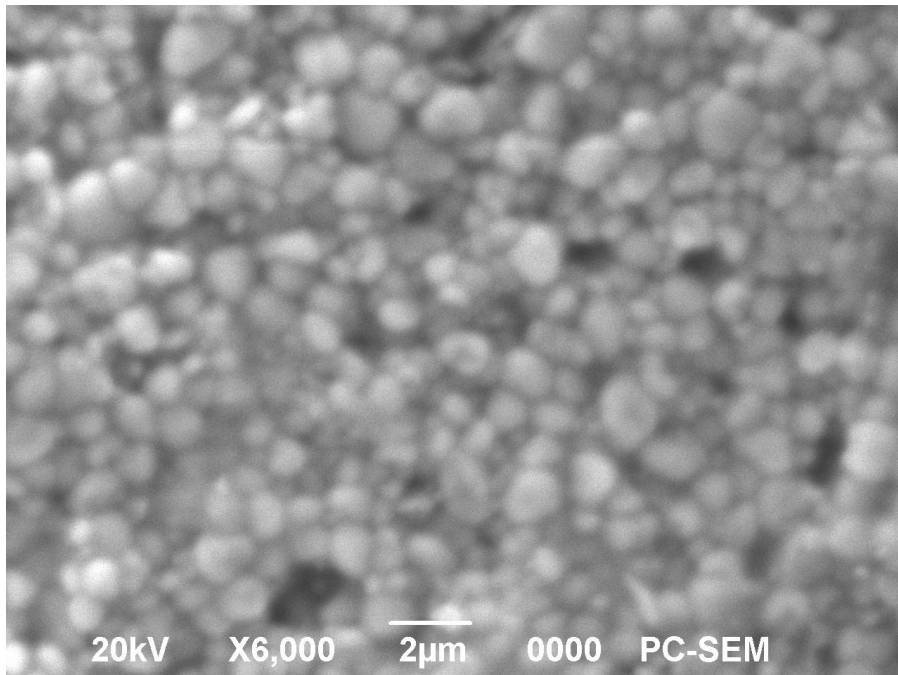
*SII. Ech N°1 à 1180°C*



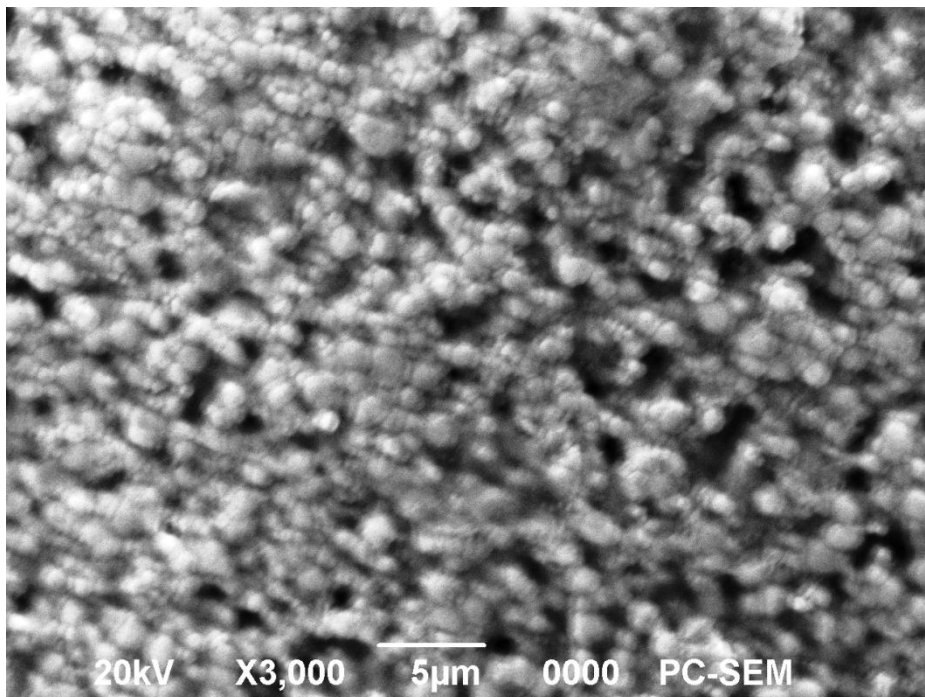
*SII. Ech N°5 à 1150°C*



*SII. Ech N°7 à 1180°C*



*SII. Ech N°2 à 1180°C*



*SII. Ech N°4 à 1150°C*