

République Algérienne Démocratique et populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE Mohamed KHIDER – BISKRA  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE  
DEPARTEMENT DE SCIENCES DE LA MATIERE

# Thèse

Pour Obtenir

## Le Diplôme de Doctorat en SCIENCES

Option : Sciences des Matériaux

**Filière : Chimie**

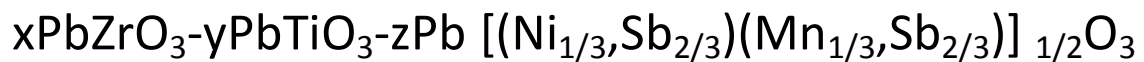
Présentée Par :

**ZAHY Sonia**

## Thème

Étude de Nouveaux matériaux de Céramiques

Dans le Système Quaternaire :



Soutenue le :...../...../2010, devant la Commission d'Examen :

Mr.S.BOUAOUD	Professeur, Univ.Constantine	Président
Mr.A.BOUTARFAIA	Professeur, Univ.Ouargla	Rapporteur
Mr.C.BOUDAREN	Professeur, Univ.Constantine	Examineur
Mr.B.ZOUCHOUNE	Professeur, Univ.Oum El Bouaghi	Examineur
Mr. BOUDRAA	Maître de conférence, Univ.Constantine	Examineur
Mr.A.MEGHAZI	Professeur, Univ.Biskra	Examineur
Melle.F.Z.SERITI	Maître de conférence, Univ.Biskra	Examineur

## Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire des verres et céramiques de l'Université Mohamed Khider-Biskra que dirige monsieur le professeur Ahmed Boutarfaia.

Je lui exprime toute ma gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude, en me faisant largement profiter de sa compétence, sa disponibilité, de ses immenses qualités humaines.

M.le professeur S.E.BOUAOUD, vice recteur à l'université de Constantine qui a accepté de présider le jury de cette thèse tout en le remerciant infiniment.

M. le professeur B.ZOUCHOUNE de l'université Oum El Bouaghi qui a rehaussé de sa présence et a contribué à ma soutenance.

Ainsi que messieurs C.BOUDAREN professeur, M.BOUDRAA maître de conférences, à l'université de Constantine qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir juger ce travail.

De l'université de Biskra je remercie chaleureusement M. le professeur A.MEGHAZI et SERETI .F/ZOHRA maître de conférences qui ont collaboré et participé à ma soutenance.

Mes remerciements enfin envers : Madame O.TERGHINI responsable du laboratoire électrotechnique ainsi que les assistants du laboratoire de mécanique et de chimie pour leur précieuse contribution.

Je remercie aussi vivement : C.BENHAMIDECHE maître de conférences à l'université de Skikda ainsi que YOUGHORTA, N.ABDELSALEM, F.NACIRA, M.ABBA pour leur louable concours.

## **Dédicaces**

Je dédie ce travail à :

- Mes parents et Mes frères
- Mon mari et ma fille bien aimée
- Mes beaux parents et ma tante
- Mes amis (es) et proches

**S.ZAHI**

# Sommaire

Introduction générale	1
<b>Chapitre I : Généralités et rappels sur les céramiques piézoélectriques</b>	<b>3</b>
I.1. Introduction	4
I.2. Définitions	5
I.2.1. La piézoélectricité	5
I.2.2. Les matériaux piézoélectriques	6
I.2.3. Les matériaux ferroélectriques	6
I.3. Polarisation d'un matériau ferroélectrique	8
I.3.1. Vieillessement des matériaux ferroélectriques	9
I.4. Transition de phase d'un matériau ferroélectrique	10
I.4.1. Le point de curie ferroélectrique $T_C$	11
I.4.1.2. Type d'ordre de la transition ferroélectrique-paraélectrique	12
I.5. Les caractéristiques des céramiques	12
I.5.1. Caractéristiques diélectriques	13
I.5.1.a. La permittivité diélectrique	13
I.5.1.b. La rigidité diélectrique	14
I.5.1.c. La résistivité et conductivité électrique	14
I.5.1.d. Pertes diélectrique	14
I.5.2. Caractéristiques mécaniques	14
I.5.3. Les caractéristiques piézoélectriques	16
I.6. Les céramiques piézoélectriques	18
I.6.1. Introduction	18
I.6.2. Structure des PZT	18
I.6.3. Critère de stabilité de la structure pérovskite	19
I.6.4. Les solutions solides PZT	20
I.6.4.1. Diagramme de phase du système binaire $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$	20



I.6.4.2. Domaines ferroélectriques dans les PZT	22
I.6.4.3. Caractéristiques piézoélectriques des PZT	23
I.6.4.4. La substitution cationique ou dopage dans les PZT	23
Références bibliographiques	26
<b>Chapitre II : Synthèse et méthodes de caractérisation des céramiques</b>	<b>29</b>
II.1. Introduction	30
II.2. Synthèse des céramiques	31
II.2.1. Les produits de départ	31
II.2.2. Préparation des échantillons	32
II.2.2.a. Le frittage : définition et généralités	32
II.2.2.b. Conditions opératoires du frittage	32
II.3. Caractérisation des céramiques	33
II.3.1. Densité des céramiques	33
II.3.2. Caractérisation morphologique des céramiques	33
II.3.3. Caractérisation structurale (analyse radiocristallographique)	34
II.3.4. Caractérisations physiques	34
II.3.4.1. Mesures élastiques	34
II.3.4.2. Argentage	38
II.3.4.3. Mesures diélectriques	38
II.3.4.3.a. Mesure de la permittivité diélectrique	39
II.3.4.3.b. Mesure de la rigidité électrique (tension de claquage)	41
II.3.4.3.c. Mesure de la résistivité( $\rho$ ) et la conductibilité électrique	41
II.3.4.3.d. Mesure de l'angle de perte $\text{tg}\delta$ (facteur de dissipation)	42
II.3.4.4. Mesures piézoélectriques	45
II.3.4.4.a. La polarisation	45
II.3.4.4.b. Mesure des facteurs piézoélectriques par la méthode de résonance- antirésonance	46
Références bibliographiques	50

<b>Chapitre III : étude structurale de la solution solide : <math>x\text{PbZrO}_3\text{-yPbTiO}_3\text{-zPb}</math></b>	<b>52</b>
<b>[ <math>(\text{Mn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3}) (\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3}) ]_{1/2}\text{O}_3</math></b>	
III.1.Introduction	53
III.2.Choix des compositions étudiées	54
III.3.Synthèse	55
III.4.Résultats et discussion	55
III.4.1.Densité	55
III.4.2.La morphologie des céramiques	57
III.4.3.Etude cristallographique	59
III.4.3.1.Evolution du taux des phases rhomboédrique et tétragonale en fonction du rapport Zr/Ti	60
III.4.3.2.Evolution des paramètres de maille des PMS-PNS-PZT	61
III.5.Conclusion	64
Références bibliographiques	65
<b>Chapitre IV : Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques des deux systèmes : PNS-PZT, PNS-PMS-PZT</b>	<b>67</b>
IV.1.Introduction	
IV.2.Synthèse	68
IV.3.Résultats et discussion	68
IV.3.1.Etude des caractéristiques diélectriques	69
IV.3.1.1.La permittivité diélectrique relative ( $\epsilon_r$ )	69
IV.3.1.2.La résistivité( $\rho$ ) et la conductibilité électrique( $\gamma$ )	69
IV.3.1.3.L'angle des pertes diélectriques ( $\text{tg}\delta$ )	79
IV.3.1.4.La rigidité électrique	83
IV.3.2.Etude des caractéristiques piézoélectriques	86
IV.3.2.1.Le facteur de couplage électromécanique planaire $K_p$	87
IV.3.2.2.Le coefficient piézoélectrique de charge $d_{31}$	87
IV.3.2.3.Le coefficient piézoélectrique de tension $g_{31}$	88
IV.3.3.Etude des caractéristiques mécaniques	90
IV.3.3.1.Le module de Young E	92
	92

IV.3.3.2.Le facteur de qualité mécanique $Q_m$	93
IV.3.4.Mesure élastique(Ultrasonore)	95
IV.4.Conclusion	95
Références bibliographiques	97
Conclusion générale	99

# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

La synthèse et l'étude des matériaux en céramique à base d'oxyde de type de PZT et de structure pérovskite, a beaucoup progressé ces dernières années.

De nombreux travaux effectués ces dernières années, sur les céramiques piézoélectriques de formule générale  $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ , qui présente des propriétés intéressantes au voisinage de la frontière morphotropique de phase (FMP), où coexistent des deux phases ferroélectriques tétragonale et rhomboédrique, et exhibent les meilleurs caractéristiques piézoélectriques.

En fait, ce sont des matériaux qui se prêtent bien aux investigations expérimentales et qui entrent dans l'industrie électronique comme dispositifs à haute fréquence, transducteurs électromécaniques, capteurs, condensateurs électriques, moteurs piézoélectriques etc.

Les propriétés de ces matériaux dépendent de leur microstructure et le cycle de leur élaboration. Ces propriétés sont généralement améliorées par l'ajout d'un ou plusieurs cations qui vont se substituer au  $Pb^{2+}$  en site(A) et /ou au couple  $(Zr^{4+}/Ti^{4+})$  en site(B) de la pérovskite.

Ce travail se situe dans le cadre de la recherche des nouveaux matériaux de céramiques piézoélectriques, dans le système quaternaire :  $xPbZrO_3-yPbTiO_3-zPb(Mn_{1/3}, Sb_{2/3})_{1/2}$ - $zPb(Ni_{1/3}, Sb_{2/3})_{1/2}O_3$ , en déterminant la zone de coexistence des deux phases, par la diffraction des rayons X, la microscopie à balayage électronique (MEB) et par mesure ces propriétés physiques.

On a complété notre étude par étude des propriétés physiques des céramiques dans le système ternaire :  $xPbZrO_3-yPbTiO_3-zPb(Ni_{1/3}, Sb_{2/3})O_3$ . L'étude de ce système ternaire est déjà entamée dans le cadre de magister, et l'objectif principal est de comparer entre les deux systèmes. Notre contribution à l'étude des matériaux de structure pérovskite, fera l'objet de quatre chapitres.

Chapitre I : On donnera un rappel sur les notions fondamentales, quelques généralités sur les céramiques piézoélectriques, et leurs caractéristiques structurales et physiques, particulièrement les céramiques de type PZT.

Chapitre II : On présentera dans un premier temps, les étapes de préparation des échantillons en céramique PZT-PNS-PMS par voie solide. Dans second temps on présentera les différentes méthodes de caractérisation : morphologique par le MEB, structurale par la diffraction des rayons X. Enfin les techniques expérimentales pour les caractérisations physiques se présenteront.

Chapitre III : On présentera l'étude structurale du système quaternaire PZT-PNS-PMS.

## Introduction générale

Chapitre IV : On présentera l'étude des propriétés physiques : diélectriques et piézoélectriques des deux systèmes ternaire PZT-PNS et quaternaire PZT-PNS-PMS, en fonction des différents facteurs de composition, température de frittage et fréquence.

On terminera par une conclusion générale qui résume tout le travail, avec une comparaison entre les deux systèmes, et enfin on tirera les meilleurs résultats.

# **Chapitre I : Généralités et rappels sur les céramiques piézoélectriques**

## I.1. Introduction

Jusqu'à la première moitié du XX<sup>ème</sup> siècle, la céramique était définie comme l'art de fabriquer des poteries. La céramique peut maintenant être définie comme l'art de fabriquer des objets inorganiques, non métalliques en mettant dans leur processus d'élaboration un traitement thermique à haute température. Cette définition peut être controversée car elle englobe la verrerie dans le domaine céramique.

Les applications des céramiques sont très variées en raison de leurs caractéristiques : Dureté, rigidité, résistance à chaleur et aux solvants chimiques, fragilité.

En général, une céramique est composée d'un plusieurs métaux et d'un élément non métallique dont le plus courant est l'oxygène. Les oxydes métalliques prédominent, en particulier ceux de l'aluminium, du silicium, du baryum, du magnésium, du thorium, du béryllium, du titane, de l'uranium et du zirconium. Les oxydes de lanthanides interviennent assez souvent en additifs.

De nombreuses céramiques sont obtenues par combinaison d'oxydes divers, comme les PZT, oxydes mixtes cadmium-tungstène, cadmium-tantale, thorium-chaux, ferrites combinant de l'oxyde de fer à un ou plusieurs autres oxydes (plomb-baryum-strontium, baryum-zinc, baryum-cobalt, etc....).

On peut considérer deux grandes catégories de céramiques : les céramiques dites <<traditionnelles>> et les céramiques dites <<nouvelles>> [1].

Les céramiques traditionnelles concernent les céramiques destinées aux industries traditionnelles (poteries, briques, tuiles, sanitaire, porcelaines, faïences, verreries, cimenterie, sidérurgie, etc....).

Les céramiques nouvelles concernant les domaines de pointe comme ceux de l'électronique, de l'armement, d'aéronautiques et spatiales, du nucléaire, d'acoustique marine et sous-marine, de mécanique et métallurgie spéciale, des biomatériaux, de génie chimique.

Leurs développements portent essentiellement sur les carbures ( $B_4C$ ,  $SiC$ ,  $TiC$ ), les nitrures ( $BN$ ,  $Si_3N_4$ ), les borures ( $BN$ ,  $ZrB_2$ ) et les oxydes ( $PbO$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ).

Actuellement ces céramiques techniques jouent un rôle de plus en plus important, mettant à profit leurs propriétés : diélectrique, électromécanique, etc.... (Voir **annexe : le tableau 1**)[2].

## I.2. Définitions



### I.2.1. La piézoélectricité

La piézoélectricité est la propriété que présentent certains corps de se charger électriquement lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique. Ce comportement, spontané dans plusieurs cristaux naturels ou synthétiques tels que le quartz ou le sel de signette [3-4], est du à la structure cristalline : une action mécanique provoque l'apparition d'un dipôle électrique dans chaque maille cristalline du matériau par déplacement des centres des charges positives et négatives.

L'équilibre électrostatique se trouvant rompu, une polarisation apparaît : c'est l'effet piézoélectrique direct (**Figure I.1**). Il existe corrélativement un effet inverse [5-6], un champ électrique provoquant une déformation mécanique du matériau.

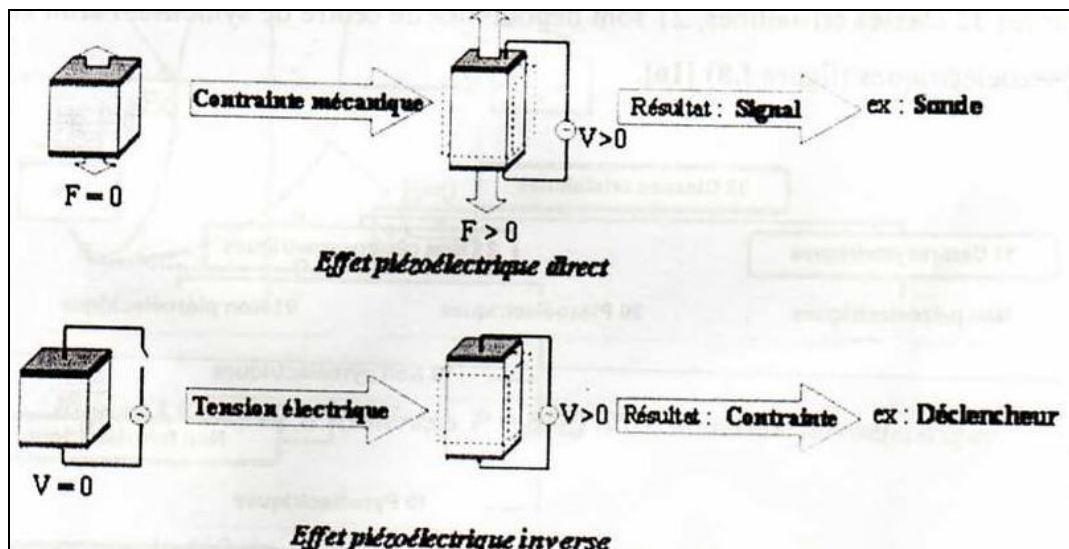


Figure I.1 : L'effet piézoélectrique et inverse d'un matériau de céramique.

La piézoélectricité ne peut se manifester, ni pour des corps conducteurs, ni pour des corps à haut degré de symétrie et on a démontré que l'absence de centre de symétrie dans la maille élémentaire étant nécessaire à l'apparition de ce phénomène.

Ce phénomène a donné lieu à diverses applications selon que l'on privilégie l'effet direct ou inverse (voir annexe : Tableau 2).

### I.2.2. Les matériaux piézoélectriques

Parmi les 32 classes cristallines piézoélectriques existantes, 20 présentent l'effet piézoélectrique [7]. Elles sont toutes dépourvues de centre de symétrie. Dix des vingt classes cristallines piézoélectriques présentent une polarisation électrique spontanée ou moment dipolaire permanent en l'absence de contrainte ou champ extérieur ; elles sont dites polaires.

Les cristaux appartenant à ces 10 classes sont appelés pyroélectriques [8] en raison de la variation de la polarisation spontanée avec la température.

### I.2.3. Les matériaux ferroélectriques

Les cristaux ferroélectriques forment un sous groupe des cristaux pyroélectriques comme le montre la **figure (I.2)** pour lesquels la direction de la polarisation spontanée peut être réorientée ou même renversée sous l'action d'un champ électrique externe [9-10].

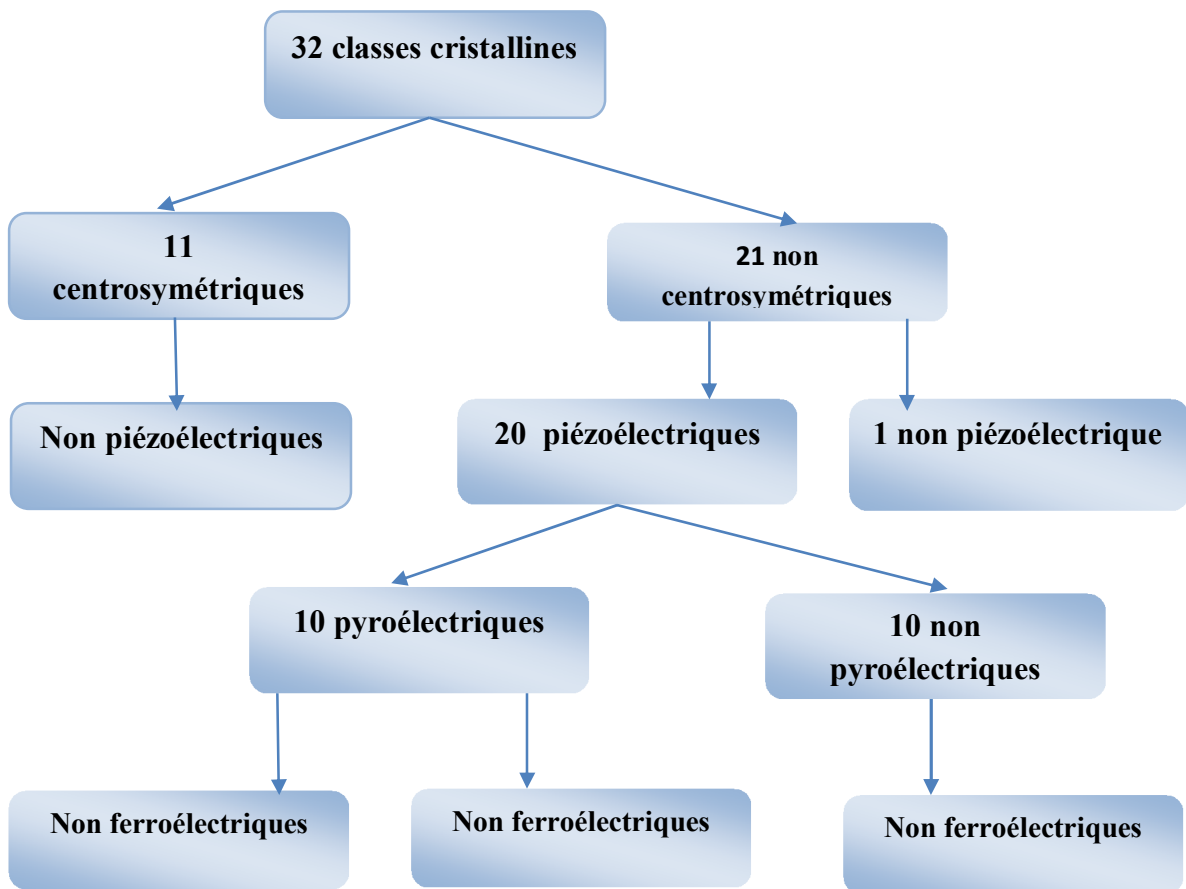


Figure I.2 : Les classes cristallines

A l'origine, le choix du terme ferroélectricité cité par Muller [11] a pour but de rappeler l'analogie entre le comportement hystérétique de la polarisation électrique macroscopique en fonction du champ électrique appliqué comme le montre la **figure I.3** et celle de l'aimantation en fonction du champ magnétique dans les substances ferromagnétiques.

Le champ coercitif  $E_C$  est le champ électrique externe nécessaire pour la réorientation des dipôles du matériau ferroélectrique et sa direction d'application définit le nouvel axe de polarisation. la polarisation rémanente est la valeur de la polarisation à champ nul.

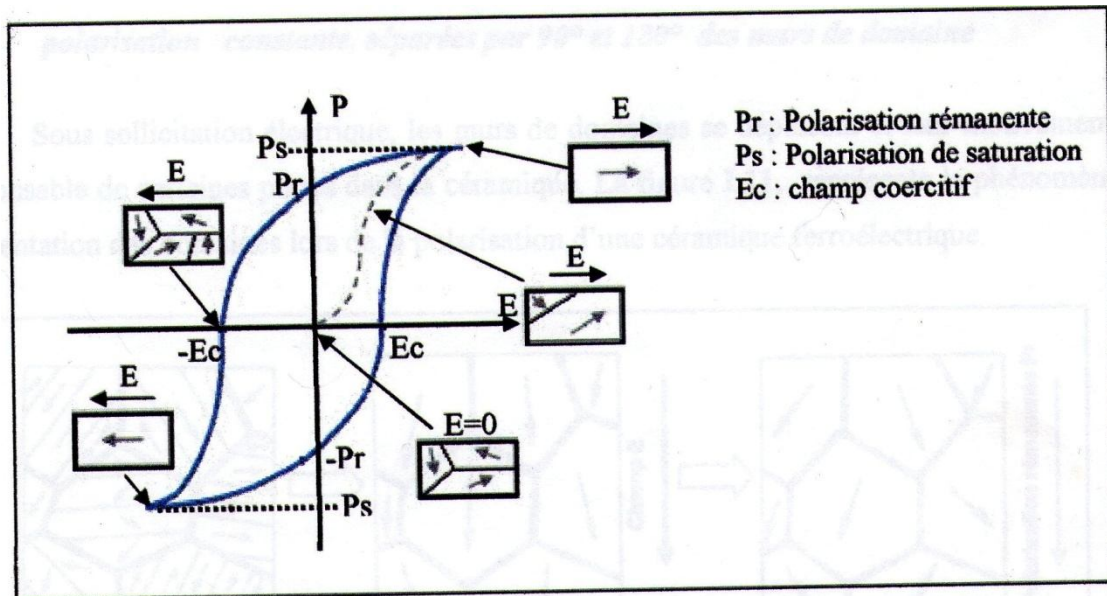
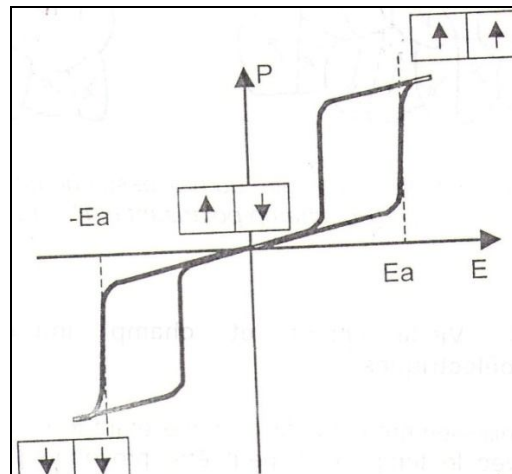


Figure I.3 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique

Par opposition, il existe également des cristaux antiferroélectriques. Ce sont des cristaux anti-polaires, c'est-à-dire que les dipôles élémentaires sont antiparallèles entre eux contrairement aux cristaux polaires dont les dipôles s'orientent spontanément parallèlement, aux dipôles des mailles voisines. L'application d'un champ électrique suffisamment intense peut induire une transition de phase antiferroélectrique-ferroélectrique comme le montre **figure (I.4)** qui correspond à une orientation parallèle des dipôles.  $E_a$  est la valeur du champ externe pour laquelle cette transition réversible se produit.



**Figure I.4 : Cycle d'hystérésis d'un matériau antiferroélectrique. Représentation schématique des dipôles élémentaires.**

Le cas des céramiques diffère toute fois de celui des cristaux piézoélectriques et c'est en fait l'existence de la ferroélectricité qui conduit à d'excellentes caractéristiques piézoélectriques.

Dans tous ces composés, les microcristaux élémentaires sont ferroélectriques, donc doués d'une polarisation spontanée, mais l'agrégat désordonné de ces microcristaux qui constitue la céramique simplement frittée n'a, à l'échelle macroscopique, aucun moment dipolaire électrique global. Pour introduire dans tel milieu l'anisotropie nécessaire à l'existence de la piézoélectricité, on doit le soumettre à un champ électrique intense qui, alignant préférentiel sur sa direction les polarisations des microcristaux élémentaire, va susciter une polarisation rémanente considérable c'est uniquement après cette opération dite polarisation que la céramique devient ferroélectrique, et la suite piézoélectrique.

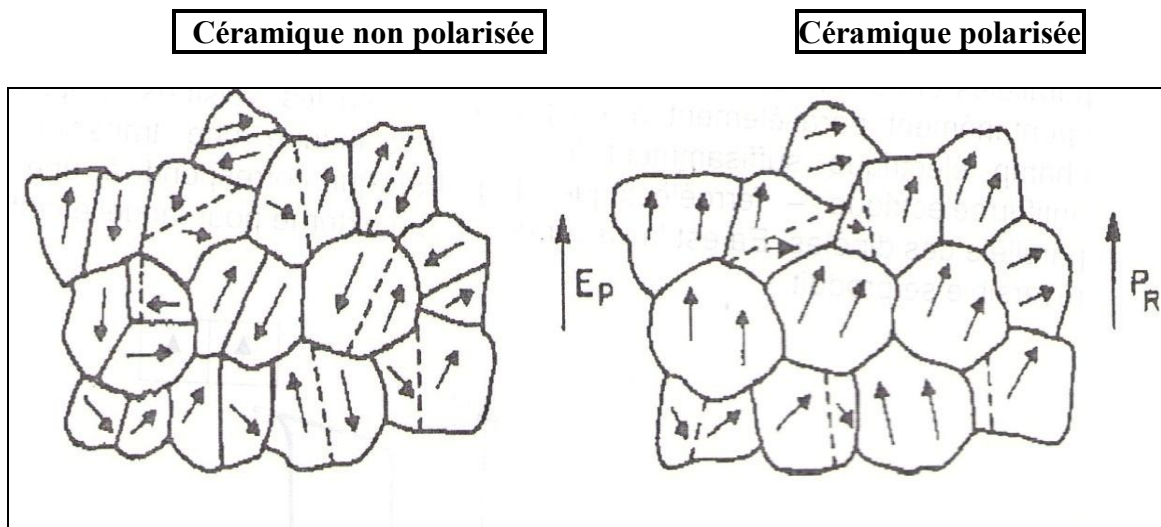
### I .3. Polarisation d'un matériau ferroélectrique

Un matériau ferroélectrique est divisé en régions dans lesquelles les dipôles sont orientés de façon unidirectionnelle. Chaque région appelée domaine présente donc une polarisation spontanée homogène et uniforme. Comme la répartition des domaines est aléatoire, le matériau est globalement non polaire et possède une symétrie sphérique. La frontière entre deux domaines est appelée mur de domaines. Les axes de polarisation des domaines forment entre eux des angles bien définis [12].

Lorsqu'on applique un champ externe, les domaines dont la direction de polarisation est voisine de celle du champ vont croître en volume au détriment des autres domaines moins favorablement orientés. Ce processus s'appelle la polarisation du matériau. Celui-ci présente alors une polarisation macroscopique, il devient anisotrope et possède une symétrie conique.

La réorientation des domaines dépend donc de leur configuration initiale, d'après Berlincourt [13], dans les matériaux de structure pérovskite, le basculement des domaines à  $180^\circ$  est total car il ne nécessite pas de déformations structurales, contrairement aux

réorientations des domaines à  $71^\circ$ ,  $90^\circ$  et  $109^\circ$  dits ferroélastiques qui entraînent des distorsions importantes de la maille. La **figure (I.5)** donne une description qualitative du processus de réorientation des domaines lors de la polarisation d'une céramique ferroélectrique.



**Figure I.5 : Représentation planaire du processus de polarisation dans une céramique polycristalline ( $E_P$  : champ polarisant et  $P_R$  : polarisation rémanente)**

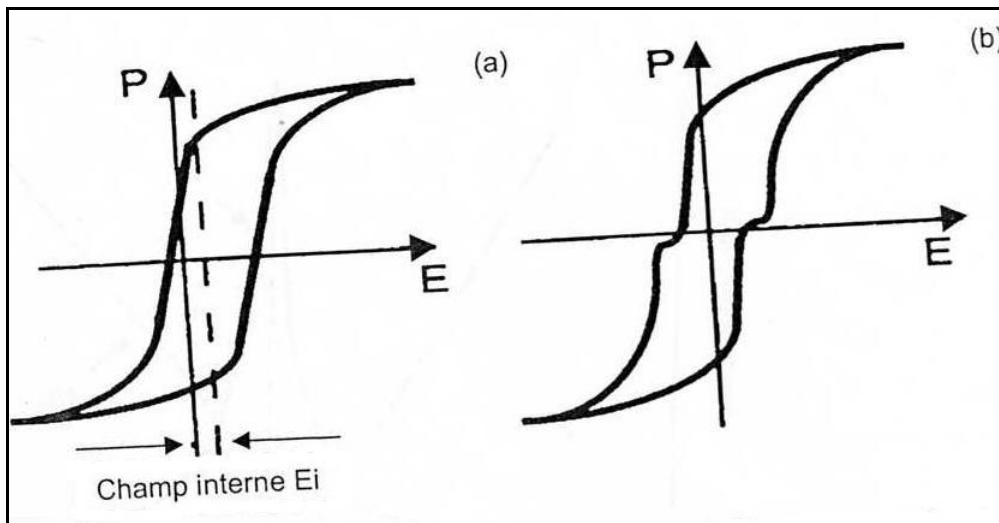
### I.3.1. Vieillessement des matériaux ferroélectriques

Le vieillissement est défini comme étant le changement des propriétés d'un matériau avec le temps et peut être provoqué par des sollicitations externes mécaniques, électriques ou thermiques. Dans les matériaux ferroélectriques, la variation d'une propriété  $p$  avec le temps  $t$  peut généralement être décrite sur plusieurs décades de temps par la dépendance logarithmique suivante :

$$p(t) = p(t_0) + A \ln(t/t_0) \quad (I.1)$$

Où  $t_0$  est le point de départ de la mesure de  $p$ . la constante  $A$ , qui donne la vitesse de vieillissement peut être positive ou négative. Cette relation n'est pas valable indéfiniment, sinon  $p$  prendrait une valeur infinie ou nulle.

Les matériaux vieillis présentent une configuration de domaines stabilisée qui peut se traduire par la présence d'un champ interne. Ce champ interne  $E_i$  vient s'ajouter au champ coercitif et se manifeste par un déplacement du cycle d'hystérésis le long de l'axe du champ externe dans le cas d'un matériau polarisé ou sinon par un cycle d'hystérésis non saturé comme le montre la **figure(I.6)**.



#### I.4. Transition de phase d'un matériau ferroélectrique

La transition de phase d'un matériau ferroélectrique correspond à un changement dans la structure cristalline, qui se produit généralement à une température bien définie et qui s'accompagne d'une modification de l'orientation et/ou de l'amplitude de la polarisation électrique.

##### I.4.1. Le point de curie ferroélectrique $T_C$

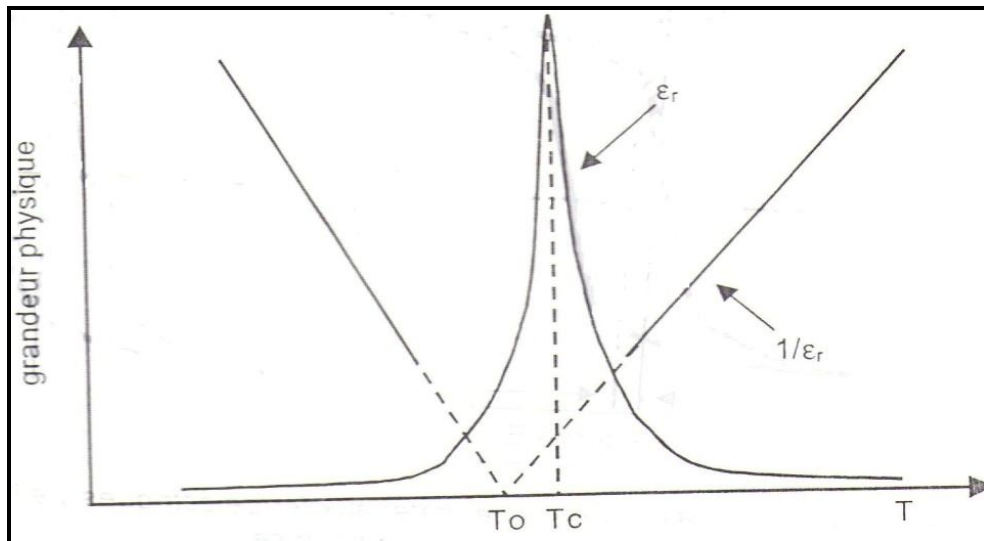
Le point de curie  $T_C$  est la température à laquelle un matériau ferroélectrique subit une transition de phase structurale vers un état où la polarisation spontanée disparaît. Au point de curie, la permittivité diélectrique relative  $\epsilon_r$  ( $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$ ) atteint une valeur maximale. Au delà de

$T_C$ , le matériau ferroélectrique devient paraélectrique et  $\epsilon_r$  suit la loi de Curie :  $\epsilon_r = \frac{C}{T - T_0}$   
 (I.2)

Avec  $C$  : constante de Curie ;  $T$  : température absolue(K) ;  $T_0$  : température de Curie-Weiss(K) ;  $\epsilon_0$  : la constante diélectrique du vide soit  $8.85 \cdot 10^{-12} \text{F.m}^{-1}$

A température de Curie, il n'existe plus de moment électrique macroscopique. L'un des avantages des céramiques est d'ailleurs d'avoir une température de Curie nettement plus élevée que celle de la plupart des cristaux piézoélectriques.

L'évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température est illustrée dans la **figure (I.7)**.



**Figure I. 7 : Evolution de la permittivité diélectrique d'un ferroélectrique en fonction de la température.**

La phase paraélectrique a toujours une symétrie cristallographique plus grande que celle de la phase ferroélectrique et elle est généralement non polaire.

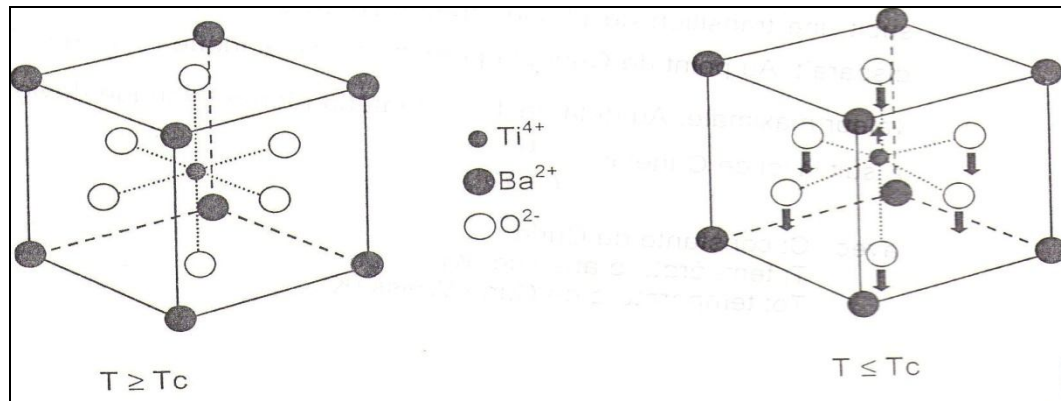
#### **I.4.2.Type et ordre de la transition ferroélectrique-paraélectrique**

Quand un matériau est refroidi à une température inférieure à  $T_C$ , la transition de phase qui se produit peut être de type ordre-désordre et/ou de type displacif

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

Dans le second cas, les dipôles sont d'orientation fixe. A  $T \leq T_C$ , les ions s'écartent de leur position d'équilibre occupée dans la phase haute température pour créer une polarisation spontanée ; c'est le cas des matériaux de structure pérovskite comme le montre la **figure (I.8)**.





**Figure I.8 : Transition de phase de type displacif dans BaTiO<sub>3</sub> de structure pérovskite.**

La transition de phase ferroélectrique-paraélectrique est dite du 1<sup>er</sup> ordre quand le volume, l'entropie et la polarisation spontanée varient de façon discontinue au point de Curie et du 2<sup>ème</sup> ordre quand ces grandeurs varient de façon continue au cette point et leurs dérivées premières présentent une discontinuité. Par exemple, la transition de phase du titanate de baryum est du 1<sup>er</sup> ordre que celle du niobate de lithium est du 2<sup>ème</sup> ordre.

La transition de phase s'accompagne de changements dans les distances interatomiques et/ ou dans les angles entre plans cristallins [14-15].

## I.5. Les caractéristiques des céramiques

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. Ces propriétés générales découlent de la nature de leurs liaisons chimiques fortes, covalentes et /ou ioniques [16-17]. Ce qui rend les températures de fusion des céramiques très élevées, donc on les utilise comme matériaux réfractaires. Ces liaisons impliquent aussi une bande de valence remplie et une bande de conduction vide qui rend leur conductivité faible, donc on les utilise comme diélectriques.

### I.5.1. Caractéristiques diélectriques

L'insertion d'un diélectrique entre deux plaques selon **la figure (I.9)** augmente les capacités des condensateurs car le diélectrique se polarise et il permet d'accumuler plus de charges sur les armatures que lorsque le vide se trouve entre celles- ci [18-19].



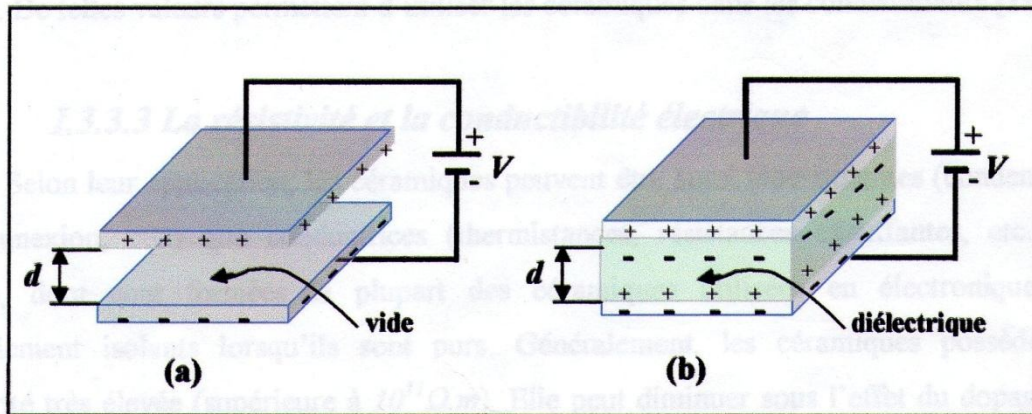


Figure I. 9 : schéma d'un condensateur :

(a) Dans le vide, (b) avec un diélectrique.

### I.5.1.a. La permittivité diélectrique

La permittivité diélectrique ( $\epsilon$ ) représente la potentialité du matériau à opposer des charges fixes à celles d'un champ électrique [20].

La capacité d'un condensateur avec le diélectrique est donnée par :  $C = \epsilon S/d$  (I.3)

$\epsilon$  : Permittivité diélectrique ;  $S$  : La surface des plaques ;  $d$  : Distance entre celles-ci.

La capacité d'un condensateur sans diélectrique est donnée par :  $C_0 = \epsilon_0 S/d$  (I.4)

$\epsilon_0$  : permittivité du vide ( $8.8534 \cdot 10^{-12} \text{F/m}$ ).

En comparant les deux expressions, on obtient :

$$C/C_0 = \epsilon/\epsilon_0 = \epsilon_r \quad (\text{I.5})$$

$\epsilon_r$  : la permittivité diélectrique relative du matériau.

La permittivité diélectrique  $\epsilon_r$  dépend beaucoup de la température. Elle croît avec la température dans le domaine de la ferroélectricité, passe par un maximum très accusé à la température de Curie, puis décroît dans la zone où la céramique n'est plus ferroélectrique.

Les constants diélectriques relatifs des céramiques  $\epsilon/\epsilon_0$  sont nettement plus élevés que celles des cristaux : de l'ordre de 500 à 3000 suivant les types.

### I.5.1.b. La rigidité diélectrique

La céramique diélectrique soumise à un champ électrique perd ses propriétés d'isolation si le champ dépasse une valeur critique à laquelle correspond une tension de claquage (passage brusque du courant à travers la céramique). Elle est généralement de l'ordre

de 4 à 5 KV/mm. De telles valeurs permettent d'utiliser les céramiques dans les condensateurs [21].

### I.5.1.c. La résistivité et conductibilité électrique

Les céramiques peuvent être aussi bien isolantes que conductrices. Les oxydes, dont sont formées la plupart des céramiques utilisées, sont généralement isolants lorsqu'ils sont purs. Les céramiques possèdent une résistivité( $\rho$ ) très élevée (supérieure à  $10^{11}\Omega.m$ ) Elle peut diminuer sous l'effet du dopage, et température. La conductibilité électrique

La conductibilité électrique  $\gamma$  est l'inverse de la résistivité. Elle doit être inférieure à  $10^9 \Omega.m$  à la température maximale d'utilisation.

### I.5.1.d. Pertes diélectriques

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

## I.5.2. Caractéristiques mécaniques

Les milieux piézoélectriques sont par définition anisotropes. Une étude systématique de leurs propriétés nécessite donc une identification des directions. Pour une céramique on choisit l'axe 3(ou OZ, ou C) dans la direction du champ de polarisation, les axes 1(x) et 2(y), perpendiculaires à l'axe 3(z), le trièdre 1, 2, 3 étant direct selon la **figure (I. 10)**.

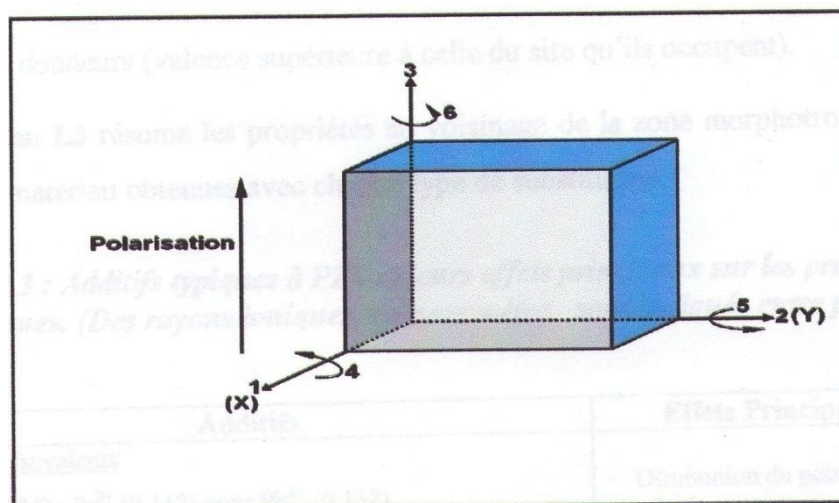


Figure I. 10 : Numérotation des directions en notation tensorielle condensée

On définit la « compliance » ou souplesse élastique :

$$s_{ij} = \frac{\text{déformation dans la direction } i}{\text{contrainte dans la direction } j} = S_i/T_j \quad (\text{I.6})$$

On définit de la même façon le coefficient :

$$c_{ij} = \frac{\text{contrainte dans la direction } i}{\text{déformation dans la direction } j} = T_i/S_j \quad (\text{I.7})$$

Les indices  $i$  et  $j$  prennent les valeurs 1 à 6, avec les dénominations suivantes :

- $T_1, T_2, T_3$  : contraintes de tension parallèles aux axes 1, 2 et 3 respectivement.
- $T_4, T_5, T_6$  : contraintes de cisaillement autour des axes 1, 2 et 3, équivalentes à des couples 2-3, 3-1, et 1-2.

Ces contraintes s'expriment dans le système MKSA en  $\text{N.m}^{-2}$ .

De même  $S_1, S_2$  et  $S_3$  sont les déformations de cisaillement autour des axes 1, 2 et 3.

Les déformations relatives  $S$  sont des grandeurs sans dimensions.

$$\text{Le module d'Young est définie par : } Y_{ii} = (S_{ii})^{-1}. \quad (\text{I.8})$$

$$\text{Le coefficient de poisson par } \sigma = -S_{12}/S_{11}. \quad (\text{I.9})$$

### I.5. 3. Les caractéristiques piézoélectriques

Les grandeurs électriques, champ et induction, et les grandeurs mécaniques, contrainte et déformation, sont reliées entre elles par les coefficients piézoélectriques définis au dessous :

- ❖ **La constante de charge  $d$**  : Elle traduit la proportionnalité entre la contrainte et induction électrique à champ nul ou constant (en  $\text{C/N}$  ou  $\text{m/V}$ ).
- ❖ **La constante de tension  $g$**  : Elle traduit la contrainte mécanique et le champ électrique à induction nulle ou constante (en  $\text{Vm/N}$  ou  $\text{m}^2/\text{C}$ ).
- ❖ **La constante piézoélectrique  $e$**  : Elle traduit la proportionnalité entre la déformation et l'induction électrique à champ nul ou constant (en  $\text{C/m}^2$  ou  $\text{N/Vm}$ ).

- ❖ **La constante piézoélectrique  $h$ :** C'est le coefficient piézoélectrique traduisant la proportionnalité entre la déformation et le champ électrique à induction nulle ou constante (en V/mou N/C).

La piézoélectricité étant un phénomène de couplage entre l'énergie électrique et mécanique, les équations de l'état piézoélectrique, si on néglige les effets thermiques, relient une variable mécanique-déformation  $S$  ou contrainte  $T$  et une variable électrique-champ électrique  $E$  ou induction électrique  $D$  (voir **annexe : Tableaux 2 et 3**).

Les quatre constantes piézoélectriques ainsi définies sont reliées par les relations suivantes [22] :

(I.10)

$$\mathbf{d}_{mi} = \boldsymbol{\varepsilon}_{nm}^T \mathbf{g}_{ni} = \mathbf{e}_{mj} \mathbf{S}_{ji}^E \quad \text{avec } \boldsymbol{\varepsilon} : \text{permittivité électrique (F/m)}$$

$$\mathbf{e}_{mj} = \boldsymbol{\varepsilon}_{nm}^S \mathbf{h}_{ni} = \mathbf{d}_{mj} \mathbf{C}_{ji}^E \quad \text{avec } \mathbf{C} : \text{raideur ou constante élastique (N/m}^2\text{), } s : \text{compliance ou susceptibilité (m}^2\text{/N)}.$$

$$\mathbf{g}_{mi} = \boldsymbol{\beta}_{nm}^T \mathbf{d}_{ni} = \mathbf{h}_{mj} \mathbf{S}_{ji}^D \quad \text{avec } \boldsymbol{\beta} : \text{constante d'imperméabilité diélectrique (m/F)}$$

$$\mathbf{h}_{mi} = \boldsymbol{\beta}_{nm}^T \mathbf{e}_{ni} = \mathbf{g}_{mj} \mathbf{C}_{ji}^D \quad \text{avec } : m, n \text{ de } 1 \text{ à } 3 ; i, j \text{ de } 1 \text{ à } 6.$$

Les deux indices des coefficients piézoélectriques désignent respectivement la direction de l'axe de polarisation et celui de la déformation de l'échantillon. Les indices  $i, j, m$  et  $n$  respectent la notation tensorielle de la figure 9.

### ❖ Coefficient du couplage électromécanique

Dynamiquement, le coefficient de couplage d'une céramique [23] caractérise son aptitude à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique et inversement.

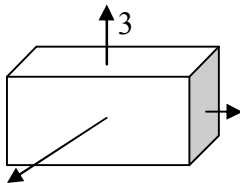

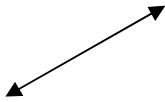
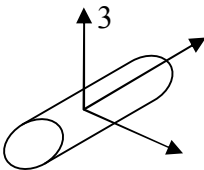
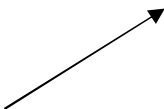
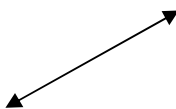
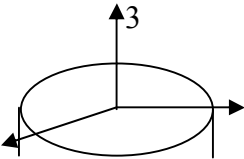

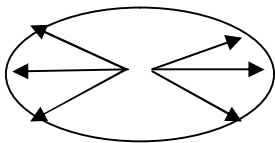
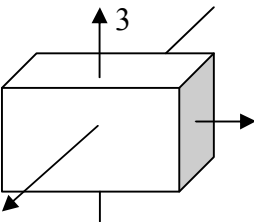


Il est défini par

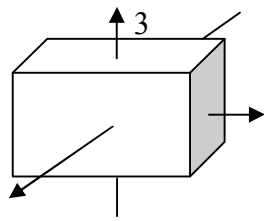
$$K^2 = \frac{\text{énergie transformée}}{\text{énergie fournie}}$$

(I.11)

Suivant la forme de céramique et de son mode de vibration, le coefficient peut prendre différentes valeurs comme indiqué dans le **tableau I.1** suivant :

Chapitre I : Généralités et rappels sur les céramiques piézoélectriques

Forme de l'éprouvette	Sens de polarisation	Direction de vibration	Coefficient de couplage
			$K_{31} = \frac{d_{33}}{\sqrt{S_{11}^E \epsilon_{33}^E}}$
			$K_{33} = \frac{d_{33}}{\sqrt{S_{11}^E \epsilon_{33}^E}}$
			$K_p = K_{31} \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{1 + \frac{S_{12}}{S_{11}}}}$
			$K_t = \frac{e_{33}}{\sqrt{C_{11}^D \epsilon_{33}^S}}$
			En épaisseur



$$K_{15} = d_{15} / \left( \frac{C_{44}}{\sqrt{\epsilon_{11}^T}} \right) E$$

**En cisaillement**

**Tableau I.1 : les coefficients de couplage électromécanique.**

Chapitre I : Généralités et rappels sur les céramiques piézoélectriques

Quand une céramique est excitée au moyen d'une source de tension, elle oppose à cette source une impédance  $Z$  qui peut être calculée par les équations piézoélectriques.

A partir de cette valeur, valable pour une céramique sans pertes, on peut déterminer la fréquence de résonance  $f_r$  pour  $Z=0$ , et fréquence d'antirésonance  $f_a$  pour  $Z$  est infinie.

Ces deux fréquences se relient au coefficient de couplage correspondant au mode de vibration mécanique étudié.

#### ❖ Facteur de qualité mécanique

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

$$Q_m = \frac{\text{énergie maximale emmagasinée pendant une période}}{\text{énergie dissipée pendant une période}} \quad (I.12)$$

Nous entrons dans ce qui suit un peu plus dans les détails, nous détaillerons plus particulièrement les céramiques piézoélectriques de structure pérovskite. Cette structure particulière sera défini en s'appuyant sur les caractéristiques du composé zirconate-titanate de plomb noté PZT ; le composé principale de notre étude.

## I.6. Les céramiques piézoélectriques

### I.6.1. Introduction

Les premiers matériaux piézoélectriques à base de zircono-titanates de plomb notés PZT ont été élaborés dès 1954. Ils se sont répandus très rapidement car ils permettent un net élargissement des applications du phénomène piézoélectrique [24]. Les excellentes propriétés piézoélectriques de ces céramiques ont été mises en évidence par Jaffe, Roth et Marzullo [25]. En effet, à cause de leur performance, elles ont remplacé les céramiques de titanate de barium ( $\text{BaTiO}_3$ ) qui à une très grande permittivité fut mise en évidence en 1941 par Thurnauer [26].

## I.6.2. Structure des PZT

Les matériaux PZT, de formule générale  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ , avec  $0 \leq x \leq 1$ , cristallisent dans la structure pérovskite  $\text{ABO}_3$  [27-28], où la valence des cations A est comprise entre +1

Chapitre I : Généralités et rappels sur les céramiques piézoélectriques

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 les cations (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.11)** représente la maille pérovskite cubique avec le plomb à l'origine, l'ion B se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygène  $\text{BO}_6$ . Les octaèdres sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel [29].

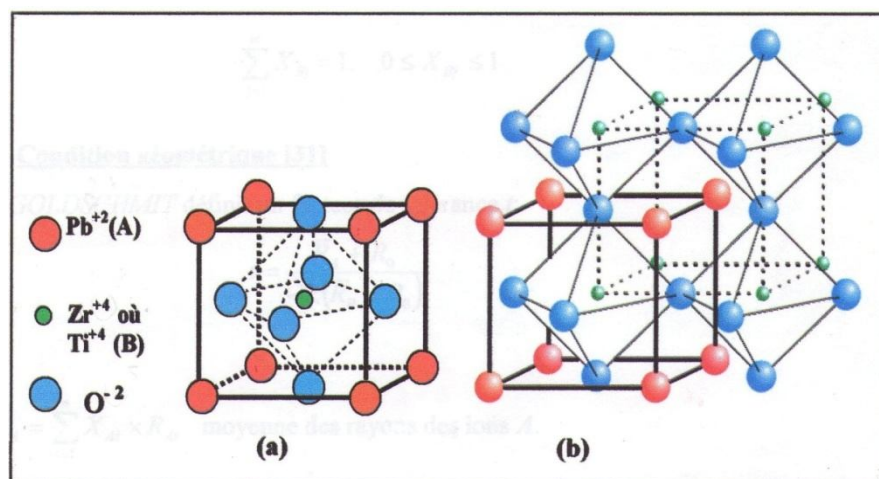


Figure I.11 : Unité structurale de base de pérovskite PZT :

(a) L'unité structurale de base est un cube.

(b) Le cristal est un réseau tridimensionnel continu de groupe d'octaèdres  $\text{BO}_6$ .

Les substitutions par des atomes de tailles différentes sur les sites A et/ou B entraînent l'apparition de distorsions dans la maille. Ainsi, elles impliquent des modifications profondes des caractéristiques diélectriques et piézoélectriques qui seront détaillées par la suite dans les chapitres III.

### I.6.3. Critère de stabilité de la structure pérovskite

Il existe trois conditions principales qui rendent compte de la stabilité de structure pérovskite.

- **Condition géométrique [30]** : le facteur de tolérance  $t$  défini par Goldschmit :

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2(R_B + R_O)}} \quad (\text{I.13})$$

Avec  $R_a$ ,  $R_b$  et  $R_O$  les rayons ioniques respectifs des cations A, B et de l'oxygène.

Chapitre I : Généralités et rappels sur les céramiques piézoélectriques

Le facteur de tolérance  $t$  quantifie globalement la compacité de la pérovskite et la liberté de mouvement des cations A et B.

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

- **Condition d'électroneutralité**

$$\sum_{i=1}^n X_{A_i} Z_{A_i} + X_{B_j} Z_{B_j} = 6 \quad (\text{I.14})$$

$X_{A_i}$  : fraction de moles du cation A.

$X_{B_j}$  : fraction de mole du cation B<sub>j</sub>.

$Z_{A_i}$  : nombre de valence du cation A<sub>i</sub>.

$Z_{B_j}$  : nombre de valence du cation B<sub>j</sub>.

- **Condition stœchiométrique**

$$\sum_{i=1}^n X_{A_i} = 1, \quad 0 \leq X_{A_i} \leq 1 \quad (\text{I.15})$$

$$\sum_{j=1}^n X_{B_j} = 1, \quad 0 \leq X_{B_j} \leq 1 \quad (\text{I.16})$$



### I.6.4. les solutions solides PZT

Le titanate de plomb  $\text{PbTiO}_3$  est un composé ferroélectrique de structure pérovskite qui forme des solutions solides avec nombreux autres matériaux de même structure.

C'est le cas notamment du zirconate de plomb  $\text{PbZrO}_3$ , matériau antiferroélectrique qui est soluble en toutes proportions avec  $\text{PbTiO}_3$ .

La solution solide résulte est le zircono-titanate de plomb, de formulation générale  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ . Il présente des propriétés diélectriques et piézoélectriques optimale au voisinage de la composition  $\text{Zr}/\text{Ti}=0.48-0.52$  [31].

#### I.6.4.1. Diagramme de phase du système binaire $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$

La **figure I.12** montre le diagramme de phase du mélange  $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  en fonction du pourcentage de mole de  $\text{PbTiO}_3$  et de la température [32].

Chapitre I : Généralités et rappels sur les céramiques piézoélectriques

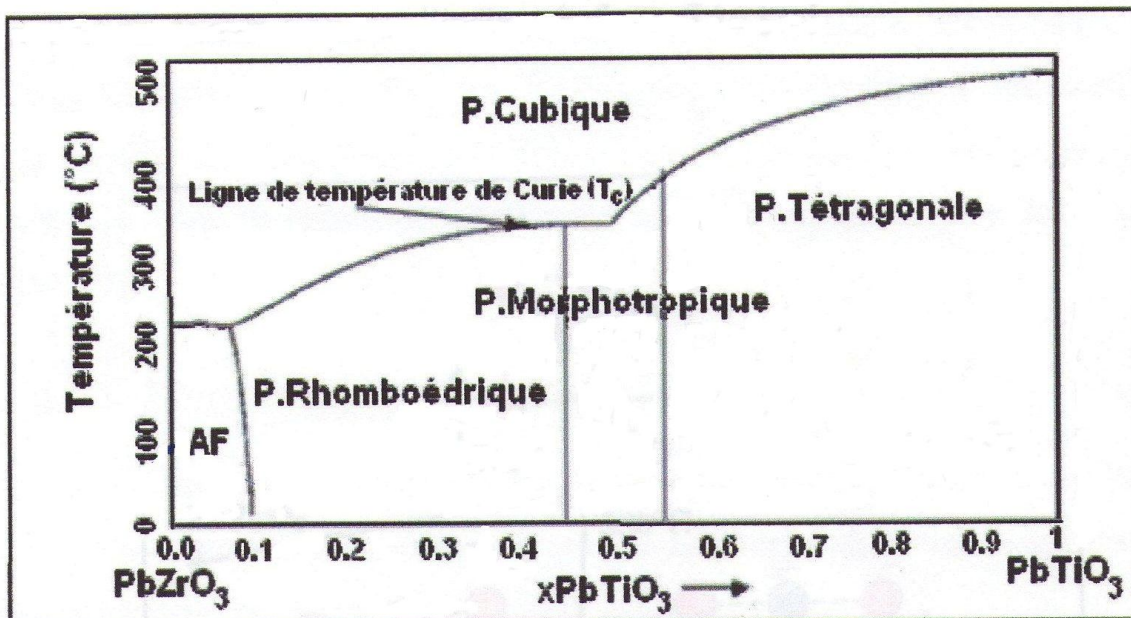


Figure I.12: Diagramme de phase du mélange  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$

La structure pérovskite de la phase haute température est symétrie cubique quelle que soit la composition. La ligne  $T_C$  représente la frontière entre la phase paraélectrique cubique (groupe ponctuel :  $m\bar{3}m$ ) et la phase ferroélectrique.

En dessous de  $T_C$  :

- Une région où les compositions riches en titane adoptent une symétrie tétragonale (groupe spatial  $P4mm$ ) pour  $x > 0.50$ .
- Une région où les compositions riches en zirconium adoptent une symétrie rhomboédrique (groupe spatial  $R3m$ ) pour  $x < 0.50$ .

Les mélanges binaires des phases tétragonale et rhomboédriques sont ferroélectriques. Ces phases sont séparées par une frontière appelée **frontière morphotropique de phase (FMP)** pour  $x = [0.45-0.55]$ .

La largeur de la zone morphotropique dépend fortement du procédé de fabrication des céramiques [33]. Certains auteurs considèrent qu'il est également possible de modifier cette largeur en introduisant des dopants dans la structure pérovskite.

Chapitre I : Généralités et rappels sur les céramiques piézoélectriques

### I.6.4.2 Domaines ferroélectriques dans les PZT

Dans le cas des matériaux PZT, la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique est de type displacif. En dessous de la température  $T_C$ , la distorsion de la structure pérovskite s'accompagne d'un déplacement relatif des ions qui entraîne l'apparition de la polarisation spontanée à l'échelle de la maille.

La direction de la polarisation spontanée dépend à la fois de la symétrie de la phase paraélectrique et celle de la phase ferroélectrique comme le montre la **figure I.13**.

Ainsi, dans la phase tétragonale, la polarisation spontanée  $P_S$  se développe suivant un axe parallèle à  $c_T$  joignant les milieux des deux faces opposées de la maille et comme les six directions (100) suivant les trois axes  $a_C$  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. En conséquence, les domaines ferroélectriques qui se forment pour minimiser l'énergie élastique associée aux contraintes mécaniques subies par le matériau à la transition de phase forment entre eux des angles de :

- $90^\circ$  et  $180^\circ$  dans la phase tétragonale.

- 71°, 109° dans la phase rhomboédrique.

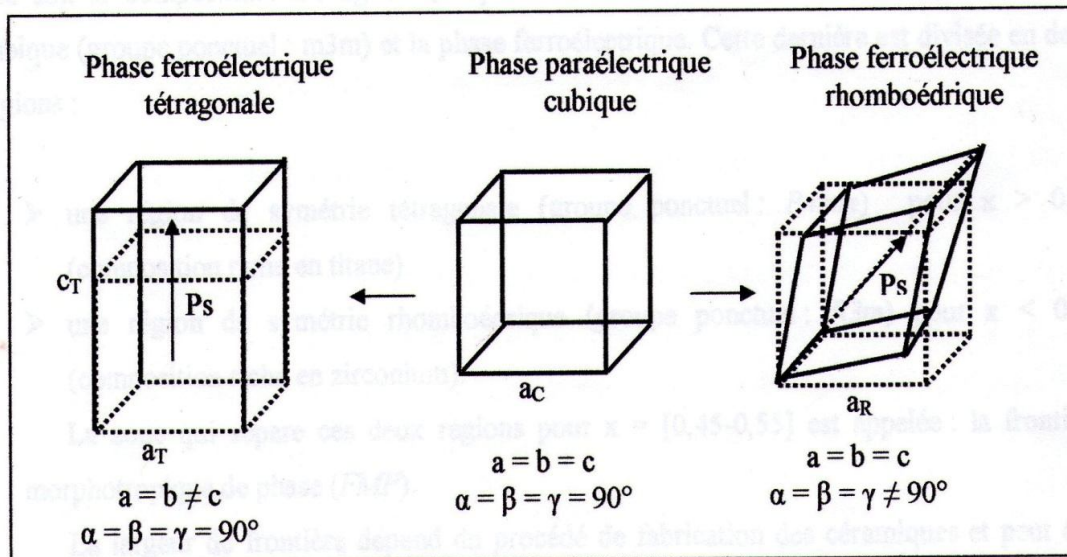


Figure I.13 : Distorsions de la structure pérovskite. Représentation des axes de polarisation dans les deux phases ferroélectrique.

La polarisation rémanente maximale ( $P_r$ ), qui peut être obtenue après polarisation du matériau, dépend du nombre de directions possibles de  $P_s$ .

Chapitre I : Généralités et rappels sur les céramiques piézoélectriques

Les compositions incluses dans la FMP présentent une polarisation rémanente importante car il existe 14 directions possibles de  $P_s$  en raison du mélange de phase rhomboédrique/tétragonale. En fait, les coefficients piézoélectriques, les coefficients de couplage électromécanique, la permittivité diélectrique et la polarisation rémanente des céramiques PZT passent par un maximum dans la région de la FMP mais pas nécessairement pour le même rapport  $Zr^{4+}/Ti^{4+}$  [34-35].

### I.6.4.3. Caractéristiques piézoélectrique des PZT

La PZT est apprécié pour ses excellentes propriétés piézoélectriques. Le **tableau I.2** résume quelques propriétés piézoélectriques [36].

Densité $g/cm^3$	Constante diélectrique $\epsilon_r$	Température de curie (°C)	Angle de perte $tg(\%)$	Coefficient de couplage $K_p(\%)$	Facteur de qualité mécanique $Q_m$	Constante de charge $d_{33}etd_{31}$ $10^{-12}$ (CIN)	Constante de tension $g_{33}etg_{31}$ $10^{-3}$ (Vm/N)
---------------------	--	------------------------------	----------------------------	--------------------------------------	---------------------------------------	--	---

**Tableau I.2 : propriétés piézoélectriques des PZT**

#### I.6.4.4. La substitution cationique ou dopage dans les PZT






Les céramiques 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. on parle alors de **dopage** du matériau. Le rayon ionique du dopant doit être voisin de celui de l'ion auquel il se substitue.

Les dopants sont généralement classés en trois catégories selon leur valence et celle de l'ion substitué [37]:

- Dopants isovalents ou valence composée.
- Dopants accepteurs (valence supérieurs à celle du site qu'ils occupent).
- Dopants donneurs (valence supérieure à celle du site qu'ils occupent).

Le **tableau I.3** résume les propriétés au voisinage de la zone morphotropique de phase FMP du matériau obtenues avec chaque type de substitution.

Chapitre I : Généralités et rappels sur les céramiques piézoélectriques

<b>Additifs</b>	<b>Effets principaux</b>
<u>Additifs isovalents</u>	
<p><math>Ba^{2+}</math>(0.134), <math>Sr^{2+}</math>(0.112) pour <math>Pb^{2+}</math>(0.132)</p> <p><math>Sn^{4+}</math>(0.071) pour <math>Zr^{4+}</math>(0.068) ou <math>Ti^{4+}</math>(0.079)</p>	<p> Diminution du point de curie(<math>T_C</math>).</p> <p> Augmentation forte de la constante diélectrique (<math>\epsilon_r</math>).</p>
<u>Dopants donneurs (doux)</u>	
<p><math>Sb^{3+}</math>(0.090), <math>La^{3+}</math>(0.090), <math>Nd^{3+}</math>(0.115), <math>Bi^{3+}</math>(0.114)</p>	<p> Augmentation de (<math>\epsilon_r</math>).</p> <p> Augmentation des pertes diélectrique (<math>tg\delta</math>).</p> <p> Augmentation de coefficient de couplage <math>K_p</math>.</p>

ou Th <sup>4+</sup> pour Pb <sup>2+</sup> (0.132).		<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Augmentation de compliance élastique.</li> </ul>
Nb <sup>5+</sup> (0.069), Ta <sup>5+</sup> (0.068), Sb <sup>5+</sup> (0.063) W <sup>6+</sup> (0.065) pour Zr <sup>4+</sup> (0.068) ou Ti <sup>4+</sup> (0.079)	ou	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Diminution du facteur de qualité mécanique Q<sub>m</sub>.</li> <li>✚ Diminution de la conductivité.</li> <li>✚ Diminution du T<sub>C</sub>.</li> </ul>
<u>Dopants accepteurs (durs)</u>		
K <sup>+</sup> (0.133) ou Na <sup>+</sup> (0.094) pour Pb <sup>2+</sup> (0.132)		<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Augmentation du Q<sub>m</sub></li> <li>✚ Augmentation de la conductivité.</li> <li>✚ Diminution de (ε<sub>r</sub>).</li> <li>✚ Diminution de (tgδ).</li> </ul>
Fe <sup>3+</sup> (0.067), Al <sup>3+</sup> (0.057), Sc <sup>3+</sup> (0.083), Ln <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)		<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Diminution du K<sub>p</sub>.</li> <li>✚ Diminution de la taille des grains.</li> </ul>

**Tableau I. 3 : Additifs à PZT et leurs effets principaux sur les propriétés piézoélectrique**

Chapitre I : Généralités et rappels sur les céramiques piézoélectriques

L'électroneutralité du PZT dopé par des accepteurs est assurée par l'apparition de lacunes d'oxygène qui rendent le matériau non stœchiométrique. Ces dopants entraînent un vieillissement des propriétés du PZT et donc la présence d'un champ interne.

Les matériaux PZT dopés avec des accepteurs sont dits **durs** car ils se dépolarisent difficilement sous l'action d'une contrainte.

En revanche, l'excès de charge positive apporté par dopants donneurs est compensé par les lacunes cationiques comme des lacunes de plomb ou un changement de valence de Ti<sup>4+</sup> en Ti<sup>3+</sup>. De plus, les matériaux dopés avec des donneurs ne sont pas ou peu affectés par le vieillissement. Ils sont dits **doux** car facilement dépolarisables et les dopants donneurs entraînent des effets opposés à ceux induits par les dopants accepteurs. De plus, les substituants donneurs ont en général une solubilité plus grande dans les matériaux PZT que celles des substituants accepteurs [38].

## Références bibliographiques

- [1].L.Lecrivain, Sevre, Techniques de l'ingénieur-Céramique : Généralités-A 7290-2.
- [2].J.Denape, Techniques de l'ingénieur « Céramiques à usages mécaniques et thermodynamiques »-A 2010 et A2011, Paris, (1996).
- [3].Poutra et J.C Toledan, Centre national d'études des télécommunications, Bagneux, (1976).
- [4].A. Erkens, Piézoélectricité, Techniques de l'ingénieur 1890,1982.
- [5].L. Smart et E. Moore, Introduction de la chimie du solide, Masson, Paris, (1997).
- [6].M. Reyne, Les matériaux Nouveaux, Paris, (1990).
- [7].G.H.Haertling, « Ferroelectric ceramics : History and technology », J.Am.Ceram. Soc, Vol 82, N°4, pp 797-818(1999).
- [8].M.Brousseau, Physique du solide, Propriétés électroniques, Masson, Paris, p 198-199. (1992).

- [9].B. Jaffe, R.S.Roth, et S. Marzullo, J. Appl. Phys.25.809(1954).
- [10].S.L.Dos santos Elucato, Constraint-induced crack initiation and crack growth at electrode edges in piezoelectric ceramics, thèse de doctorat. Darmstadt(2002).
- [11].Muller, V; Zhang, Q. M. Threshold of irreversible domain wall motion in soft PZT-Ceramic. Ferroelectrics, 1998, vol 206-207, N°113-122.
- [12].Z, Li, C.M. Foster, X-H.Dai, X-Z, Xu, S-K.Chan, D.J.Lam, Piezoelectric ally induced switching of 90 domains in tetragonal BaTiO<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub> investigated by micro-Raman spectroscopy. J. Appl. Phys.71,p 4481-4486 (1992).
- [13].D.Berlincourt, H.H.A Krueger, Domain processes in lead titanate zirconate and barium titanate ceramics. J.Appl. Phys, vol 30 N°11, P 1804-1810, (1959).
- [14].L.Eyraud, Diélectriques solides anisotropes et ferroélectricité. Paris : Gauthier Villard, p 183 [2] (1967).
- [15]. M. Kamlah, « Review article : Ferroelectric and ferroelastic piezoceramics-modeling of electromechanical hysteresis phenomena ».Continuum Mech thermodyn, vol 13, N°4, pp 219-268 (2001).
- [16].D.D.Pollock, Physical properties of matériaux for engineers.CRC Press, Boca Raton(Florida), (1982).
- [17].J. M .Dorlot, J.P.Bailon, J.Masounave, Des matériaux, 2<sup>ème</sup> édition, Montréal, p 386, (1995).
- [18].F.J.M.Haussonne, techniques de l'ingénieur, Traité électronique-E 1820 « Céramiques pour composants électroniques ». Paris, (1996).
- [19].D.William.J.R.Callister, Science et génie des matériaux 5<sup>ème</sup> édition, (Québec) Canada, p 566-567. (2001).
- [20].K.M.Ralls, T.H.Courtney et J.Wulff, Introduction to materials science and engineering. New york. (1976).
- [21].J.M.Haussonne, Céramique pour l'électronique, Romandes, p 26(2002).
- [22].IRE Standards on Piezoelectric Crystals-Measurements of piezoelectric Ceramics, 61 IRE 14.S1.Proceedings of IRE, 1961, vol ; 49, N°7, p 1161-1169.
- [23].Mathias, B.Ferroelectricity.Science.1959, vol.113, p 591-596.
- [24].J.H.Koh, S .J.Jeong, M.S.HA, J.S.Song, Electric field induced fracture mechanism and aging of piezoelectric behavior in Pb (Mg, Nb)O<sub>3</sub>-Pb (Zr, Ti)O<sub>3</sub> multilayer ceramic actuators, Ceramics International.30.p 1863-1867(2004).
- [25].B.Jaffe, R.S.Roth, S.Mazullo, Piezoelectric properties of lead zirconate lead titanate solid solution ceramics.J.Appl.Phys ; vol.25, p 809, 810, (1954).
- [26].Thurnauer, H ; Daederick, J. U .S.Patent 2, 429, 588.1941.

- [27].G.H.Haertling, Ferroelectric ceramics : History and technology, J.Am.Soc, vol 82, N°4, p 797-818. (1999).
- [28].Galasso, Structure, properties and preparation of perovskite-type compound (First edition)-Pergamon Press Inc. (1969).
- [29].Y.XU, Ferroelectric materials and their applications ; pp.101-210, North Holland(1991).
- [30].L .M.Levinson, M.Dekker, Recent advances in piezoelectric ceramics, p 45-145(1988).
- [31].B.Jaffe, Piezoelectric ceramics.London, Academic Press, p 317, (1971).
- [32].C.J.Bringer, G.W.Scherer, sol gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing, Bonston, Academic Press, p 908(1990).
- [33].Kakegawa,K ;Mohri, J ;Takahashi, H et al.A compositional fluctuation and properties of Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>.Solid State Commun ;1977, vol.24, N°11, p 769-772.
- [34].L.E.Cross .Ferroelectric ceramics : tailoring properties for specific applications.Basel :Birkhauser, p 1,85(1993).
- [35].B.Noheda, Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions, current opinion in solid State and Materials science 6.p-27-34. (2002).
- [36].Y.Xu, Ferroelectric materials and their applications, Elsevier-NL, Sara Burgerhartstraat.Amserdam, The Nederlands, 25(1991).
- [37].D.Berlincourt.Piezoelectric ceramic compositional development.J.Acoust.Soc.Am, vol.91, N°5, p 3034-3040(1992).
- [38].K.Carl, K.H.Hardtl, Electrical after effects in Pb (Zr, Ti)O<sub>3</sub> ceramics ferroelectrics, vol.17, p 473-486, (1978).

## **Chapitre II : Synthèse et méthodes de caractérisation des céramiques**



## **II.1. Introduction**

Depuis Jaffe a trouvé que les céramiques  $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  nommés PZT avait un haut potentiel comme électromécanique, plusieurs études expérimentales ont été portés pour améliorer les propriétés électriques et piézoélectriques par dopage avec quelques additifs ou synthèse de la solutions solide avec des complexes ferroélectriques de structure pérovskite.

Les propriétés diélectriques et piézoélectriques des céramiques PZT sont maximales autour de la frontière morphotropique de phase(FMP) qui sépare la phase tétragonale riche en titane de la phase romboédrique riche en zirconium [1]

La céramique PZT a été appliquée dans beaucoup de secteurs comme : allumeurs d'étincelle, micro-déclencheurs, détecteurs, piézotransformateurs, capteur à plusieurs couches, condensateurs, électro-optiques, résonateurs électriques, filtre et moteurs

ultrasonique, mémoire informatique [1-4].

Toutes ces propriétés, ont entraîné le développement d'une grande variété de méthodes pour préparer des matériaux de haute qualité diélectriques et piézoélectriques.

Ainsi, la préparation des poudres céramiques fait appel à trois grands types de procédés [5-6] :

❖ Par voie gazeuse :

✚ méthode dépôt chimique en phase vapeur CVD.

❖ En solution :

✚ Méthode sol-gel :

Méthode récente développée pour préparer des couches minces ferroélectriques de type PZT, (avec élimination des phases pyrochlores) sur les micros supports utilisés comme des mémoires d'enregistrement des données couplées avec les microprocesseurs des ordinateurs. La PZT formée se cristallise après traitement thermique.

✚ Préparation de la PZT à partir de réduction électrochimique d'une solution électrolytique à différentes concentrations, consiste en électrodéposition sur une cathode de platine. Un traitement thermique est nécessaire pour la cristallisation.

❖ Par réaction à l'état solide:

✚ La synthèse de la solution solide PZT se fait d'après les méthodes classiques de synthèse à l'état solide (broyage, mise en particule, mise en forme et frittage.

La synthèse de la solution solide PZT présente quelques inconvénients [7-10]:

➤ Le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique (vitesse de

#### Chapitre II : Synthèse et méthodes de caractérisation des céramiques

chauffage, temps de maintien,...etc.).

➤ La volatilité de PbO.

➤ Les facteurs dépendant des matériaux : morphologie, granulométrie, pureté.

➤ L'hétérogénéité de composition du produit final.

Pour la synthèse de nos échantillons, nous nous sommes intéressés au procédé de préparation de la solution solide PZT par la méthode classique qui est la plus utilisée au laboratoire de fait de sa simplicité.

Ce chapitre décrit dans un premier temps le procédé de synthèse des céramiques **PMS-PZT**, **PMS-PNS-PZT**. Ensuite nous décrivons les principales méthodes de caractérisation structurale et morphologique, et à fin de ce chapitre les différentes techniques de mesure des propriétés physiques de ces céramiques sont présentées.

## II.2.Synthèse des céramiques

### II.2.1. Les produits de départ

#### ❖ Les oxydes

##### ✚ Oxyde de plomb $PbO$ :

Solide jaune, de structure orthorhombique ( $a=5.489\text{\AA}$ ,  $b=4.755\text{\AA}$ ,  $c=5.891\text{\AA}$ ) ou solide rouge quadratique ( $a=3.9729\text{\AA}$ ,  $c=5.0192\text{\AA}$ ), et qui a une température de fusion de  $880^\circ\text{C}$ . Il ya une transition de l'oxyde rouge au jaune à  $587^\circ\text{C}$ .

##### ✚ Dioxyde de titane $TiO_2$ :

C'est une poudre amorphe, blanche à froid. Sa température de fusion est  $1840^\circ\text{C}$ . Le rutile poudre rouge brun de structure quadratique, chaque atome de titane est coordonné à 6 atomes d'oxygène au sommet d'octaèdre.

##### ✚ Dioxyde de zirconium $ZrO_2$ :

C'est une poudre blanche, amorphe présentant un point de fusion à  $2700^\circ\text{C}$ . Sa structure est un arrangement CFC d'ions de zirconium ou' les ions d'oxygène occupent les sites tétraédriques.

##### ✚ Oxyde de nickel $NiO$ :

C'est poudre vert-noir. Sa température de fusion est  $2852^\circ\text{C}$ , sa structure est cubique.

##### ✚ Trioxyde d'antimoine $Sb_2O_3$ :

Poudre blanche, qui transforme en  $Sb_2O_5$  en présence d'oxygène, de température de fusion de  $656^\circ\text{C}$ , et de structure orthorhombique ou cubique.

## II.2.2. Préparation des échantillons

Les échantillons ont été préparés par la méthode conventionnelle d'un mélange d'oxydes [11,12], à partir des oxydes : PbO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, NiO, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>.

Avant sa mise en forme par compactage, la poudre de PZT dopée est homogénéisée par l'acétone et broyée manuellement à l'aide d'un mortier pendant 6 heures. Après le mélange est séché à 120°C pendant 2 heures dans l'étuve.

Après séchage, la poudre est compactée par pressage (1000 à 3500 Kg/Cm<sup>2</sup>) à l'aide d'une matrice cylindrique en acier .le diamètre  $\varnothing = 11\text{mm}$ .

Ces échantillon sont traités à des températures de frittage sont de l'ordre respectivement 1130-1160-1180°C.les vitesses de chauffage vont 2°C/min.

### II.2.2.a. Le frittage : définition et généralités

La céramique est la forme du matériau qui résulte du processus de frittage de la poudre obtenue après une réaction .le frittage peut être décrit comme étant la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants [13].On distingue communément trois étapes dans le frittage qui se produisent successivement pendant la montée en température et le palier de frittage :

- Réarrangement et collage des particules, quelque fois favorisés par la présence d'une phase liquide.
- Densification et élimination des porosités intergranulaires.
- Grossissement des grains et élimination progressive des porosités fermées.

### II.2.2.b. Conditions opératoires du frittage

Deux paramètres prépondérants interviennent pendant l'étape de frittage. Il s'agit du profil de température (palier) et l'atmosphère du frittage qui influent directement sur la densité, la taille des grains, ainsi sur l'homogénéité en composition du matériau. L'idéal est obtenir des céramiques denses.

Toute fois, une température de frittage 1180°C entraine inévitablement une perte de plomb par volatilisation du PbO, [14,15].

Pour éviter ce départ de plomb qui rend le matériau non stœchiométrique, on maintient une atmosphère de PbO en introduisant une b d'oxyde mixte à base de plomb comme PbZrO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub> ou même (Pb (Zr<sub>0,5</sub>,Ti<sub>0,5</sub>)O<sub>3</sub>)[16,17] .

Le brut à fritter et la poudre de PbZrO<sub>3</sub> sont placés dans un creuset d'alumine fermée scellé par un mélange de PbO et ZrO<sub>2</sub> (2/3,1/3) en masse. Kingon et Clark [16] insistent sur la

nécessité d'isoler le brut de " poudre d'atmosphère " pour éviter la diffusion des ions de titane du PZT vers  $\text{PbZrO}_3$ . Cette séparation est réalisée en entourant le brut d'une poudre de  $\text{MgO}$ .

## Chapitre II : Synthèse et méthodes de caractérisation des céramiques

### **II. 3. Caractérisation des céramiques**

#### **II.3.1. Densité des céramiques**

Les propriétés structurales et physiques d'une céramique sont liées à sa densité. Cette dernière dépend fortement de la température de frittage.

Afin d'optimiser la température de frittage de cette dernière, des mesures de densité sont réalisées par un appareil ACCUPYC 1330.

L'appareillage utilisé est un ACCUPYC 1330 (micromeritics à déplacement d'hélium (He)). Cet appareil utilise usuellement trois volumes de chambre (1cc, 3.5cc, 10cc).

La masse volumique d'une céramique appelée aussi densité, représente la masse de céramique par unité de volume, cette grandeur est souvent exprimée en  $\text{g/cm}^3$ . Les masses volumiques de nos échantillons ont été déterminées par l'appareil pycnomètre à Hélium.

Le gaz est introduit dans avec pression de 19.5P si sous température ambiante, l'échantillon pesé (masse  $\approx$  1g) est introduit dans la chambre hermétique ou cellule de mesure, accompagné d'une bille dont le volume est initialement connu.

L'appareil permet de mesurer le volume de l'ensemble et de déduire donc le volume de l'échantillon. L'erreur de mesure a été évaluée par l'erreur maximale de reproductibilité qui a pu intervenir sur un même échantillon. Elle est de  $\pm 0.001\text{g/cm}^3$ .

#### **II.3.2. Caractérisation morphologique des céramiques**

La taille moyenne des grains des céramiques est estimée par des segments à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB).

La microscopie électronique à balayage nous permet de voir la dépendance éventuelle, morphologique ou dimensionnelle des grains ou agglomérats liés à structure cristalline selon le grossissement choisi. L'appareil utilisé est le Joel, modèle JSM6301F (scanning microscopy) en collaboration avec le laboratoire des matériaux photoniques de l'université de Rennes 1 (France). Les images sont réalisées à partir d'un balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau électronique focalisé, appelé sonde électronique.

En tout point de la surface balayée, chacun des signaux émis par l'échantillon peut être détecté et transformé en un signal électrique qui, après amplification, sert à moduler le

faisceau d'un tube image dont le balayage est synchrone avec celui de l'objet par le faisceau électronique [18-19].

### **II.3.3. Caractérisation structurale (Analyse radiocristallographique)**

Au cours de l'étude sur les céramiques de type PZT, des analyses de diffraction de rayons X ont été effectuées afin de localiser la frontière morphotropique de phase (FMP) séparant les deux phases tétragonale et rhomboédrique.

L'enregistrement des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des phases étudiées a été effectué à l'aide d'un diffractomètre D8 Bruker AXS (advance) en collaboration avec le laboratoire des matériaux photoniques de l'université de Rennes1 dirigé par le professeur Marcel Poulain, en utilisant le rayonnement  $K\alpha$  de cuivre dans le domaine  $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ . Les diagrammes obtenus ont été analysés à l'aide de programme (winplotr).

Les phases des compositions de **PNS-PMS-PZT** ont été identifiées par leurs raies caractéristiques [(002) tétragonale, (200) tétragonale et (200) rhomboédrique)].

Les trois [(002) tétragonale, (200) tétragonale et (200) rhomboédrique)] nous permettent de calculer, à partir des angles de diffraction, les paramètres  $a_T, c_T$  de la structure tétragonale et  $a_R$  pour la structure rhomboédrique.

### **II.3.4. Caractérisations physiques**

#### **II.3.4.1. Mesures élastiques**

Tout corps soumis à un état de contraintes est susceptible de se déformer. Si la déformation disparaît après suppression de cette contrainte, on parle alors de déformation élastique c'est-à-dire complètement réversible. Ceci n'est possible que le cas des faibles contraintes, autrement, la déformation serait alors permanente ou plastique.

La loi de Hooke établit que la déformation est directement proportionnelle à la contrainte dans un solide élastique. Le rapport de proportionnalité est appelé module : (E, G, K, ou  $\nu$ ).

- **Module d'Young E :**

Si la contrainte est une traction simple uniaxiale, la déformation se produit sous forme d'un allongement caractérisé par le module d'élasticité ou d'allongement appelé module de

Young. Le module d'Young d'un matériau est un paramètre important car il permet de définir la résistance de ce matériau avant la rupture. Les matériaux de module faible sont flexibles et subissent des déformations importantes sous charge. Dans la plupart des applications mécaniques, on recherche des matériaux de modules d'Young élevés.

## Chapitre II : Synthèse et méthodes de caractérisation des céramiques

- **Modules de cisaillement G et K :**

On définit le module de cisaillement noté G « Shear modulus » ou module de glissement, comme étant une matrice de coefficients qui relie à aire variable, la déformation d'une monocouche subie par l'application d'une contrainte tangentielle.

Dans le cas d'une sollicitation hydrostatique (pression exercée sur toutes les faces), on utilise le module de compression K « Bulk modulus »

- **Coefficient de Poisson  $\sigma$  :**

Le rapport entre la contraction transversale relative et l'allongement relatif correspond au facteur  $\sigma$  appelé coefficient de Poisson. Il caractérise la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

Nous avons effectué les mesures des modules d'élasticité et le coefficient de Poisson par échographie ultrasonore en utilisant la méthode pulse-echo. L'onde ultrasonore est une vibration mécanique dont la fréquence peut être comprise entre 10 kHz et quelques centaines de MHz. Dans notre cas, nous avons utilisé une fréquence de 10 MHz.

La technique utilisée est une méthode non destructive. La propagation d'ondes longitudinales (ondes de traction-compression) et transversales (ondes de cisaillement) est mesurée dans le matériau.

Le principe de la méthode est basé sur la mesure des vitesses de propagation longitudinale  $V_L$  et transversale  $V_T$  de l'onde ultrasonore générée à partir d'une différence de potentiel dans un transducteur piézoélectrique. Ce dernier qui joue le rôle d'émetteur et de récepteur à la fois, transmet une impulsion mécanique par l'intermédiaire d'une graisse.

L'onde se propage dans le verre et est réfléchiée sur la face opposée de l'échantillon en suivant les lois de Snell-Descartes.

La présence de liaisons élastiques au sein d'un matériau provoque un retard temporel dans la réponse, qui s'accroît en fonction de la distance parcourue. Ainsi, la vitesse de propagation de l'onde dépend directement de la rigidité des liaisons du matériau.

On visualise alors sur l'écran de l'oscilloscope, un signal constitué d'une séquence d'échos d'amplitudes décroissantes correspondant aux réflexions successives de l'onde ultrasonore, sur la face de l'échantillon opposée à celle en contact avec le transducteur (**Figure II.1**).

#### Chapitre II : Synthèse et méthodes de caractérisation des céramiques

L'intervalle de temps entre deux échos successifs est mesuré et nous permet de calculer la vitesse de propagation des ondes longitudinales et transversales (**Figure II.2**).

Connaissant l'épaisseur  $e$  de l'échantillon, on mesure le retard temporel  $\tau$  (temps mis par l'onde pour effectuer un aller-retour) entre deux échos successifs. La vitesse de propagation de l'onde est alors déduite de la relation suivante(**II.1**):

$$V_{\text{onde}} = \frac{2e}{\tau}$$

Dans un matériau isotrope tel que le verre, nous pouvons calculer le module élastique  $E$ , le module de cisaillement  $G$ , et le coefficient de Poisson  $\nu$  à partir de la vitesse de la propagation des ondes selon (**II.2-3-4**) :

$$E = \rho V_T^2 \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2}$$

$$G = \rho V_T^2$$

$$\sigma = \frac{E}{2G} - 1$$

Avec :

$\rho$  : masse volumique du matériau ( $\text{kg/m}^3$ ).

$V_L, V_T$  : vitesses de propagation des ondes longitudinales et transversales (m/s).

$E$  : module d'Young (Pa).

$G$  : module de cisaillement (Pa).



$\sigma$  : coefficient de Poisson (sans dimension).

Chapitre II : Synthèse et méthodes de caractérisation des céramiques

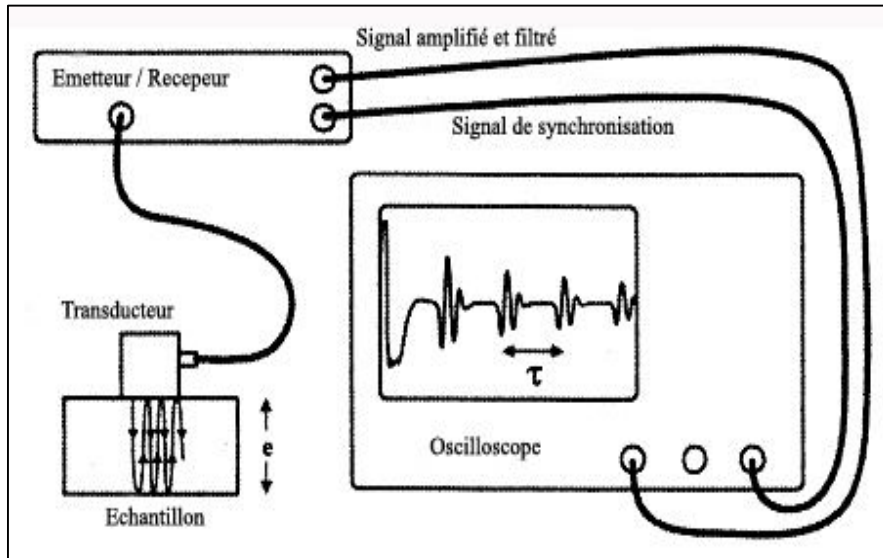


Figure II.1. Représentation schématique simplifiée du montage expérimental utilisant la méthode par réflexion.

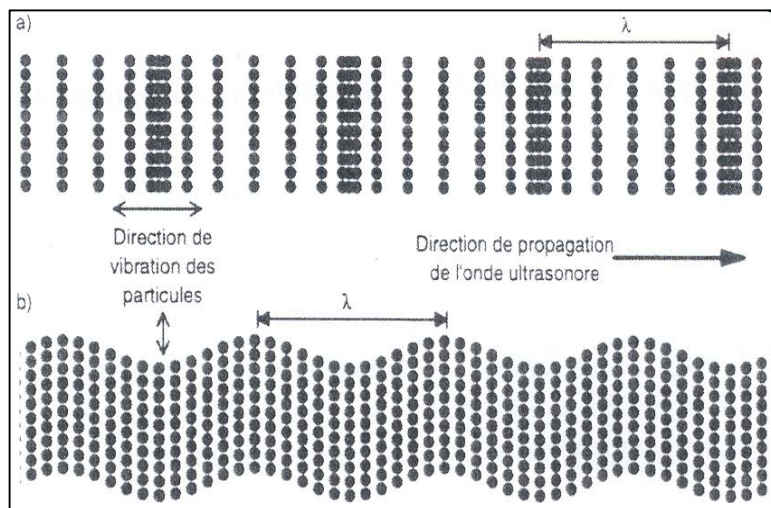


Figure II.2. Les différents types de propagation d'une onde dans un milieu homogène et infini :

**(a) ondes longitudinales**

**(b) ondes transversales**

### **II.3.4.2. Argentage**

Avant qu'on effectue les mesures électriques, et pour assurer un meilleur contact avec les électrodes, les pastilles sont métallisées à l'aide d'une couche mince de pâte d'argent sur les deux faces. Les pastilles ont subi ensuite une calcination à 750°C pendant 30 minutes pour la fusion et l'accrochage de pâte. Cette pâte est préparée suivant la composition des constituants suivants : Ag<sub>2</sub>O(96.48%), Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1.5%) , Colophane(2.2%).

### **II.3.4.3. Mesures diélectriques**

Les qualités électriques des céramiques sont liées aux propriétés suivantes [20-21] :

- Permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ ).
- Rigidité diélectrique
- Résistivité( $\rho$ )
- Angle de perte ( $\text{tg}\delta$ )

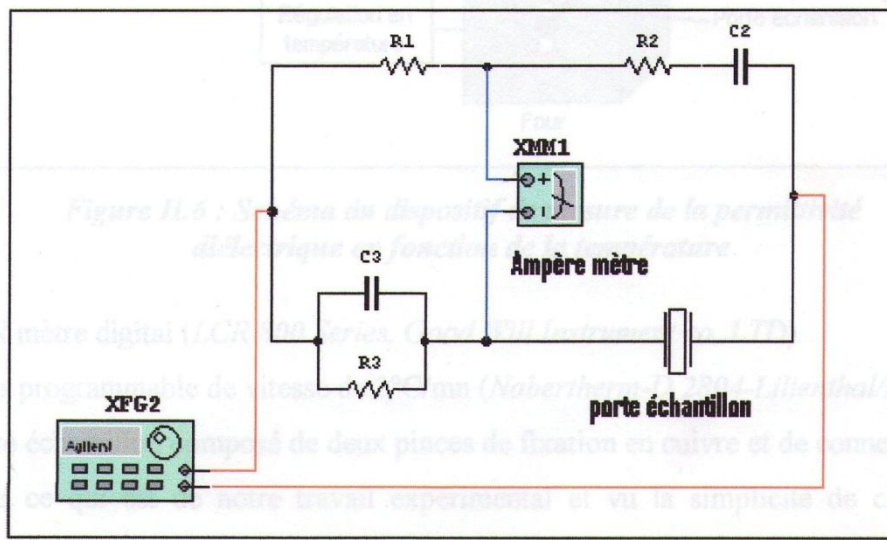
#### **II.3.4.3.a. Mesure de la permittivité diélectrique**

Cette mesure peut être effectuée par deux méthodes :

- ✚ Mesure indirecte (Pont de Schering).
- ✚ Mesure directe (RLC mètre).

#### **◆ Mesure indirecte : Pont de Schering**

C'est un pont de mesure électrique, spécifique pour la mesure de capacité de l'échantillon [22]. La **figure II. 3** présente le schéma de ce pont.



**Figure II.3 : Montage représentant la mesure de la permittivité diélectrique en utilisant le pont de Schering.**

Chapitre II : Synthèse et méthodes de caractérisation des céramiques

On a :  $R_1/C_x = R_2/C_2 = R_3/C_3$  (II.5)

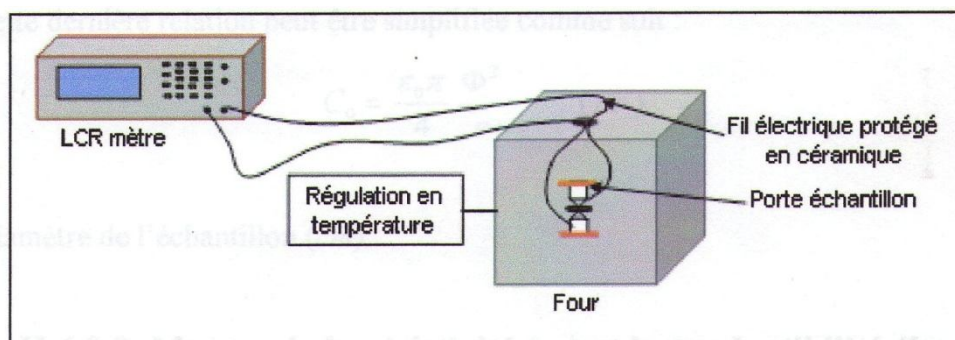
Avec :  $C_x$  : Capacité de l'échantillon.

◆ **Mesure directe : RLC mètre**

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

- ✓ Capacitifs.
- ✓ Inductifs.
- ✓ Résistifs.

Le schéma du montage expérimental est illustré sur la **figure II. 4**.



**Figure II.4 : Schéma du dispositif de mesure de la permittivité**

## diélectrique en fonction de température

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

Pour ce qui est de notre travail et vu la simplicité de cette méthode (directe), on a choisi de l'utiliser.

Nous faisons des mesures sur des échantillons frittés à 1180°C, d'épaisseur 1mm et 10mm de diamètre en balayant la gamme de température jusqu'à 500°C. Ces mesures sont faites dans un four programmable, lié à un thermocouple numérique. Pour calculé la permittivité diélectrique (constante diélectrique), nous avons mesuré la capacité de l'échantillon en fonction de température. Les valeurs de la capacité de l'échantillon en fonction de température sont prélevées directement de l'appareillage utilisé (RLC mètre) à fréquence de 1KHz.

### Chapitre II : Synthèse et méthodes de caractérisation des céramiques

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

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

(II.6)

C : Capacité d'un condensateur avec le diélectrique ; C<sub>0</sub> : Capacité d'un condensateur sans diélectrique.

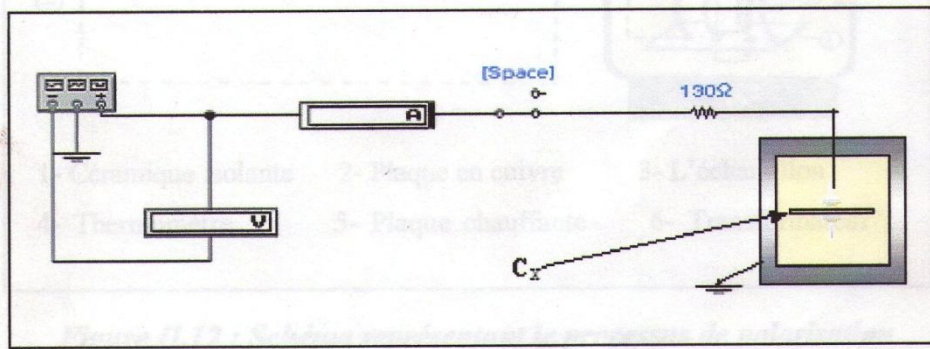
$$C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{e}$$

(II.7)

$\epsilon_0$  : Permittivité du vide (8.854.10<sup>12</sup>-F/m) ; S : Surface de la pastille (m<sup>2</sup>) ; e : Epaisseur de la pastille (mm).

#### **II.3.4.3.b. Mesure de la rigidité électrique (tension de claquage)**

La tension de claquage est la tension maximale que peut l'échantillon d'épaisseur e supporté sans claquage (passage brusque du courant à travers l'échantillon), qui se caractérise par la brusque apparition d'un arc électrique joignant les électrodes perce la céramique. La (figure II.5) représente le schéma de cette mesure.



**Figure II.5 : Montage représentant la méthode de mesure de la tension de claquage d'un échantillon**

L'échantillon est placé dans l'huile de silicone (isolant et stable thermiquement). Ensuite pour mesurer la tension de claquage, on lui applique à l'aide d'un générateur une haute tension qui augmente progressivement jusqu'à ce qu'on remarque une chute de tension sur le voltmètre, cela indique qu'il y a claquage. Le rapport entre la tension de claquage et l'épaisseur d'échantillon s'appelle la rigidité électrique.

#### **II.3.4.3.c. Mesure de la résistivité( $\rho$ ) et la conductibilité électrique**

Nous avons mesuré la résistivité de tous les échantillons de **PMS-PZT**, **PMS-PNS-PZT** frittées à 1180°C à l'aide d'un même appareillage (RLC mètre) présenté dans la mesure précédente.

Chapitre II : Synthèse et méthodes de caractérisation des céramiques

La résistivité, intrinsèque au matériau, est liée à la résistance  $R_x$  du matériau par la relation suivante [23].

$$\rho = R_x \frac{S}{\Phi} \quad (\text{II.8})$$

$\rho$  : Résistivité du matériau (ohm. Cm) ;  $R_x$  : Résistance du matériau (ohm) ;  $S$  : Surface de l'échantillon(Cm<sup>2</sup>) ;  $\Phi$  : Diamètre de l'échantillon(Cm).

La conductibilité électrique  $\gamma$  est l'inverse de la résistivité  $\rho$ , elle est donnée par la relation :

$$\gamma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II.9})$$

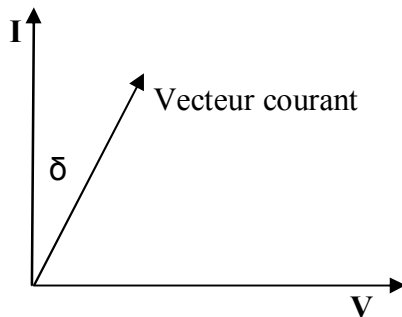
#### **II.3.4.3.d Mesure de l'angle de perte $\text{tg}\delta$ (facteur de dissipation)**

Ce facteur joue un rôle important, car il caractérise la perte d'énergie due à la création et l'orientation des dipôles.

Les pertes électriques sont caractérisées par l'angle de déphasage( $\delta$ ) entre la tension sinusoïdale appliquée au borne de diélectrique et intensité du courant qui traverse ce dernier.

Elles sont dépendantes de la température ainsi que la fréquence d'utilisation.

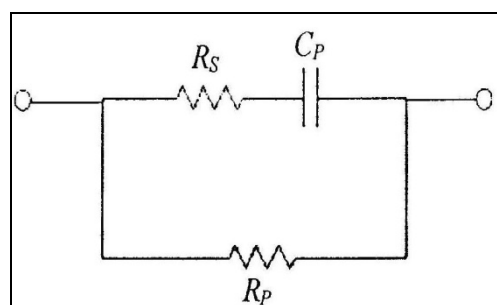
L'angle de perte définit l'écart du déphasage courant-tension par rapport à l'idéal selon la **figure II.6**



**Figure II.6 : Construction de Fresnel montrant le déphasage courant-tension dans le cas d'un condensateur réel.**

Un condensateur réel comporte par construction une résistance série  $R_S$ (électrodes et fils de connexion) et une résistance parallèle  $R_P$ (isolement du diélectrique et résistivité du matériau)[24]. Le courant qui traverse le condensateur est la résultante d'un courant en phase (pertes diélectriques) et d'un courant dû à la capacité( $C_P$ ) pure (**Figure II. 7**).

Chapitre II : Synthèse et méthodes de caractérisation des céramiques



**Figure II.7 : Schéma équivalent d'un condensateur**

L'énergie dissipée dans le diélectrique est calculée par la fonction ( $U I \cos\phi$ ). L'angle( $\phi$ ) étant très proche de ( $\pi/2$ ), on utilise donc la tangente de l'angle complémentaire( $\delta$ ) pour exprimer les pertes diélectriques. Elles sont données par la relation suivante :

$$\mathbf{tg\delta=R_S \cdot C_P\omega} \quad \mathbf{(II.10)}$$

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

$R_S$  : Résistance du matériau (ohm) ;  $C_P$  : Capacité du matériau(Farad).

Cette mesure peut être effectuée par deux méthodes :

- ✚ Mesure directe (RLC mètre).
- ✚ Mesure à l'oscilloscope.

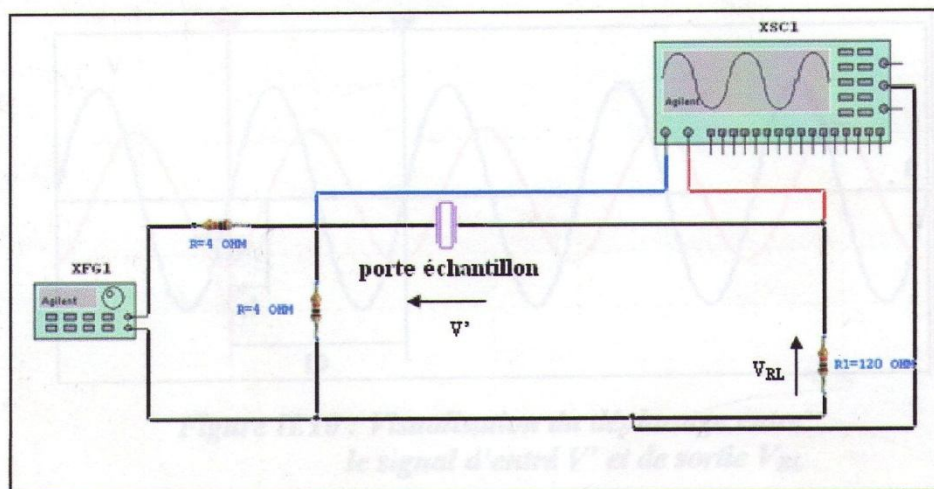
#### ❖ Mesure directe (RLC mètre)

Par cette méthode, les pertes diélectriques des différents échantillons sont mesurées en utilisant le même montage représenté dans (**figure II.4**). En fait, on mesure la résistance  $R_S$  et la capacité  $C_P$  de l'échantillon à l'aide d'un RLC mètre à 1KHz. L'angle de perte est ainsi calculé à partir de la relation précédente(**II.10**).

#### ❖ Mesure à l'oscilloscope

A l'aide de l'oscilloscope, on mesure le déphasage entre le courant et la tension qui traverse l'échantillon. Ce montage est efficace même aux très hautes fréquences. Le montage est représenté dans la **figure II.8**.

Chapitre II : Synthèse et méthodes de caractérisation des céramiques



**Figure II.8 : Schéma représentant le circuit de déphasage**



Appareillage utilisé :

- ◆ GBF (TG 1010 Programmable 10 MHz DDS).
- ◆ Résistance(R D 6 E 05 A Résistor Decade).
- ◆ Oscilloscope numérique TEK TRONIX TDS 3052.
- ◆ Porte échantillon.

Ce montage est utilisé pour mesurer le déphasage entre signaux( $V_{RL}$ )( la tension aux bornes de la résistance de charge( $R_1$ ) et ( $V'$ )(la tension aux bornes de l'échantillon).

Le principe est le suivant : d'abord, on applique une tension d'entrée sinusoïdale à partir d'un générateur de signaux programmable. Puis, on fait varier la fréquence du signal d'entrer puis visualise à l'aide de l'oscilloscope les deux signaux. On obtient ainsi le déphasage (**Figure 9**) et on peut alors calculer le facteur de dissipation ( $\text{tg}\delta$ ) en utilisant la relation :

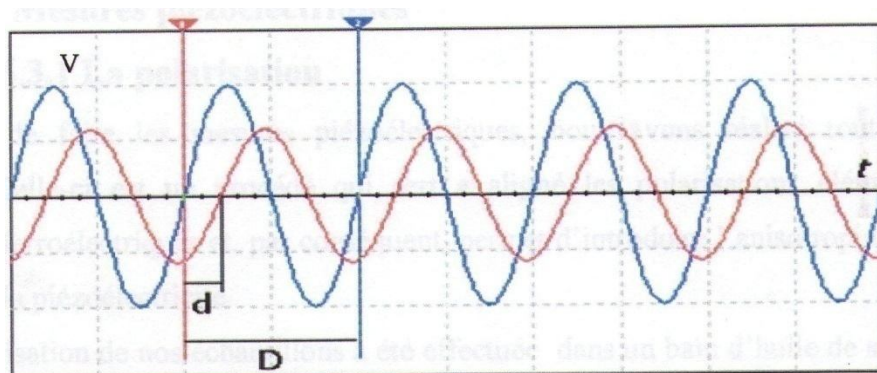
$$\delta = \frac{\pi}{2} - \varphi \quad (\text{II.11})$$

$$\text{Ou}' \varphi = 2\pi \frac{d}{D} \text{ (rad)}$$

Avec :  $\varphi$  : Angle de déphasage (rad).

d : déphasage ; D : Période(s).

Chapitre II : Synthèse et méthodes de caractérisation des céramiques



**Figure II.9 : Visualisation du déphasage entre le signal d'entrée  $V'$  et de sortie  $V_{RL}$ .**



## II.3.4.4. Mesures piézoélectriques

### II.3.4.4.a. La polarisation

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

La polarisation de nos échantillons a été effectuée dans un bain d'huile de silicone porté à 110°C pendant 45 mn. Le champ électrique externe est de **4KV** pour les échantillons **PNS-PZT** dopés de **5%** et de **2 KV** pour les dopés de **10%**.

Le champ électrique est de **2 KV** pour les échantillons **PMS-PNS-PZT** dopés de **5%**. En tenant compte du fait que le champ appliqué doit être suffisant pour aligner tous les moments dipolaires (saturation) et le temps d'excitation soit nécessaire pour les fixer. Les conditions de polarisation sont gardées les mêmes pour tous les échantillons étudiés. La **figure II.10** illustre le schéma de principe de ce procédé.

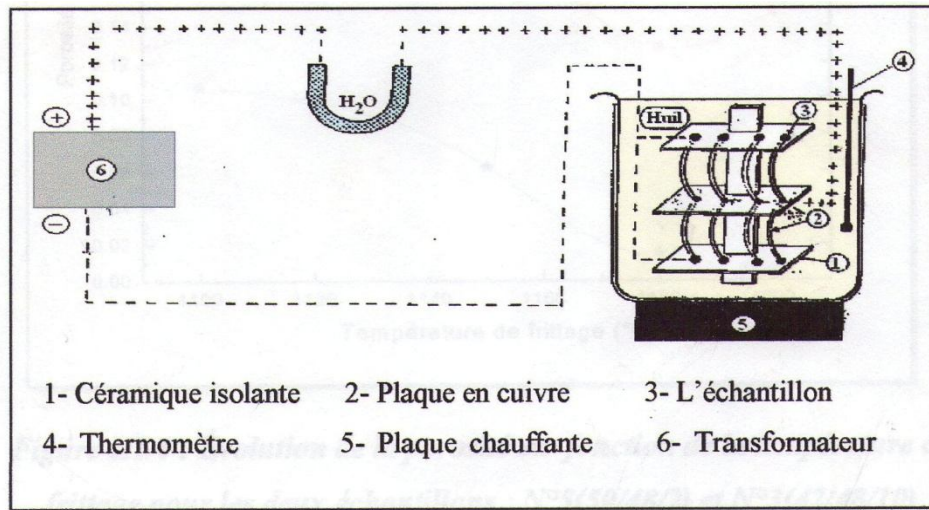


Figure II.10 : Schéma représentant le processus de polarisation

#### II.3.4.4.b. Mesure des facteurs piézoélectriques par la méthode de résonance- antirésonance

Après 24 heures de l'opération de la polarisation, les différents facteurs piézoélectrique telles que le facteur électromécanique de couplage planaire  $K_P$ , la constante piézoélectrique de charge transversale  $d_{31}$ , le module de Young  $E$  et constante piézoélectrique de tension  $g_{31}$  sont déterminés à partir de la mesure de la fréquence de résonance et d'antirésonance.

Le schéma du principe de la méthode de mesure est représenté dans la **figure II.11**.

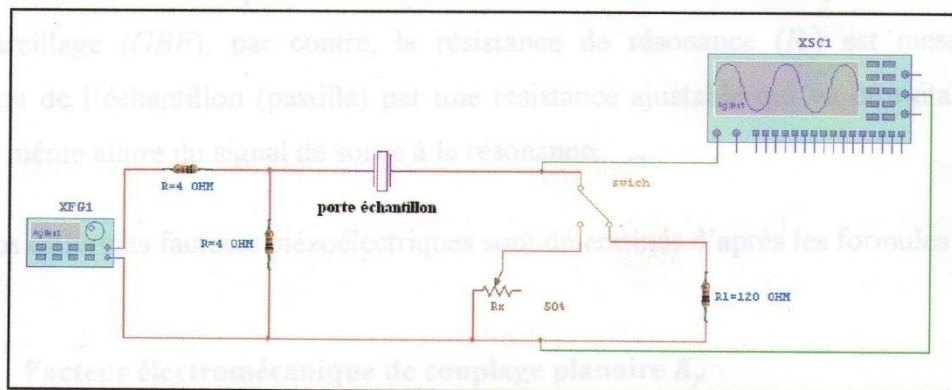


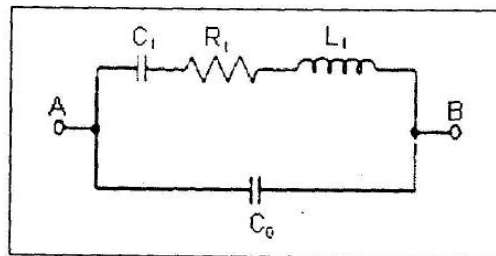
Figure II.11 : Schéma représentant le principe de la méthode résonance-antirésonance

Appareillage utilisé :

- ◆ Générateur de fonction numérique (TG 1010 Programmable 50KHz DDS).
- ◆ Oscilloscope (Phywe 11448.93. 0-10MHz).
- ◆ 2 Résistances variables (RD6E05A Resistor Decade).
- ◆ 2 Résistances fixes (RD6E05 Resistor Decade).

Les fréquences de résonance et antirésonance ont été obtenus 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.10**).



**Figure II.12 : Schéma équivalent d'un matériau piézoélectrique.**

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

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

Les différents facteurs piézoélectriques sont déterminés d'après les formules suivantes [25].

- **Facteur électromécanique de couplage planaire  $K_p$**

$$K_p = \frac{\eta^2 - (1 - \alpha E^2)}{2(1 + \alpha E^2)} \times \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2} = \frac{2.51}{2} \times \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2} \quad (\text{II.12})$$

Chapitre II : Synthèse et méthodes de caractérisation des céramiques

➤ **Module de Young E**

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

➤ **Coefficient piézoélectrique de charge d<sub>31</sub>**

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

➤ **Coefficient piézoélectrique de tension g<sub>31</sub>**

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

Les formules pour calculer d<sub>31</sub> et g<sub>31</sub> aux températures élevées sont données comme le suit :

$$d_{31}^B = d_{31}^A (K_p^B f_r^A) / (K_p^A f_p^B) \sqrt{\epsilon_r^A} / \sqrt{\epsilon_r^B} \quad (\text{II.14})$$

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

Ou' :

A : Température ambiante.

B : Température évaluée.

$\alpha^E$  : Coefficient de poisson ( $\alpha^E=0.31$  pour céramique) .

$\Phi$  : Diamètre(m).

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

$\epsilon_0$  : Permittivité du vide, de valeur  $8.85.10^{-12}$ (Farad/m) .

$\epsilon_r$  : Constante diélectrique relative.

$f_r$  : Fréquence de résonance.

$f_a$  : Fréquence d'antirésonance.

## Chapitre II : Synthèse et méthodes de caractérisation des céramiques

### ➤ **Facteur de qualité mécanique $Q_m$**

Le facteur de qualité mécanique présente les pertes mécaniques dans la céramique. Il est donné par la relation suivante :

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

**(II.16)**

Ou' :

$C_1$  : Capacité de la céramique (farad).

$R_1$  : Résistance de résonance de la céramique (ohm).

## Références bibliographiques

- [1].B.Jaffe .RCook.H.Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, Newyork, 1971, p.259.
- [2].S.L.Fu, S.Y.Cheng.C.C.Wei, Ferroelectrics 67(1986)93.
- [3].G.A.Somlenski, A.I.Agramovaskaya, Sov.Phys Solid State.1(1960)1429-1437.
- [4].Y.L.Du, LX, Chen, Y.Y.Lei, Rare Metal.Mat.Eng.32(2003)91-94.
- [5].E. Moore, I.Smart, Introduction à la chimie de solide, p107-123, Masson, Paris, (1997).
- [6].L.B.Kong, W, J.MA, H.T. Huang, w, Zhu, O.K.TAN,Lead zirconate titanate ceramics derived from oxide mixture treated by a high-energy ball milling process, Materials letters 50,p129-133,(2001).
- [7].B.V.Hiremath, I.A.I.Kington and J.V.Biggers, Reaction sequence in the formation of lead zirconate-lead titanate solid solution :role of raw materials ;J.Am.Ceram.Soc. Vol.66,N11,(1983).
- [8].S.Venkataramani and J.V.Biggers, Reacivity of zirconium in calcing of lead zirconate-lead titanate compositions prepared from mixed oxides. Ceramic bulletin.Vol.59, No.4, (1980).
- [9].A.I.Kington,P.J.Terblanche,J.B.Clark,Effect of reactant dispersion on formation of PZT solid solutions, Ceramic international. Vol.8, No3, (1982).
- [10].K.Kazuyuki et al, Determination of the compositional fluctuation in the perovskite ternary system  $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ - $Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ .J.Am.Ceram.Soc.71(10).p444-446(1988).
- [13]. Cizeron, G, Le frittage sous son aspect physico-chimique. L'industrie céramique, 1968, vol, 611, n°10, p713-729.
- [14].Rao,K.R .M ;Prasada Rao,A.V ;Komarneni,S,Reactive PZT precursor powder by coprecipitation.Matter,Lett ;1996,vol,28,p 463-467.
- [15]. Kim,S,Lee,G,S,Shrout,T,R,et al, Fabrication of fine grain piezoelectric ceramics using reactive calcination,J,Matter,science ;1991,vol,26,p 4411-4415.

- [16].Kington,A,I ;Clark,J.B. Sintering of PZT ceramics : I,atmosphere control.J.Am,Ceram,Soc ;1983,vol,66,N°4,p 253-256.
- [17].Chiang,S,S,Nishioka,M,Fulrath,R,M.Effect of processing on microstructure and properties of PZT ceramics,Am,Ceram,Soc,Bull ;1981,vol 60,n°4,p 484-489.
- [18].J.P.Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux-Paris.Dunod.(1997) .
- [19].J.Lynch, Analyse physicochimique des catalyseurs industriels : Manuel pratique de caractérisation.p.133-136, Cambridge, (2001).
- [20].F.J-M.Haussonne, Techniques de l'ingénieur traité électronique.E1820.Céramiques pour composants électroniques .Paris(1996).
- [21].G.Aliprandi, Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Paris(1979).
- [22].J.Thurin, Mesures électriques et électroniques 6°.Editions Eyrolles.Paris(1977).
- [23].J.M.Dorlot ,J.P.Baillon, J.Masounave, Des matériaux .Editions de l'école polytechnique de Montréal(1992).
- [24].R.Besson, Aide-mémoire d'électronique pratique composants .Radio télévision et vidéo. Sonorisation.Dunod Paris(1998).
- [25].B.H.Chen, CL.Huang,Lowu.Solid state electron.48(2004)2293-2297.

**Chapitre III :**  
**Etude structurale de la solution solide :**  
 **$x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{-}$**   
 **$z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$**



### III.1.Introduction

Les hautes propriétés physiques ont été annoncées dans des systèmes binaires et ternaires et quaternaires, contenant des combinaisons des matériaux ferroélectriques près de la frontière morphotropique de phase FMP.

Ces dernières années, il y a eu plusieurs investigations sur les systèmes suivants :

PMN-PCN-PT-PZ [1], PNN-PZN-PZT [2], PMN-PNN-PZT[3], PMW-PMN-PZT[4] ,PZN-PZ[5] , PMN-PT[6],PMMN-PZT[7],PMN-PZN-PZT[8],PMN-PMS-PZT[9],PNN-PT[10], PMS-PZT[11], PZN-PZT,PNN-PZT[12-15],PNN-PT-PZ[13-15],PSN-PZN-PZT[16] ,PNW-PMS-PZT[17] ,PNS-PT-PZ[18],PZT-PFW-PMN[19],PZT-PMS-PZN[20] ,PMS-PZ-PT[21]...etc.

Ces nombreux travaux et autres ont montrés qu'il ya une région de coexistence de deux phases tétragonale et rhombohédrique, sur une large rangée de composition autour de la

FMP, et que cette largeur dépend de la température et le temps de maintien du frittage, enfin le dopage par les oxydes métalliques ou par substitution des éléments déplace la FMP, donc cette dernière est sensible aux additifs par exemple :

Les systèmes PMS-PZT et PMS-PZ-PT : la structure de phase change de la phase tétragonale en phase rhombohédrique avec l'augmentation de la concentration de PMS.

Le système PMS-PZN-PZT : la structure de phase transforme de la phase rhombohédrique en phase tétragonale avec l'augmentation de la concentration de PZN et la FMP a été localisée dans la rangé de concentration de PZN 2 à 7 mole %.

Le système PMS-PNW-PZT : la structure de phase change de la phase tétragonale en phase de coexistence, et après la phase rhombohédrique avec l'augmentation de la concentration de PMS et PNW.

Le système PSN-PZN-PZT : la structure de phase change de la phase tétragonale en phase rhombohédrique avec l'augmentation de la concentration de Zr/Ti.

Nous commençons par la synthèse des échantillons, puis par une étude des caractérisations morphologiques (la densité et la taille des grains en fonction des différents paramètres : composition, taux de dopage et température de frittage) a été faite

Nous finissons par une étude structurale afin de déterminer des différentes phases présente, ce qui permettre de délimiter les compositions près de la FMP.

## III.2. Choix des compositions étudiées

Chapitre III :  
Etude structurale de la solution solide :  
 $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{-}z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$

Les solutions solides étudiées sont de formule chimique :

### 1. $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})$ .

Cette formule chimique est abrégée dans le texte comme le suit **PNS-PZT**

### 2. $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{-}z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$ .

Cette formule chimique est abrégée dans le texte comme le suit **PMS-PNS-PZT**.

Nous limiterons notre étude expérimentale à trois sections :

- **Série I (PNS-PZT) :**

$x= 0.501\text{-}0.481$ ;  $y= 0.449\text{-}0.469$  ;  $z=0.05$ .

$x=0.44\text{-}0.43$  ;  $y=0.46\text{-}0.47$  ;  $z=0.1$ .

- **Série II (PMS-PNS-PZT) :**

$x= 0.511\text{-}0.451$  ;  $y= 0.439\text{-}0.499$  ;  $z= 0.05$  avec  $x+y+z= 1$

- **Série III (PMS-PNS-PZT) :**

$$x = 0.46-0.41 ; y = 0.44 -0.49 ; z = 0.1 \text{ avec } x + y + z = 1$$

Ces trois séries ont été choisies sur la base des résultats obtenus antérieurement [22-23]

L'étude structurale de la **série I** est déjà faite dans la thèse de magister [22], qui permet de retrouver les compositions près de la frontière morphotropique de phase, qui seront visées par la suite de compléter notre étude par une étude de leurs caractéristiques physiques. Donc l'étude structurale est basée sur les deux **séries II et III**.

On fait varier le rapport Zr/Ti et maintenir z constant de mélange d'oxydes (MnO<sub>2</sub>, NiO, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pour chaque section. Les températures de frittage choisies sont 1130 ; 1160 ; 1180°C.

La composition de chaque échantillon testé ainsi son facteur de tolérance est résumé dans le **tableau III 1**.

Chapitre III :  
Etude structurale de la solution solide :  
 $x\text{PbZrO}_3 - y\text{PbTiO}_3 - z\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2} - z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$

N°de série	N°échantillon	(PbZrO <sub>3</sub> )%	(PbTiO <sub>3</sub> )%	Pb(Ni <sub>1/3</sub> ,Sb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub> , Pb(Mn <sub>1/3</sub> ,Sb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub> %	t
<b>II</b>	<b>1</b>	<b>51.1</b>	<b>43.9</b>	<b>5</b>	<b>0.8855</b>
	<b>2</b>	<b>50.1</b>	<b>44.9</b>		<b>0.8869</b>
	<b>3</b>	<b>49.1</b>	<b>45.9</b>		<b>0.8878</b>
	<b>4</b>	<b>48.1</b>	<b>46.9</b>		<b>0.8888</b>
	<b>5</b>	<b>47.1</b>	<b>47.9</b>		<b>0.8897</b>
	<b>6</b>	<b>45.1</b>	<b>49.9</b>		<b>0.8916</b>
<b>III</b>	<b>1</b>	<b>46.0</b>	<b>44.0</b>	<b>10</b>	<b>0.8870</b>
	<b>2</b>	<b>45.0</b>	<b>45.0</b>		<b>0.8879</b>
	<b>3</b>	<b>44.0</b>	<b>46.0</b>		<b>0.8898</b>
	<b>4</b>	<b>43.0</b>	<b>47.0</b>		<b>0.8908</b>
	<b>5</b>	<b>41.0</b>	<b>49.0</b>		<b>0.8953</b>

**Tableau III.1 : série d'échantillons préparés et leur facteur de tolérance.**

### III.3.Synthèse

Les échantillons de PMS-PNS-PZT ont été synthétisés par réaction chimique à l'état solide à partir d'un mélange d'oxydes  $MnO_2$ ,  $NiO$ ,  $Sb_2O_3$ , selon le même mode opératoire détaillé dans le chapitre II. L'identification des différentes phases a été faite par diffraction des rayons X et comme les propriétés physiques d'un échantillon est liée à sa densité, l'étude de cette dernière en fonction de température sera indispensable ainsi la technique de microscopie électronique à balayage permet de contrôler les résultats cristallographiques. Un examen minutieux des photos prise sur les échantillons a été opéré, ce qui permet de comparer la morphologie des grains selon leurs tailles.

### III.4.Résultats et discussion

#### III.4.1.Densité

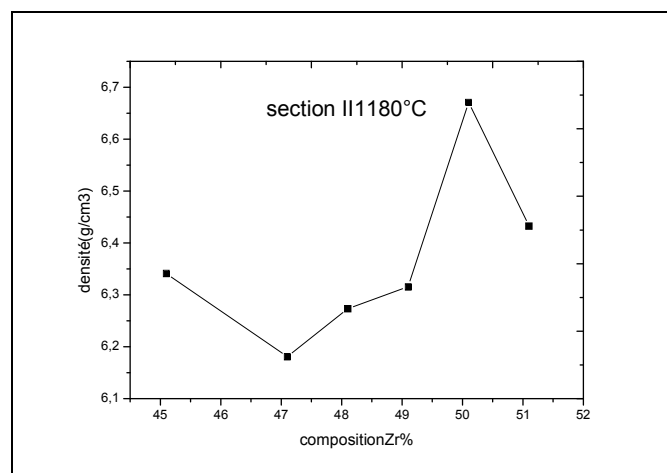
Les mesures de la densité sont effectuées sur des échantillons sous forme des pastilles de diamètre=11mm et d'épaisseur  $e=1.1$ mm.

La densité des échantillons des PMS-PNS-PZT en fonction de température de frittage ainsi de la composition est étudiée afin d'optimiser la température de frittage.

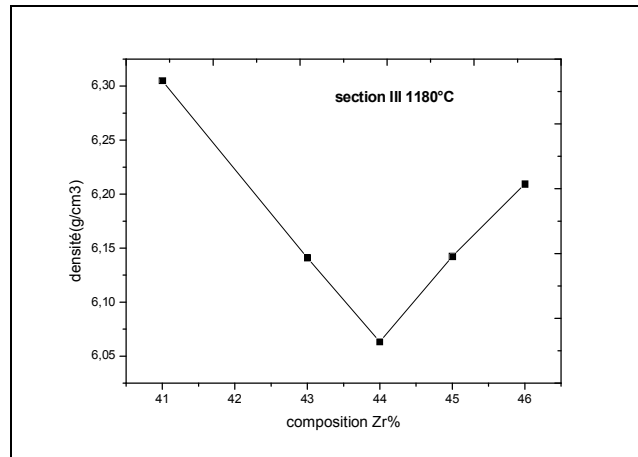
Chapitre III :  
Etude structurale de la solution solide :  
 $xPbZrO_3-yPbTiO_3-zPb(Mn_{1/3},Sb_{2/3})_{1/2}-zPb(Ni_{1/3},Sb_{2/3})_{1/2}O_3$

#### ◆ L'évolution de la densité en fonction de la composition

L'évolution de la densité, des échantillons PMS-PNS-PZT frittées à 1180°C en fonction de composition de Zr est illustrées sur les figures III.1 et III.2.



### III.1 : évolution de la densité en fonction de la composition pour série II à 1180°C.



### III.2 : évolution de la densité en fonction de la composition pour série III à 1180°C.

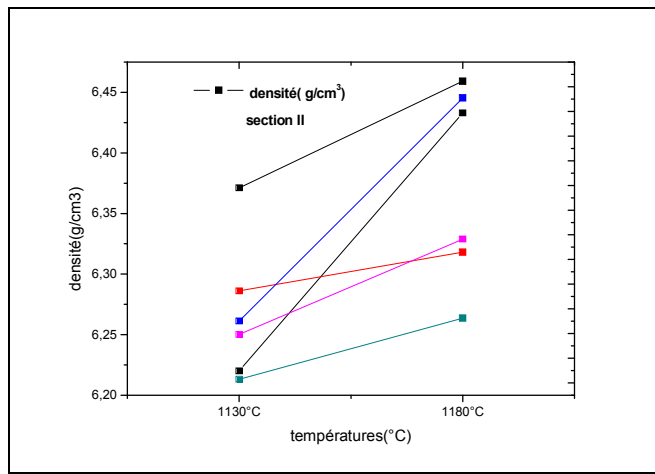
L'allure de la courbe de la densité en fonction de la composition Zr pour la série II nous montre que la densité augmente avec l'augmentation de la concentration de Zr jusqu'à atteindre une valeur maximale de  $6.7\text{g/cm}^3$  (83.75% de la densité théorique).

Chapitre III :  
Etude structurale de la solution solide :  
 $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{-}z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$

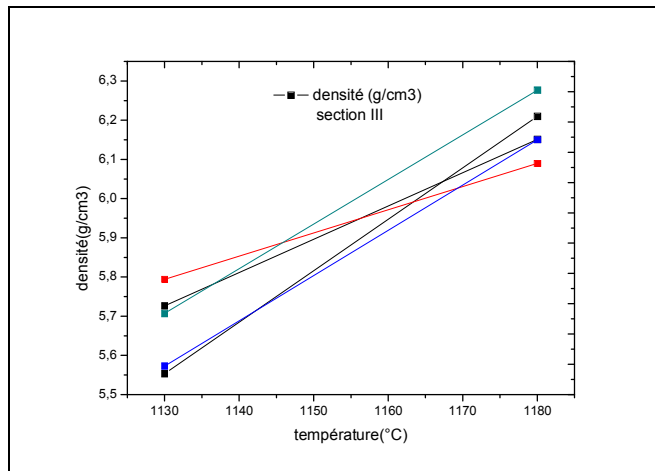
Pour la série III la valeur maximale de la densité est  $6.30\text{g/cm}^3$  (78.75%).

On peut conclure aussi que les échantillons PMS-PNS-PZT dopées avec 5% obtenues après frittage à 1180°C sont les plus denses que celles dopées avec 10%.

◆ L'évolution de la densité en fonction de la température de frittage



**III.3 : évolution de la densité en fonction de la température de frittage pour série II.**



**III.4 : évolution de la densité en fonction de la température de frittage pour série III.**

Chapitre III :  
 Etude structurale de la solution solide :  
 $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{-zPb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$

Les deux séries présentent la même évolution : la densité croît avec la température de frittage pour atteindre une valeur maximale à 1180°C. Donc cette température est la température optimale de frittage.

### III.4.2. La morphologie des céramiques

La microscopie électronique à balayage (MEB) apporte des informations sur la forme et la taille des grains après frittage. Les photos MEB présentées dans la **figure III.5** correspondent aux échantillons PMS-PNS-PZT de la série II frittées à 1160°C.

**1-MEB** de l'échantillon de composition Zr/Ti=50.1/44.9(structure rhombohédrique).

2-MEB de l'échantillon de composition Zr/Ti=48.1/46.9 près de la FMP (structure rhombohédrique+tétraгонаle).

3- MEB de l'échantillon de composition Zr/Ti=45.1/49.9 (structure tétraгонаle)

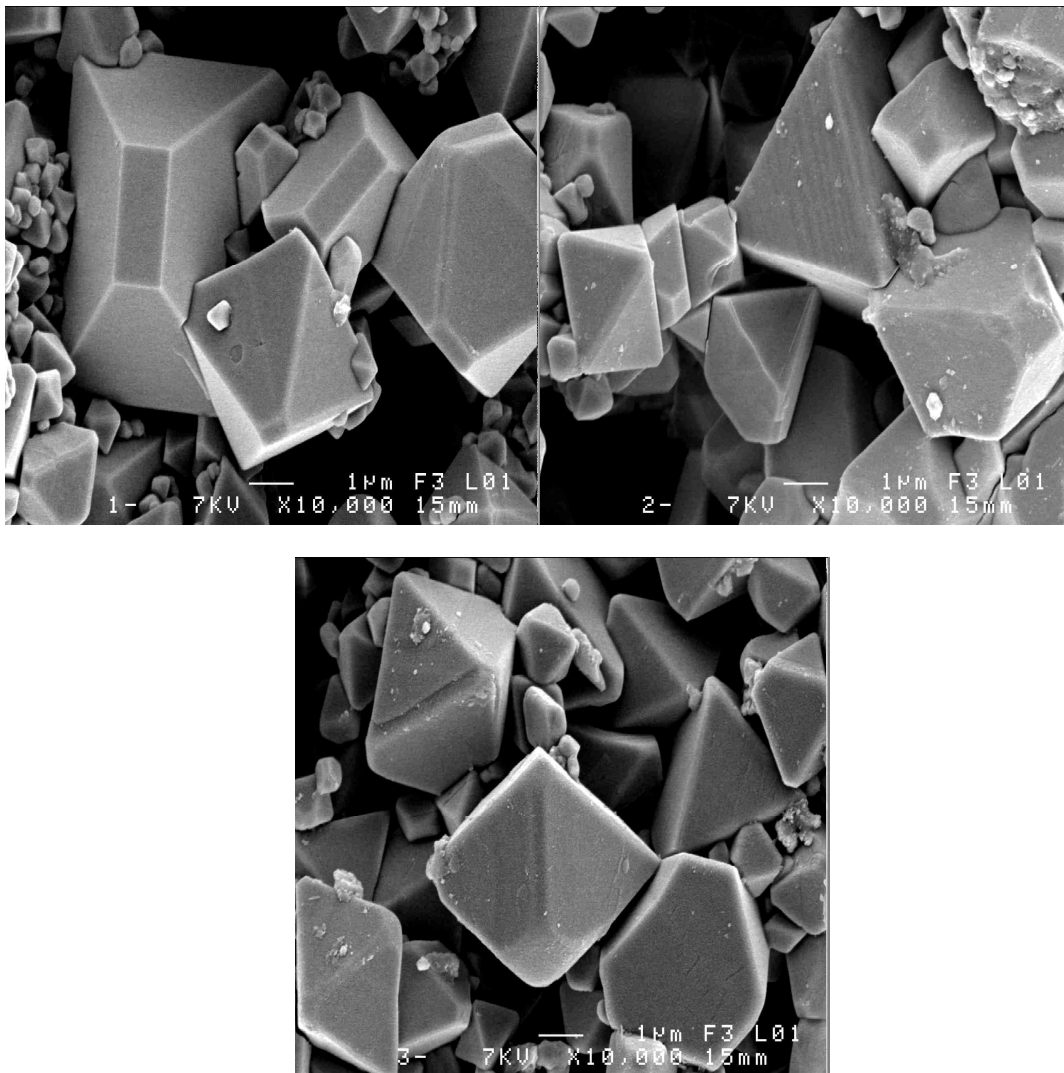


Figure III.5 : MEB de PMS-PNS-PZT des différentes compositions frittées à 1160°C.

Chapitre III :

Etude structurale de la solution solide :

$x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{-}z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$

La répartition des grains est presque homogène pour les échantillons : Zr/Ti=50.1/44.9 ; Zr/Ti=48.1/46.9 et Zr/Ti=45.1/49.9. La taille moyenne des grains est de l'ordre de 4.92µm à 5.84µm à 1160°C et pour l'échantillon Zr/Ti=48.1/46.9 frittée à température 1060°C est de l'ordre de 3.2 µm. Donc la taille des grains croit en fonction de la température de frittage. Il ya aucune phase parasite comme le pyrochlore n'est observé sur les photos MEB.

### III.4.3. Etude cristallographiques

Thermodynamiquement la frontière morphotropique de phase(FMP) s'attend pour être une région où, les deux phases rhombohédrique et tétragonale coexistent et sont énergiquement très semblable, mais structurellement différent.

La gamme de composition de la FMP a un grand choix de compositions sur lequel les deux phases coexistent dans la céramique. Puisque toutes les propriétés prennent des valeurs extrêmes près de la FMP, la largeur de cette dernière a été examinée par beaucoup d'auteurs et ont expliqués que cette coexistence due à une hétérogénéité de distribution des cations  $Zr^{4+}$  et  $Ti^{4+}$  dans le site  $\beta$  de la maille pérovskite( $ABO_3$ ) [23].

Par moyen des rayons X, la coexistence des deux phases sur une gamme de compositions autour de la FMP a été montrée dans cette étude.

L'enregistrement des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des phases étudiées a été effectué à l'aide d'un diffractomètre D8 Bruker AXS (advance) en collaboration avec le laboratoire des matériaux photoniques de l'université de Rennes1, en utilisant le rayonnement  $K\alpha$  de cuivre dans le domaine  $20 \leq 2\theta \leq 90$ .

Les raies caractéristiques des échantillons frittés à haute température  $1180^\circ C$  deviennent plus étroites et bien résolues. Ceci est expliqué par l'augmentation de la taille des grains pendant le frittage. Cette augmentation a engendré une augmentation de la diffusion et l'homogénéisation relative de la composition locale dans le matériau. Les résultats des rayons X (diagrammes de RX dans l'annexe) concernant la délimitation de la zone de coexistence des phases rhombohédrique, tétragonale à la température de frittage  $1180^\circ C$  pour les deux sections sont donnés dans le tableau **III.2**.

Chapitre III :  
Etude structurale de la solution solide :  
 $xPbZrO_3-yPbTiO_3-zPb(Mn_{1/3},Sb_{2/3})_{1/2}-zPb(Ni_{1/3},Sb_{2/3})_{1/2}O_3$

N° section	échantillon	structure
<b>Section II</b>	<b>1</b>	<b>R</b>
	<b>2</b>	<b>R</b>
	<b>3</b>	<b>T+R</b>
	<b>4</b>	<b>T+R</b>
	<b>5</b>	<b>T+R</b>
	<b>6</b>	<b>T</b>



<b>Section III</b>	<b>1</b>	<b>T+R</b>
	<b>2</b>	<b>T</b>
	<b>3</b>	<b>T</b>
	<b>4</b>	<b>T</b>
	<b>5</b>	<b>T</b>

**Tableau III.2 : Nature des phases cristallographiques à 1180°C.**

La transition de la phase rhombohédrique à la phase tétragonale est observée avec l'augmentation de la concentration de PbTiO<sub>3</sub> pour la section II. Les deux phases coexistent à une composition proche de la FMP autour de 0.491 :0.459  $\approx$  PbZrO<sub>3</sub> :PbTiO<sub>3</sub>  $\approx$  0.471 :0.479 .

Pour la série III les deux phases coexistent à une composition proche de la FMP autour de PbZrO<sub>3</sub> :PbTiO<sub>3</sub> = 0.460 :0.44.

### III.4.3.1. Evolution du taux des phases rhombohédrique et tétragonale en fonction du rapport Zr/Ti :

Les phases tétragonale, rhombohédrique, (tétragonale-rhombohédrique) sont identifiées par l'analyse des raies [ (002)T, (200)R, (200)T] dans la rangée de  $2\theta = 43-46^\circ$ .

Le doublement de raie (200) R en deux raies (002) T et (200) T correspond à la phase tétragonale, tandis que la raie(200) R qui correspond à la phase rhombohédrique reste inchangé.

Le triplet de raies caractéristique d'un mélange de deux phases tétragonale et rhombohédrique où l'intensité relative au raies (002) T et (200) T d'un part.

La méthode d'addition géométrique de l'ensemble des trois raies du spectre de la zone de coexistence nous permet d'estimer la fraction relative de chaque phase.

La fraction relative de chaque phase est calculée par les relations suivantes [24].

Chapitre III :  
Etude structurale de la solution solide :  
 $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{,Sb}_{2/3})_{1/2}\text{-}z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{,Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$

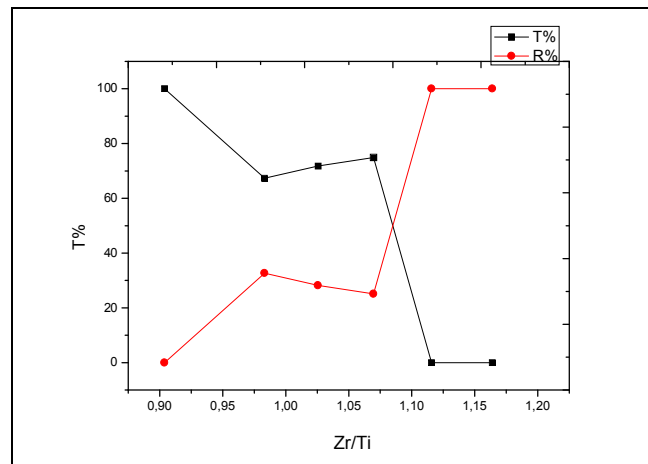
$$M_R = \frac{(200)R}{(200)R + (002)T + (200)T}$$

$$M_T = \frac{(002)_T + (200)_T}{(200)_R + (002)_T + (200)_T}$$

$(200)_R$  est l'intensité de réflexion (200) de la phase rhomboédrique,  
 $(002)_T$  et  $(200)_T$  sont les intensités de réflexion (002) et (200) de la phase tétragonale.

$M_R$  et  $M_T$  sont les quantités relatives des phases rhomboédrique et tétragonale respectivement.

Les variations de la fraction relative des phases rhomboédrique et tétragonale en fonction du rapport Zr/Ti de la série II sont illustrées par la **figure III.6**.



**Figure III.6: les variations de la fraction relative de la phase T et R en fonction du rapport Zr/Ti**

Les résultats montrent que lorsque le rapport Zr/Ti augmente la fraction relative de la phase tétragonale diminue et quand le rapport Zr/Ti  $\approx$  49.1/45.9 la fraction relative de la phase rhomboédrique dépasse celle de la phase tétragonale. La fraction relative du système quaternaire PMS-PNS-PZT montre que les phases tétragonale et rhomboédrique coexistent dans une large gamme de compositions.

Chapitre III :  
 Etude structurale de la solution solide :  
 $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{-}z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$

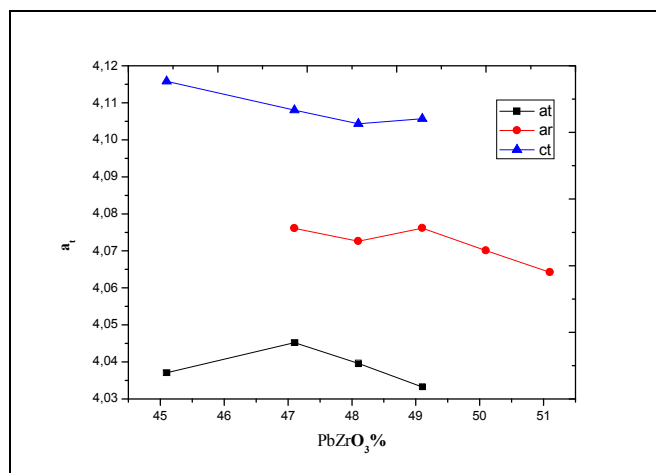
### III.4.3.2. Evolution des paramètres de maille des PMS-PNS-PZT :

◆ **Évolution des paramètres de maille des PMS-PNS-PZT en fonction de la composition :**

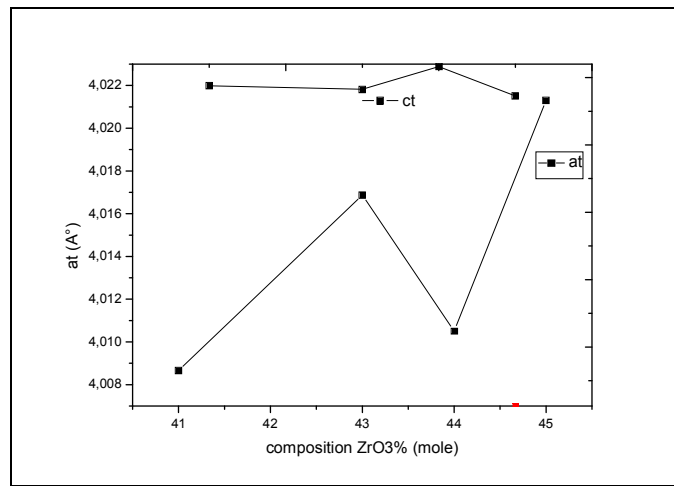
La coexistence des deux phases rhomboédrique et tétragonale est due à la variation de la composition de rapport Zr/Ti.

A partir des raies caractéristiques, on a pu déterminer les paramètres de maille en fixons la température de frittage à 1180°C, nous avons varié la composition.

L'évolution des paramètres de maille du système PMS-PNS-PZT en fonction de composition  $\text{PbZrO}_3$  est illustrée par les **figures III.7 et III.8.**



**Figure III.7 : l'évolution des paramètres de maille en fonction de composition  $\text{PbZrO}_3\%$  pour  $z=5\%$ .**



**Figure III.8: l'évolution des paramètres**

**de maille en fonction de composition PbZrO<sub>3</sub>% pour z=10%.**

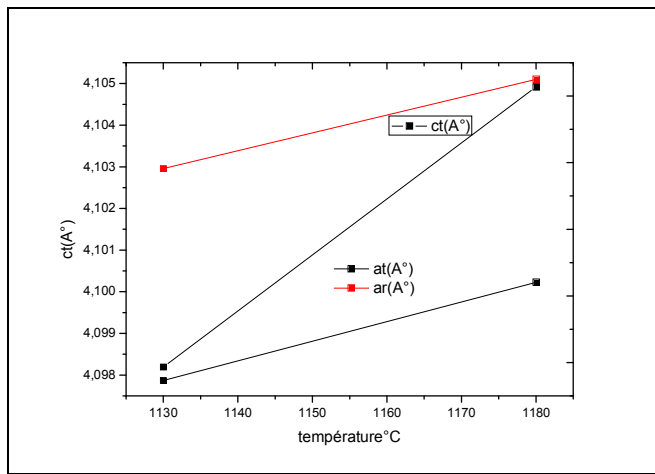
Pour la série II et allons vers la phase tétragonale, le paramètre  $a_T$  diminue et  $c_T$  augmente quand la concentration de zirconium diminue. La variation des paramètres calculés dans ce matériau peut être reliée à la distorsion de la structure tétragonale. Ceci est expliqué par diminution du rapport  $c_T/a_T$  lorsque la concentration de  $Zr^{4+}$  augmente. Plus la concentration de  $Zr^{4+}$  augmente, le paramètre  $a_R$  diminue. Une stabilité dans les paramètres de structure est observée pour des compositions près de la FMP.

Pour la série III les paramètres de maille de la structure sont très sensibles à la variation de la composition. Une diminution de  $c_T$  et augmentation de  $a_T$  est observée avec l'augmentation de la concentration de  $Zr^{4+}$ .

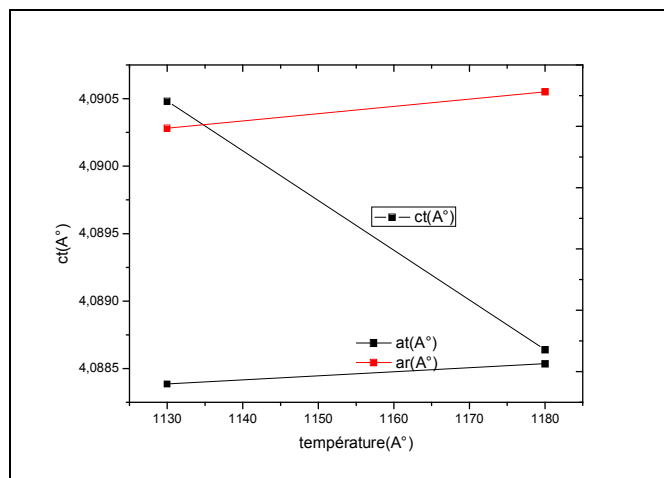
L'influence du taux de substitution sur les paramètres de la structure peut être expliquée selon Goldschmidt par la différence entre les rayons ioniques du Zr et Ti (0.68 et 0.79 Å).

◆ **Évolution des paramètres de maille des PMS-PNS-PZT en fonction de température de frittage :**

Compte tenu de l'intérêt que nous portons aux changements de paramètres de mailles en fonction de température de frittage des échantillons : 47.1/47.9/5 et 46.0/44.0/10 près de la FMP (**figures III.9 et III. 10**). A partir des raies caractéristiques : (200)T, (002)T et (002)R, on a déterminé les paramètres de maille .



**Figure III.9 : l'évolution des paramètres de maille de l'échantillon (47.1/47.9/5) en fonction de température de frittage.**



**Figure III.10 : l'évolution des paramètres de maille l'échantillon (46.0/44.0/10) en fonction de température de frittage.**

L'augmentation de la température de frittage a engendré une augmentation des paramètres de maille.

### III.5. Conclusion

Cette partie de notre étude a permis dans un premier temps d'identifier la morphologie des céramiques dans le système quaternaire  $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{-}z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$  avec  $x+y+z=100\%$  ;  $41 \leq x \leq 51.1$  ;  $43.9 \leq y \leq 49$ ,  $z=5,10\%$ .

Les compositions de la solution solide PMS-PNS-PZT ont été préparées selon les méthodes conventionnelles de synthèse thermique des mélanges d'oxydes à différentes températures.

L'effet de la température de frittage sur la densité et la taille des grains des céramiques a été étudiée afin d'optimiser la température de frittage optimale ( $1180^\circ\text{C}$ ) qui correspond à la valeur maximale de la densité avec de meilleures propriétés structurales et physiques et on a constaté aussi que la taille moyenne des grains est de l'ordre de  $4.92\mu\text{m}$  à  $5.84\mu\text{m}$  à  $1160^\circ\text{C}$ .

Dans un second temps les structures cristallographiques des céramiques PMS-PNS-PZT ont été caractérisées par méthode DRX (analyse d'addition géométrique) afin de délimiter les compositions près de la FMP.

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 titane  $0.459 \leq y \leq 0.479$  pour la section II. En revanche, elle est décalée vers les régions riches en zirconium  $x \leq 0.46$  pour la section III.

### Références bibliographiques

- [1] 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 ceramics, in :Proceedings of the IEEE ultrasonic symposium,1986,pp.422-428.
- [2]A.Njamjarurojana,S.Ural,SH.Park,S.Ananta,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).
- [3] Gui,Z,L,Li,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.
- [4] Z .LGui, L.T.Li, H.Q.Lin, X.W.Zhang, Ferroelectrics 101(1990)93-99.
- [5] Y.Xu, Ferroelectric materials and their application, Elsevier science Publishers B .V.1991.
- [6] N.Vittayakorn, G .Rujianagul, X.Tan, M, T, Marquardt .D.P.Cann.J.Appl .Phys.96, 12 (2004)5103.
- [7] Haiyan Chen, XiahoGuo, Zhongyan Meng. Processing and properties of PMMN-PZT quaternary piezoelectric ceramics for ultrasonic motors, Materials chemistry and physics75(2002)202-206.
- [8] Zupei Yang, Xiaolian Chao, RuiZhang, Yun Fei Chang Yao qiang Chen, Fabrication and electrical characteristics of piezoelectric PMN-PZN-PZT ceramic transformer, Materials science and engineering B138(2007)277-283.
- [9] Zupei yang, Yunfei Chang, Ximei Zong, Jian Q Kun Zhu, Préparation and properties of PZT-PMN-PMS ceramics by molten salt synthesis, Materials letters59(2005)2790-2793.
- [10] Ke-pichen, Chao Lei, Xiawen Zhang, Jun Wang, Morphotropic phase boundary in  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3},\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  solid solution system,Materials science and engineering B99(2003)487-490.
- [11] Z.G.Zhu, B.S, Li, GR. Li, W.Z.Zhang, Q.R.Yin, Microstructure and piezoelectric properties of PMS-PZT ceramics, Materials science and engineering B117(2005)) 216-220.
- [12] K.Uchino, Solid state ionics 108(1998)43.
- [13] N.Vittayakorn, C.Punchmark, G.Rujianagul, X.Tan, D, P.Cann, Curr.Appl, Phys., 6(2006)3.
- [14] N.Vittayakorn, G, Rujiagul, X.Tan, H.He, M.A.Marquardt, D.P.Cann, J, electroceram, 16(2006)141-149.
- [15] N.Vittayakorn, G, Rujianal, Tunkasiri, X.Tan, D.P.Cann, Mat.sc.Eng.B108(2004)258.
- [16] Shasha Zhao.HaoWu.Qingchi Sun, Study on PSN-PZN-PZT quaternary piezoelectric ceramics near the morphotrpc phase boundary, Materials science and engineering B123(2005)203-210.
- [17] Hong-Laing Du, Shao-Bo Qu, Jun che, Zhi-YiLiu, Xiao-YongWei, Zhi-BinPei, The effect of composition on microstructure and properties of PNW-PMS-PZT ceramics for high-power piezoelectric transformer, Materials science and engineering A393(2005)36-40.

- [18] Cheng-Sheng Yu, Hreey-LinHsieh, Piezoelectric properties of Pb (Ni<sub>1/3</sub>,Sb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub> ceramics modified with MnO<sub>2</sub> additive, Journal of the European ceramic society 25(2005)2425-2427.
- [19] Z.P.Yang, X, M, Zong, L, Hui, Y, F, Chang, Mater .Lett.59(2005)3476-.3480 .
- [20] Zupei Zarg, Hui Li, Ximei Zong, Yunfei Chang, Structure and electrical properties of PZT-PMS-PZN piezoelectric ceramics, Journal of the European ceramics society 26(2006)3197-3202.
- [21] Jiwan Long, Haiyan Chen, Zhongyan, Meng, Effects of compositions and Nb-doping on microstructure and piezoelectric properties of PMS-PZ-PT system, Materials science and engineering B99(2003)445-448.
- [22] S.Zahi, R, Bouaziz, N, Abdessalem, A.Boutarfaia, Ceram Int, 29(2003)35-39.
- [23] A.Boutarfaia ; thèse de magistère(Constantine).
- [24] H.Y. Chen, J.W. Long, Z.Y. Meng, Mater. Sci. Eng. B 99 (2003)433–436.



# **Chapitre IV :**

## **Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques des deux systèmes : PNS-PZT, PNS-PMS-PZT**

Chapitre IV :

Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques des deux systèmes : PNS-PZT, PNS-PMS-PZT

### **IV.1.Introduction**

Les propriétés physiques remarquables du système ferroélectrique PZT ont été prononcées pour des compositions près de la FMP. En particulier, son caractère piézoélectrique élevé a rendu le PZT un des matériaux le plus largement répandus pour des applications électromécaniques [1-7]. Ces propriétés présentent des dépendances très fortes avec le champ électrique. Elles sont aussi étroitement dépendantes de la température et de la ferroélectricité qui est en général définie sur un certain intervalle de température.

Un changement quelconque par le dopage d'oxydes métalliques ou par substitution des éléments, déplace la frontière morphotropique. Donc cette dernière est sensible aux additifs. L'influence des impuretés sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques ont été étudié par plusieurs auteurs pour améliorer les propriétés des matériaux (en vue de leur adaptation à des applications bien spécifiques).

Les dopants accepteurs ou donneurs sont responsables de la diminution et/ou l'augmentation de certaines propriétés physiques dans la céramique (**tab I.** cité en chapitre I).

Notre choix s'est porté sur le mélange d'oxydes : accepteurs ( $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$ ) et un donneur  $\text{Sb}^{5+}$  qui va se substituer dans les sites  $\beta$ . Le composé PZT dopé d'un mélange d'oxydes ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) a été étudié structuralement dans le chapitre III. Il nous a semblé intéressant de compléter cette étude par une caractérisation physique. Il est donc intéressant de voir la réponse diélectrique et piézoélectrique sous l'influence de certains paramètres comme le taux de composition, le taux de dopage, la température et la fréquence. Nous présenterons également les résultats relatifs à cette étude en se basant sur les résultats d'analyse structurale des rayons X.

## IV.2.Synthèse

La présente étude a porté sur les mêmes compositions de formule  $x\text{PbZrO}_3-y\text{PbTiO}_3-z\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}$ - $z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$  avec  $x+y+z=100\%$  ;  $41 \leq x \leq 51.1$  ;  $43.9 \leq y \leq 49$ ,  $z= 5,10\%$  pour les série II et III et pour la série I de formule  $x\text{PbZrO}_3-y\text{PbTiO}_3-z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})$ , avec  $x= 0.501-0.481$ ;  $y= 0.449-0.469$ ;  $z=0.05$  et  $x=0.44-0.43$  ;  $y=0.46-0.47$  ;  $z=0.1$  , (ces compositions ont été choisies sur la base des résultats obtenus dans le chapitre III) afin de déterminer certaines propriétés diélectriques et piézoélectriques.

Ces compositions ont toujours été synthétisées par réaction chimique à l'état solide suivant le même protocole et les conditions de synthèse décrit en chapitre II. Les échantillons sous forme des pastilles frittés à  $1180^\circ\text{C}$ , sont revêtus sous air sur les deux faces d'une fine couche de patte d'argent.

Chapitre IV :

Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques des deux systèmes : PNS-PZT, PNS-PMS-PZT

## IV.3. Résultats et discussion

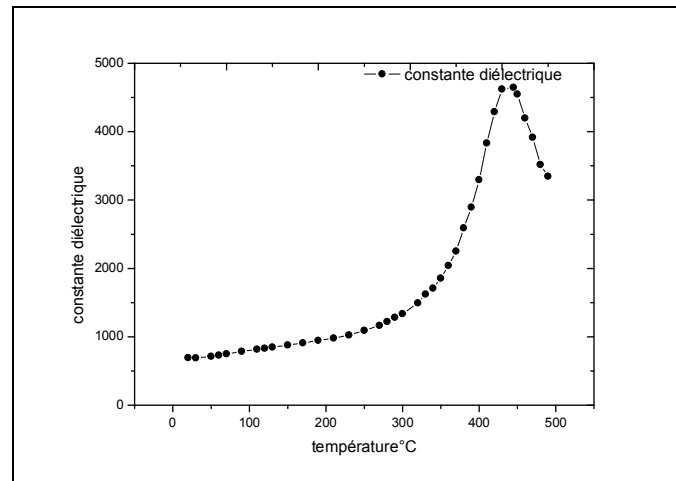
### IV.3.1.étude des caractéristiques diélectriques

Les mesures diélectriques ont été réalisées sur des pastilles non polarisées et autres polarisées à l'aide d'un RLC mètre LTD 800 S avec une fréquence de 1 KHz et d'un four permettant de travailler sous air de l'ambiante à 500°C et lié à un thermocouple numérique.

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

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

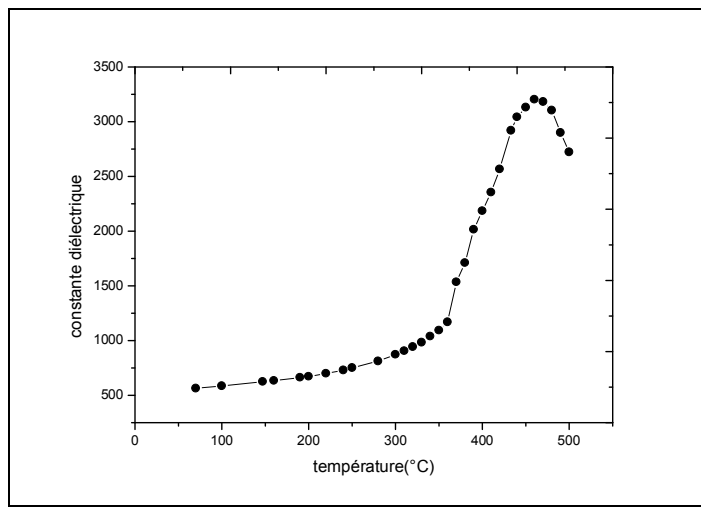
Les variations de la permittivité diélectrique (constante diélectrique) en fonction de température pour les échantillons de la série II près de la FMP sont données par les **figures IV.1(a), (b), (c)**.



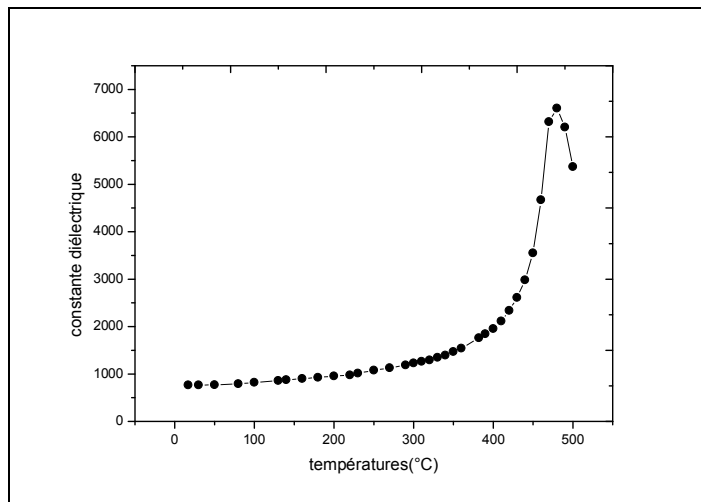
**Figure IV.1.a : évolution de la constante diélectrique en fonction de température pour l'échantillon non polarisé 49.1/45.9/5 de la série II près à la FMP.**

Chapitre IV :

Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques des deux systèmes : PNS-PZT, PNS-PMS-PZT



**Figure IV.1 .b : évolution de la constante diélectrique en fonction de température pour l'échantillon non polarisé 48.1/46.9/5 de la série II près à la FMP.**

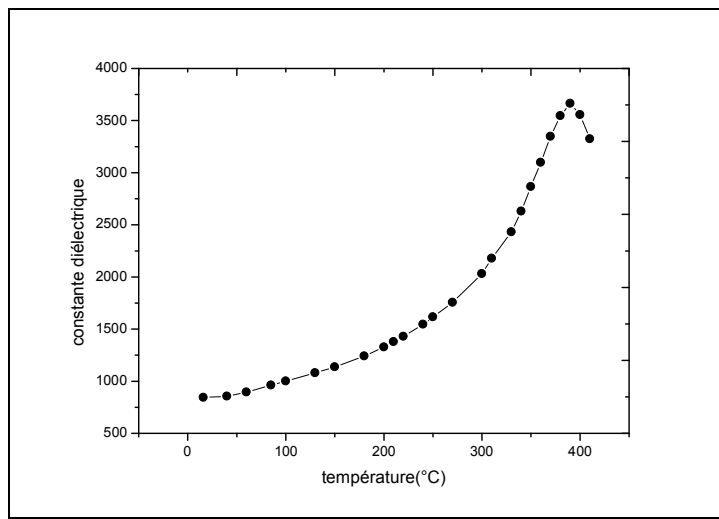


**Figure IV.1 .c : évolution de la constante diélectrique en fonction de température pour l'échantillon non polarisé 47.1/47.9/5 de la série II près de la FMP.**

La variation de la permittivité diélectrique en fonction de température pour l'échantillon de la série III près de la FMP est donnée par la **figure IV.2**.

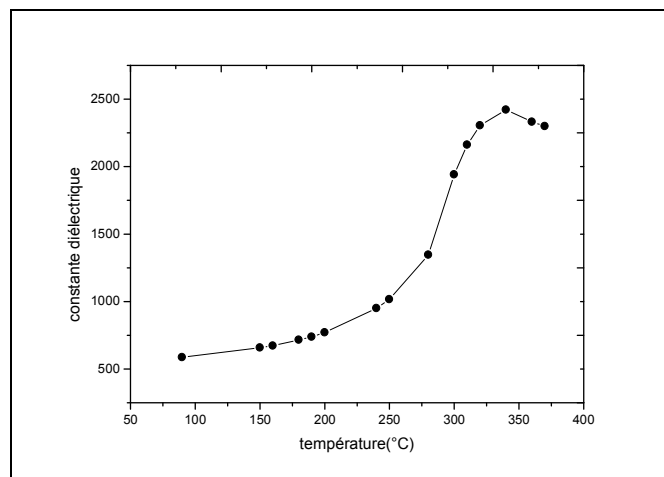
Chapitre IV :

Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques des deux systèmes : PNS-PZT, PNS-PMS-PZT

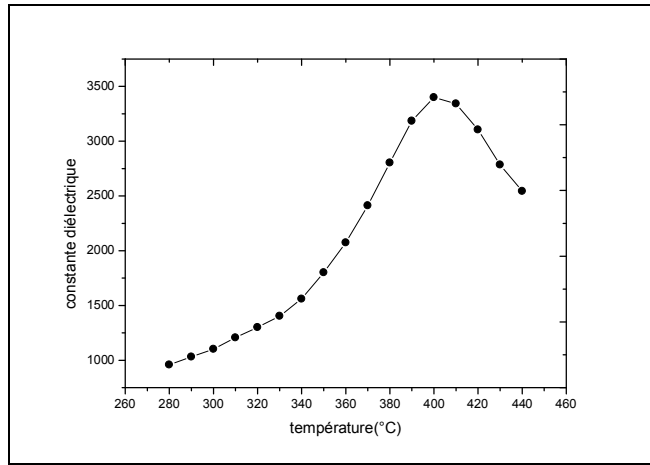


**Figure IV.2 : évolution de la constante diélectrique en fonction de température pour l'échantillon 46/44/10 non polarisé près de la FMP.**

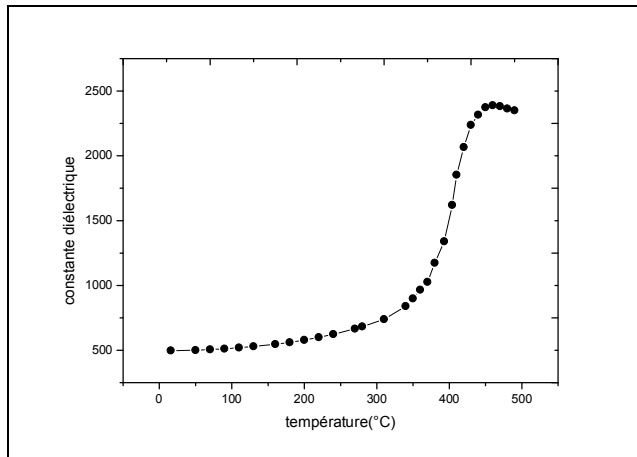
Les variations de la permittivité diélectrique en fonction de température pour les échantillons de la série I près de la FMP sont données par les **figures IV.3(a), (b), (c), IV.4.(a), (b).**



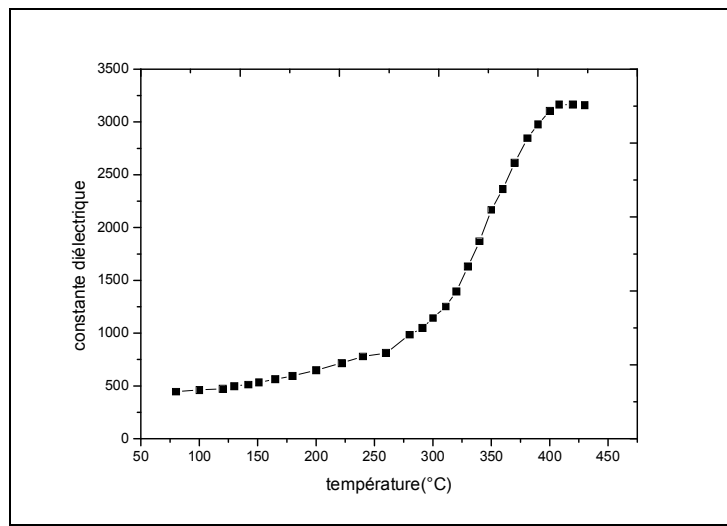
**Figure IV.3.a : évolution de la constante diélectrique en fonction de température pour l'échantillon 50.1/44.9/5 polarisé de la série I près de la FMP.**



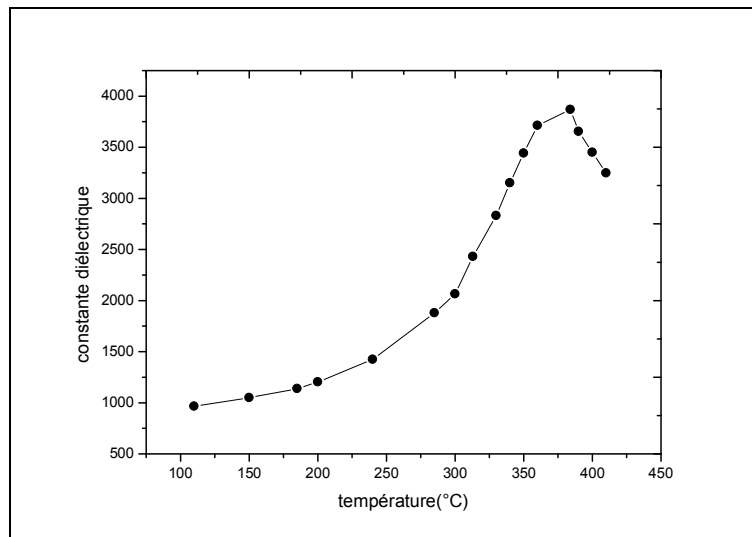
**Figure IV.3.b : évolution de la constante diélectrique en fonction de température pour l'échantillon polarisé 49.1/45.9/5 de la série I près de la FMP.**



**Figure IV.3.c : évolution de la constante diélectrique en fonction de température pour l'échantillon 48.1/46.9/5 polarisé de la série I près de la FMP.**



**Figure IV.4.a : évolution de la constante diélectrique en fonction de température pour l'échantillon 44.0/46.0/10 polarisé de la série I près de la FMP.**

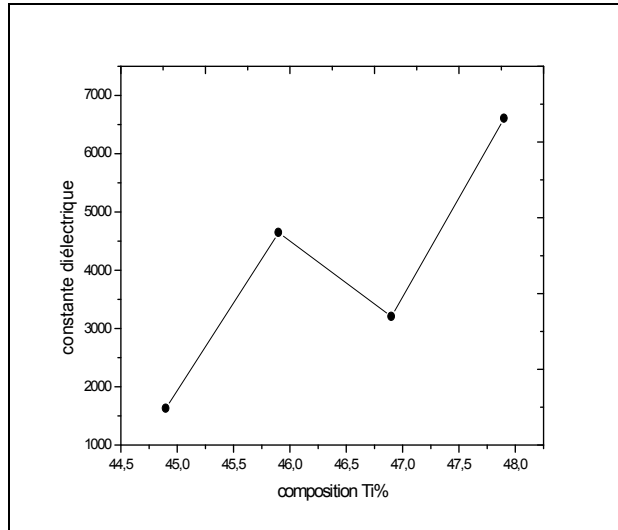


**Figure IV.4.b : évolution de la constante diélectrique en fonction de température pour l'échantillon 43.0/47.0/10 polarisé de la série I près de la FMP.**

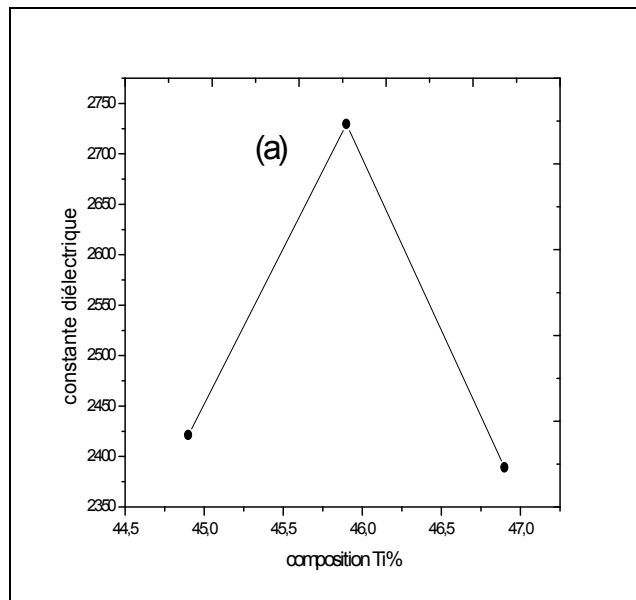
Toutes les courbes  $\epsilon_r=f(T)$  présentent la même allure, donc augmentation avec la température dans le domaine de la ferroélectricité. Elles passent par un maximum à la température de curie (transition ferroélectrique-paraélectrique), puis elles diminuent. Au de-là de cette température les céramiques perdent tous leurs caractères ferroélectriques.

**Evolution de  $\epsilon_r$  en fonction de la composition**

Les trois courbes à 1KHz concernant l'évolution de la constante diélectrique en fonction de composition  $\text{PbTiO}_3$  pour les deux séries II et I d'échantillons, frittées à  $1180^\circ\text{C}$ , sont présentées sur les figures VI.4, VI.5(a), (b).

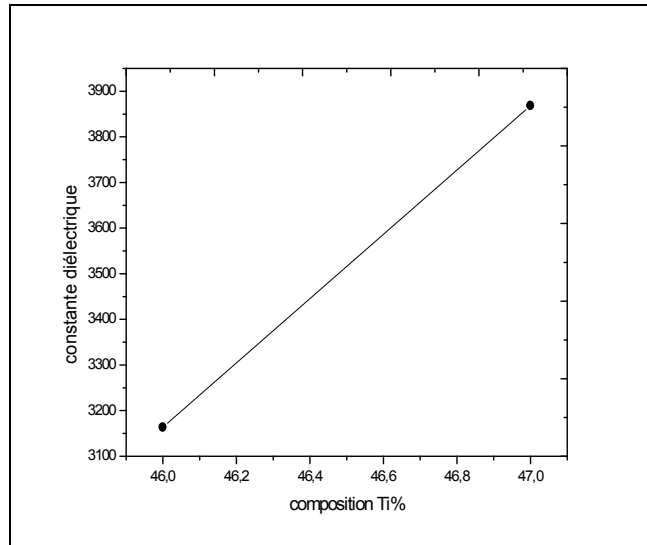


**IV. 4: évolution de la constante diélectrique en fonction de la composition Ti% de la série II dopée de 5%.**



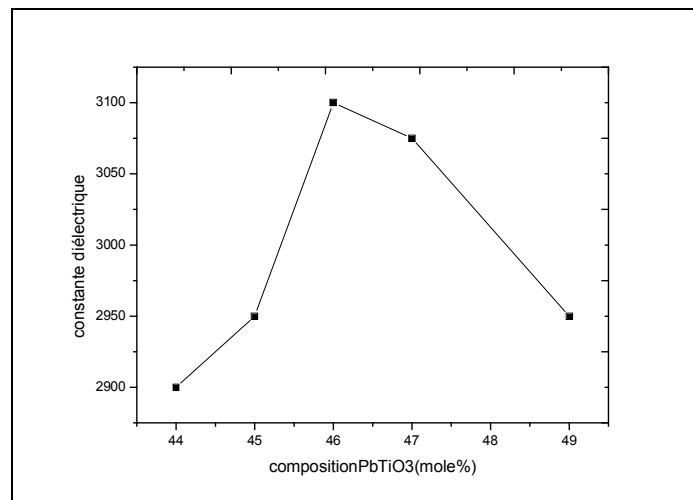
**IV. 5.a: évolution de la constante diélectrique en fonction de la composition Ti% pour la série I polarisé et dopée de 5%**





**IV. 5.b: évolution de la constante diélectrique en fonction de la composition Ti% pour la série I polarisé et dopée de 10% près de la FMP.**

Les résultats concernant la série I pour les échantillons dopés de 10% et non polarisés sont résumés dans l'article [8], et sont illustrées dans la **figure IV.6.**



**IV. 6: évolution de la constante diélectrique en fonction de la composition Ti% pour la série I non polarisé et dopée de 10% près de la FMP.**

Pour la série II : l'échantillon **non polarisé** et dopé **47.1/47.9/5** près de la FMP, présente une valeur maximum de la constante diélectrique égale à **6604.14**.

Pour la série III : l'échantillon **non polarisé** **46/44/10** près de la FMP, présente une valeur maximum de la constante diélectrique égale à **3663.0**.

Pour la série I : l'échantillon polarisé **49.1/45.9/5** près de la FMP, présente une valeur maximum de la constante diélectrique égale à **3400.037**.

La constant diélectrique du même échantillon **non polarisé 49.1/45.9/5** près de la FMP, présente une valeur égale à **2729.496**(thèse de magister [9]).

Le constant diélectrique de l'échantillon **44.0/46.0/10 polarisé** près de la FMP, présente une valeur maximum égale à **3100**.

$\epsilon_p / \epsilon_{np} > 1$ , la variation de la constante diélectrique tout le long de la polarisation, est expliquée par l'alignement des domaines [10].

Après la polarisation, une réorientation est produite tout le long de direction de polarisation, et l'effet de 180° domaine est éliminé ce qui augmente l'anisotropie, et donc l'augmentation de constante diélectrique.

En phase tétragonale, l'enlèvement de 180° domaine produit la domination de l'anisotropie après la polarisation, ce qui augmente le constant diélectrique [11].

On remarque que la constante diélectrique n'est pas très grande pour la série I (système ternaire PNS-PZT) et cela a été expliqué par une large portion de PbO et Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui forme une phase liquide à température (1100°C), les ions Pb<sup>2+</sup> et Sb<sup>5+</sup> restent dans les limites des grains comme phase secondaire. Mais au de la de cette température et jusqu'à 1240°C, les ions Pb<sup>2+</sup> et Sb<sup>5+</sup> entrent la maille cristalline comme une seule phase avec disparition de la phase secondaire à haute température [12], ce phénomène peut être expliqué par la fluctuation de la composition chimique entre haute et basse température de frittage.

En système ternaire PMS-PZT, Mn<sup>2+</sup> et Sb<sup>5+</sup> occupent le site  $\beta$  à température (1100°C), et comme les rayons sont similaire (0.080 nm) comme Zr<sup>4+</sup>, (0.079nm) et Ti<sup>4+</sup> (0.068nm). donc Mn<sup>2+</sup> joue le rôle d'un dopant accepteur qui résulte le caractère dur. À haute température jusqu'à 1240°C, les ions Pb<sup>2+</sup> et Sb<sup>5+</sup> entrent la maille cristalline pour former une structure pérovskite de type Pb(Mn<sub>1/3</sub>,Sb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>, et cela réduit les lacunes d'oxygène, et par la suite diminue le degré de caractère dur du matériau.

Donc la combinaison de deux systèmes **PMS-PNS-PZT** donne une amélioration de la constante diélectrique de 2729.496 jusqu'à **6604.14**.

#### **L'influence du taux de dopage sur la permittivité diélectrique $\epsilon_r$**

Pour la série II (système quaternaire PMS-PNS-PZT) : l'introduction de **5%** d'un mélange de (Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Sb<sup>5+</sup>) augmente la valeur de la constante diélectrique, jusqu'à **6604.14** à la température de curie **480°C**. En revanche, l'introduction de **10%** du même mélange fait abaisser la valeur de la constante diélectrique **3663.0** à la température de curie **390**.

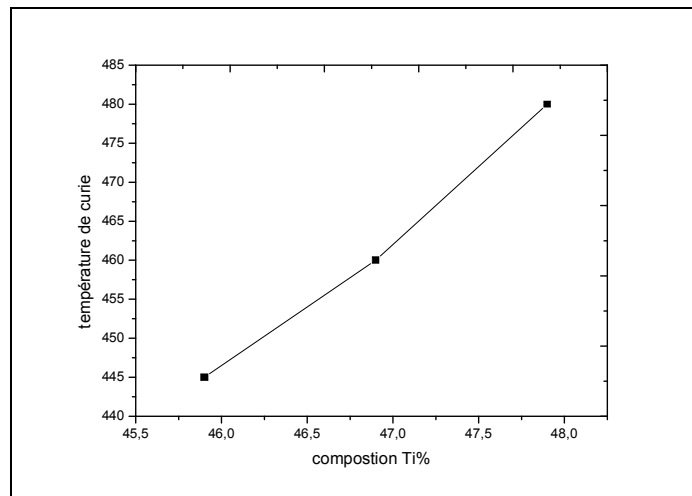
Pour la série I (système ternaire PNS-PZT) : l'introduction de **5%** d'un mélange (Ni<sup>2+</sup>, Sb<sup>5+</sup>) fait baissé la valeur de la constante diélectrique jusqu'à **2729.496** à la

température de curie à **278°C** par le fait du dopant accepteur  $\text{Ni}^{2+}$ . L'introduction de **10%** de même mélange fait augmenté la valeur du constante diélectrique jusqu'à **3100** à la température de curie **270°C**.

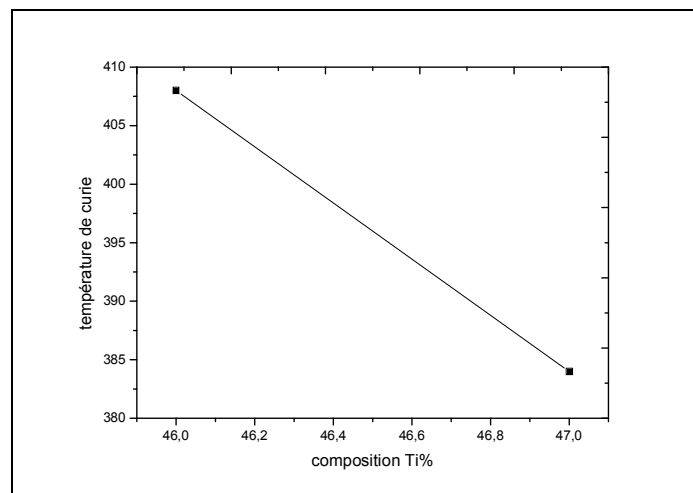
Notons, que l'échantillon **47.1/47.9/5** du système quaternaire **PMS-PNS-PZT** présente la meilleure valeur de la constante diélectrique, ainsi pour le système ternaire **PNS-PZT** avec l'échantillon **44/46/10**.

#### **✚ L'évolution de température de curie en fonction de composition et taux de dopage :**

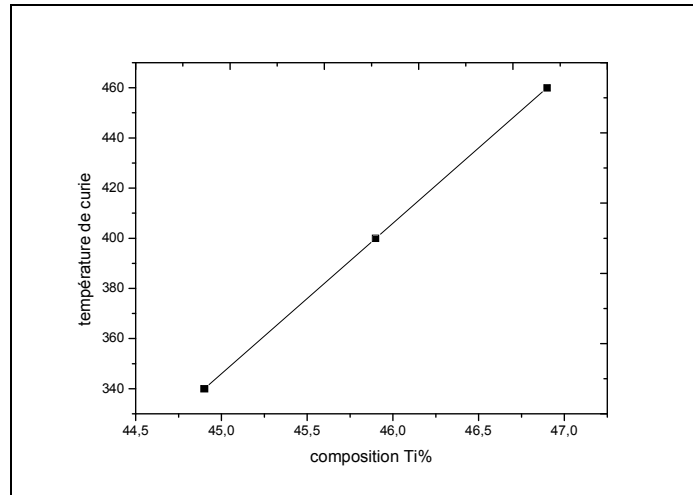
L'évolution de la température de curie en fonction de température est illustrée par les figures **IV.7**, **IV.8 (a)**, **(b)**.



#### **IV. 7.l'évolution de la température de curie en fonction de composition $\text{PbTiO}_3\%$ pour la série II.**

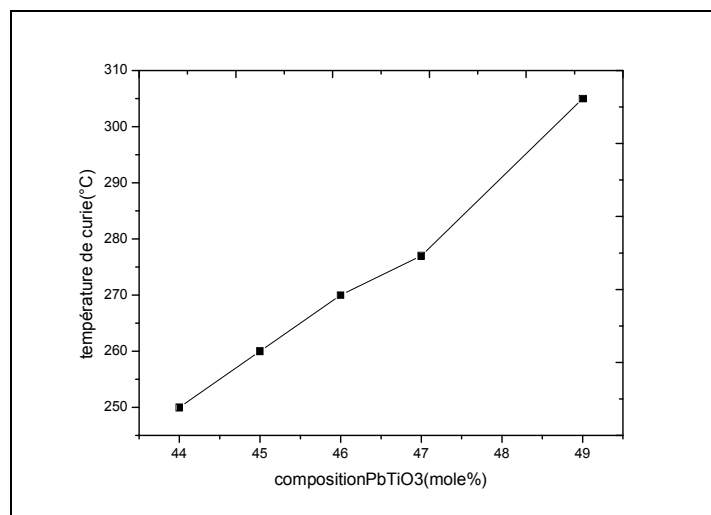


#### **IV. 8.b. Evolution de température de curie en fonction de la composition $\text{PbTiO}_3\%$ pour la série I polarisé et dopée de 10%prés de la FMP.**



**IV. 8.a. Evolution de température de curie en fonction de la composition  $PbTiO_3\%$  pour la série I polarisé et dopée de 5% près de la FMP.**

Les résultats concernant la série I pour les échantillons dopés de 10% et non polarisés sont résumés dans l'article [8], et sont illustrées dans la **figure IV.9**.



**IV.9. Evolution de température de curie en fonction de la composition  $PbTiO_3\%$  pour la série I non polarisé et dopée de 10% près de la FMP.**

La remarque la plus frappante que les températures de curies des échantillons PMS-PNS-PZT sont très grandes par rapport à les échantillons PNS-PZT, et l'effet du dopage sur la température de curie est inversé lorsque la teneur passe de 5% à 10%.

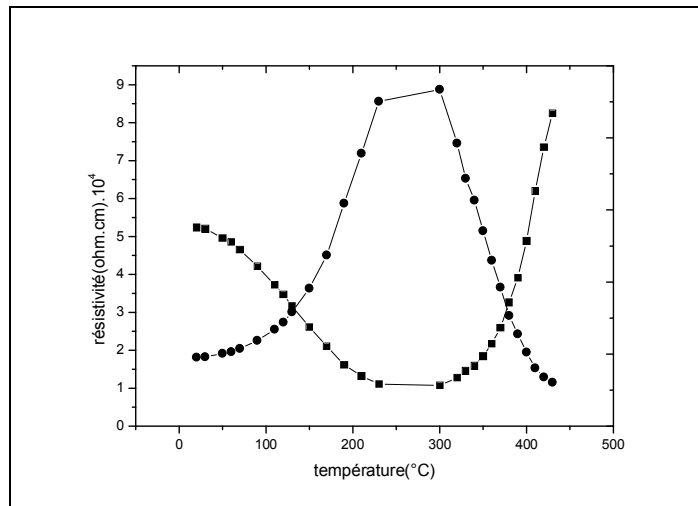
La transition de phase des PNS-PZT est certainement à la fois de type ordre-désordre et de type displacif. Le caractère displacif diminue dans PMS-PNS-PZT, mais augmente le désordre, d'où l'augmentation de température de curie, ce qui traduit encore l'extrême dureté du matériau.

### IV.3.1.2. la résistivité( $\rho$ ) et la conductibilité électrique ( $\gamma$ )

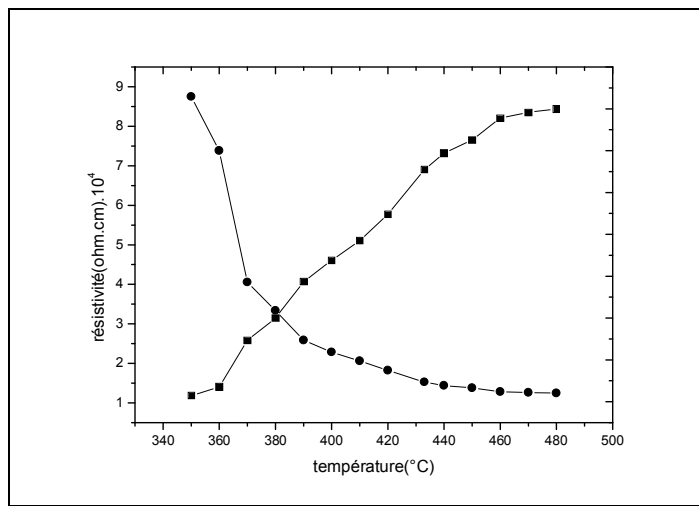
Nous avons mesuré la résistivité-ou conductivité sur même pastilles non polarisés à l'aide d'un même RLC mètre LTD 800 S avec une fréquence de 1 KHz.

Il est admis qu'il existe trois espèces mobiles qui participent à la conduction dans les oxydes pérovskites ferroélectriques : les électrons, les trous et les lacunes d'oxygène de loin l'espèce ionique la plus mobile [13,14]. La concentration de ces porteurs de charge dans la PZT dépend des dopants. Schématiquement et analogie avec les cristaux semi-conducteurs, les dopants accepteurs augmentent la concentration de trous et donc favorisent la conductivité de type p. les dopants donneurs augmentent la concentration d'électrons et donc favorisent la conductivité de type n.

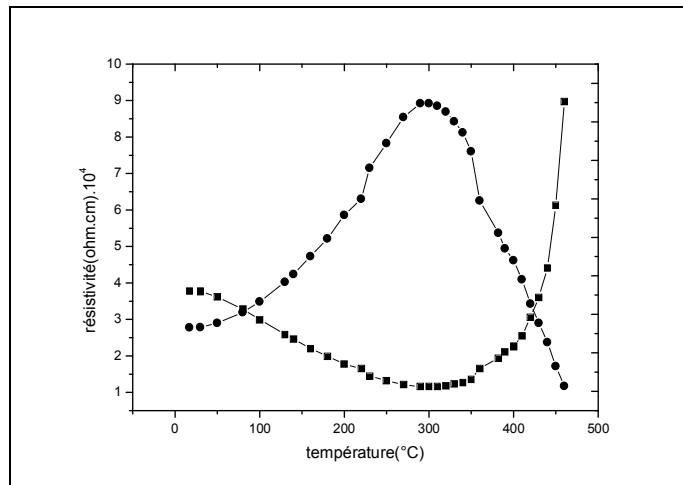
Les courbes de  $\rho=f(T)$  et  $\gamma=f(t)$  relatives aux échantillons de la série II (PMS-PNS-PZT) choisies près de la FMP et frittés à 1180°C sont présentées sur les figures IV.10. (a), (b), (c), IV.11.



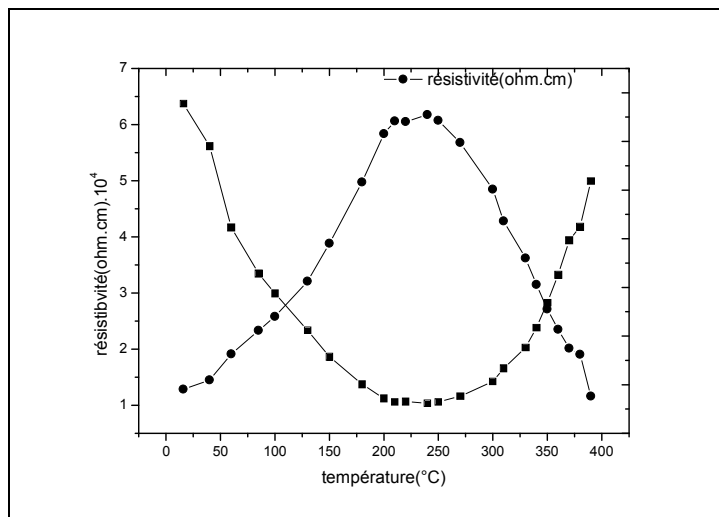
IV.10.a. Évolution de la résistivité-conductibilité en fonction de la température pour échantillons 49.1/45.9/5 de la série II.



**IV.10.b. Évolution de la résistivité-conductibilité en fonction de la température pour échantillons 48.1/46.9/5 de la série II.**

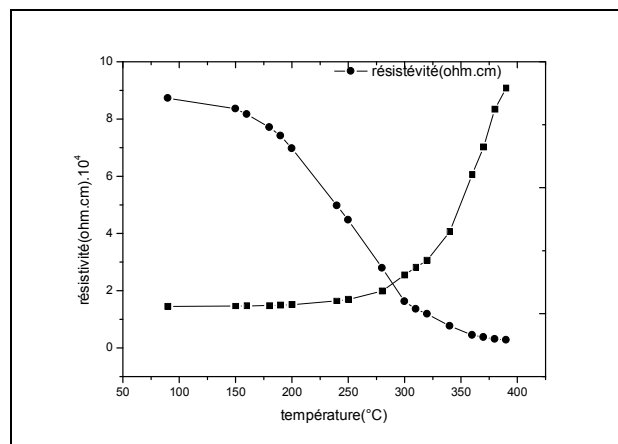


**IV.10.c. Évolution de la résistivité-conductibilité en fonction de la température pour échantillons 48.1/46.9/5 de la série II.**

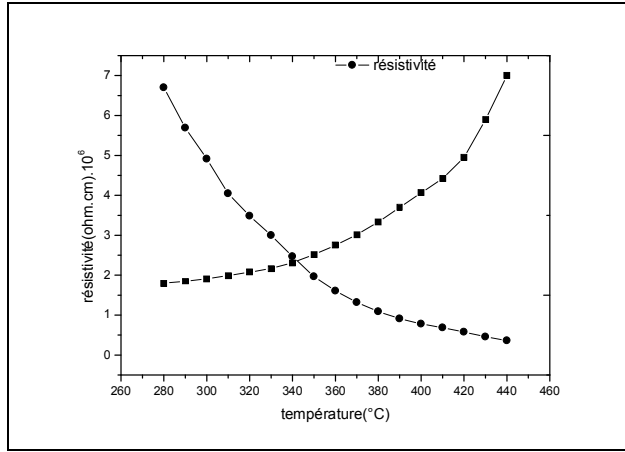


**IV.11. Évolution de la résistivité-conductibilité en fonction de la température pour échantillons 46/44/10 de la série II.**

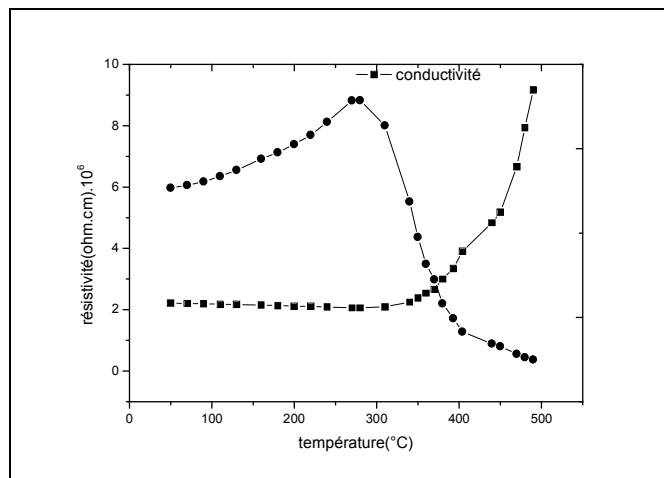
Les courbes de  $\rho=f(T)$  et  $\gamma=f(t)$  relatives aux échantillons de la série I (PNS-PZT) choisies près de la FMP et frittés à 1180°C sont présentées sur les **figures IV.12. (a), (b), (c), et IV.13(a), (b).**



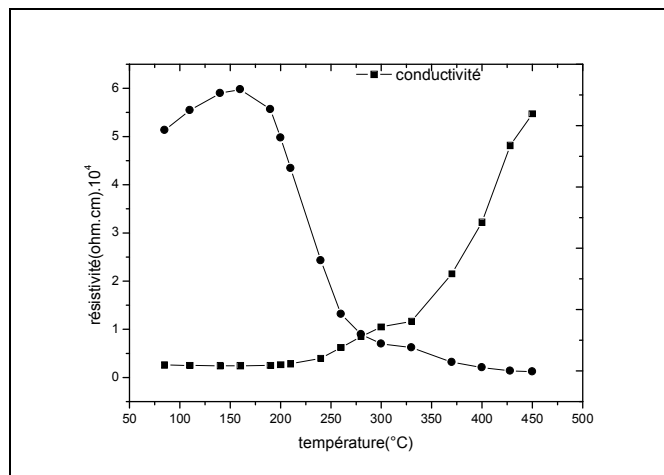
**IV.12.a. Évolution de la résistivité-conductibilité en fonction de la température pour échantillons 50.1/44.9/5 de la série I.**



**IV.12.b. Évolution de la résistivité-conductibilité en fonction de la température pour échantillons 49.1/45.9/5 de la série I.**

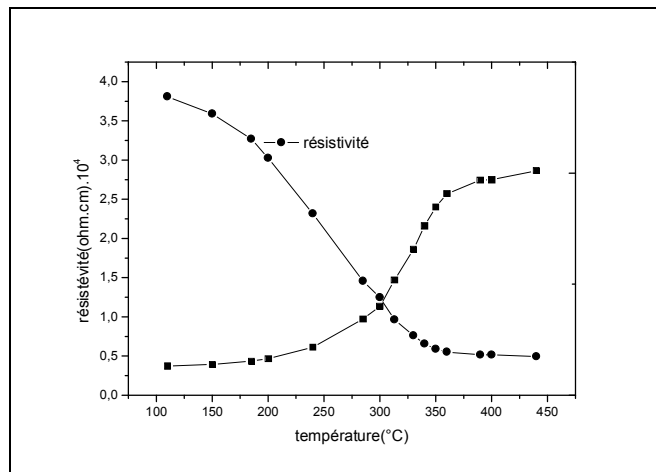


**IV.12.c. Évolution de la résistivité-conductibilité en fonction de la température pour échantillons 48.1/46.9/5 de la série I.**



**IV.13.a. Évolution de la résistivité-conductibilité en fonction de la température pour échantillons 44/46 /10 de la série I.**





#### IV.13.b. Évolution de la résistivité-conductivité en fonction de la température pour échantillons 43.0/47.0/10 de la série I.

La résistivité des PMS-PNS-PZT et PNS-PZT décroît avec la croissance de la température. Ceci est dû à l'énergie thermique qui entraîne la mobilité des ions, alors quelques liaisons sont rompues à haute température et par conséquent la résistance du matériau est affaiblie.

En effet, l'augmentation du taux des dopants entraîne une diminution de la résistivité du matériau et par conséquent augmentation de sa conductivité. Ceci est dû à la non stœchiométrie du matériau après dopage qui engendre l'apparition des sites vacants (en Pb ou en O). Ces sites vacants augmentent le nombre de charge dans le matériau ce qui décroît la résistivité du matériau.

Notons que la résistivité de l'échantillon atteint une valeur maximale de  $8.92 \cdot 10^4 (\Omega \cdot \text{Cm})$  à  $290^\circ\text{C}$ . L'échantillon 48.1/46.9/5 du système ternaire PNS-PZT présente la valeur maximale de la résistivité de  $8.83 \cdot 10^4 (\Omega \cdot \text{Cm})$  à  $280^\circ\text{C}$ . Il faut noter aussi que la résistivité est abaissée quand le taux de dopage augmente de 5% à 10%.

On remarque que les valeurs de la résistivité sont faibles, et même à hautes températures, qui explique le caractère dur des PZT lacunaire en oxygène. En revanche, la conductivité varie en sens inverse de la résistivité, donc ces matériaux présentent fortes conductivité électrique.

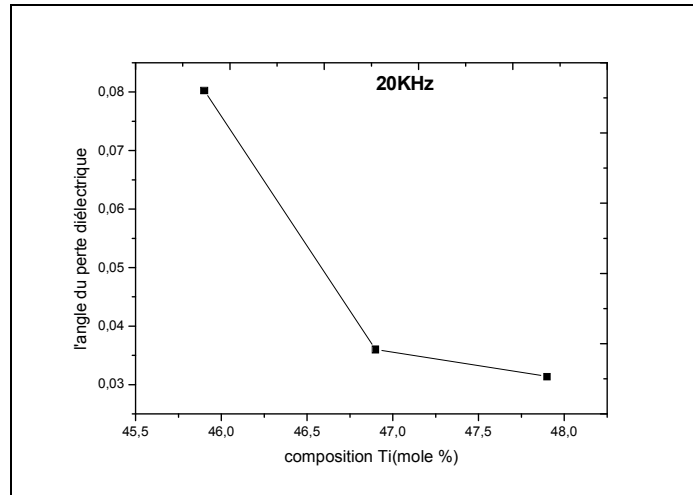
#### IV.3.1.3. L'angle des pertes diélectriques ( $\text{tg}\delta$ )

On utilise un montage constitué d'un oscilloscope pour mesurer le déphasage entre le courant et la tension qui traversent l'échantillon.

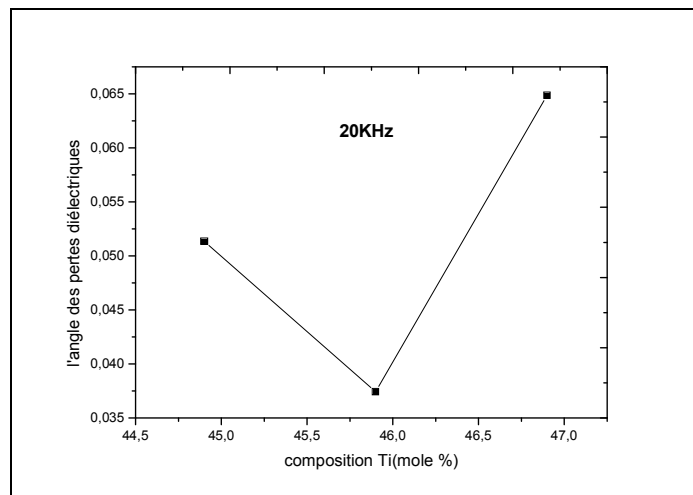
Ce facteur qui varie selon la température et la fréquence. Il joue un rôle important, car il caractérise la perte d'énergie.

## Evolution de $\text{tg}\delta$ en fonction de la composition

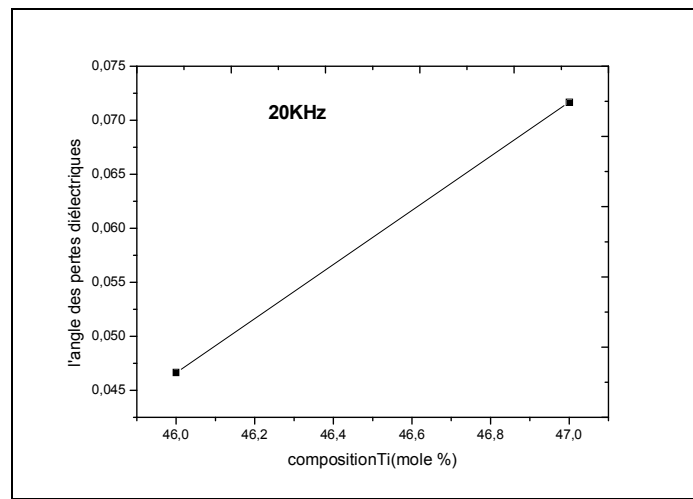
Les figures les **figures IV.14**, et **IV.15 (a), (b)** représentent l'évolution des pertes diélectriques en fonction du taux de Ti pour les échantillons près de la FMP à température ambiante.



**Figure IV.14 : évolution de l'angle de pertes diélectriques en fonction de la composition pour la série II dopée de 5% près de la FMP.**



**Figure IV.15.a : évolution de l'angle de pertes diélectriques en fonction de la composition pour la série I dopée de 5% près de la FMP.**



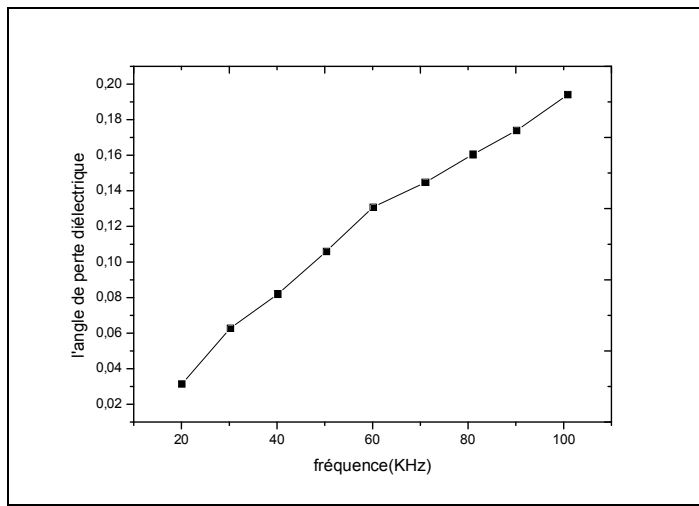
**Figure IV.15.b : évolution de l'angle de pertes diélectriques en fonction de la composition pour la série I dopé de 10% près de la FMP.**

Les pertes diélectriques peuvent atteindre une valeur minimale, au voisinage de la FMP. Pour l'échantillon **47.1/47.9/5** de la série II (**PMS-PNS-PZT**), l'angle des pertes diélectriques **tgδ** atteint la valeur minimale **0.0314**, et l'échantillon **49.1/45.9/5** de la série I (**PNS-PZT**) présente la valeur minimale **0.037436**, mais avec l'augmentation du taux de dopage de **5% à 10%**, la valeur de l'angle de perte augmente à **0.046** pour l'échantillon **44/46/10**.

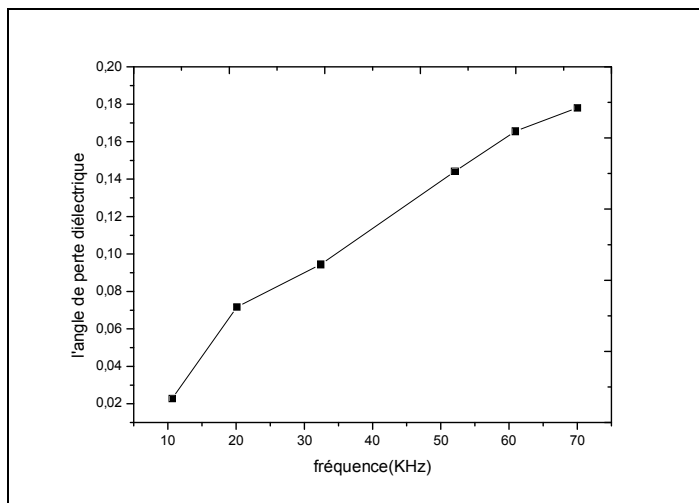
L'angle des pertes **tgδ** (facteur de dissipation) diminue proportionnellement avec les sites vacants de l'oxygène sous l'effet du dopant accepteur qui piègent les murs de domaines et réduit les pertes d'énergie produite par les mouvements des murs de domaines, cela augmente le champ interne, et donc stabilise la configuration de domaines [15].

#### **✚ Evolution de tgδ en fonction de la fréquence**

Les courbes représentant les résultats de la mesure de l'angle des pertes relative à l'échantillon **47.1/47.9/5** fritté à 1180°C de la série II (**PMS-PNS-PZT**), et l'échantillon **43/47/10** de la série I (**PNS-PZT**), sont représentés sur les figures **IV.16, IV.17**.



**Figure IV.16 : évolution de l'angle de pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour l'échantillon 47.1/47.9/5.**



**Figure IV.17: évolution de l'angle de pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour l'échantillon 43/47/10.**

D'après ces résultats, on peut conclure qu'aux basses fréquences (**fréquences < 10 KHz**) les pertes diélectriques deviennent presque négligeables. Ce résultat confirme l'utilisation du matériau (**PMS-PNS-PZT**) et (**PNS-PZT**) à basses fréquences.

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

La mesure de la rigidité électrique a été faite pour tous nos échantillons, d'environ 11mm de diamètre et 1mm d'épaisseur, en leur appliquant une haute tension qui augmente progressivement (de 0 à 6 KV) jusqu'au claquage.

Chapitre IV :

Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques des deux systèmes : PNS-PZT, PNS-PMS-PZT

La rigidité électrique de l'ensemble d'échantillons de la série I (**PNS-PZT**) dopé de **5%** est frittée à 1180°C varie entre **4.61KV/mm** et **5.5KV/mm**, mais pour les échantillons

dopé de 10% varie entre 2.95KV/mm et 3.138KV/mm. Pour la série II (PMS-PNS-PZT) dopé de 5% varie entre 2.5KV/mm et 3KV/mm.

Notons que, la composition 49.1/45.9/5 de la série I (PNS-PZT), de telle valeur de la rigidité électrique (5.5KV/mm) permette de l'utiliser dans les condensateurs.

### IV.3.2.étude des caractéristiques piézoélectriques

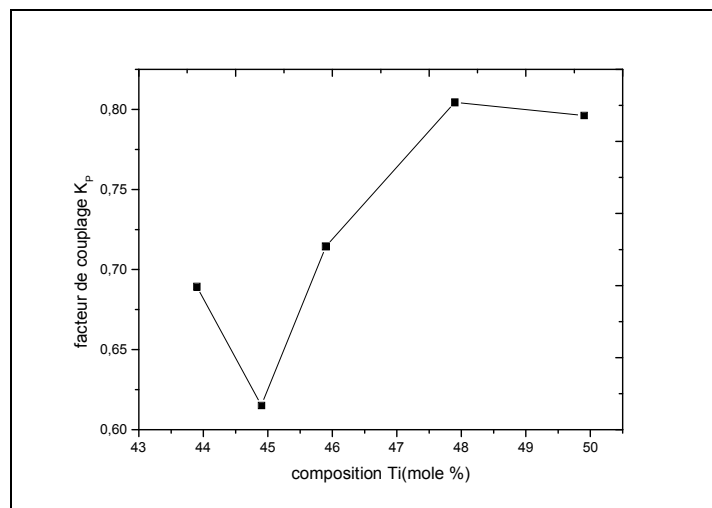
La caractérisation des différents facteurs piézoélectriques n'est réalisée qu'après polarisation des échantillons (augmentation de l'anisotropie dans le matériau).

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

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

Ce facteur qui traduit l'aptitude d'une céramique piézoélectrique à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique est le facteur piézoélectrique le plus important. Sa variation est très sensible à la variation de la composition (changement de phase T, R et T+R)

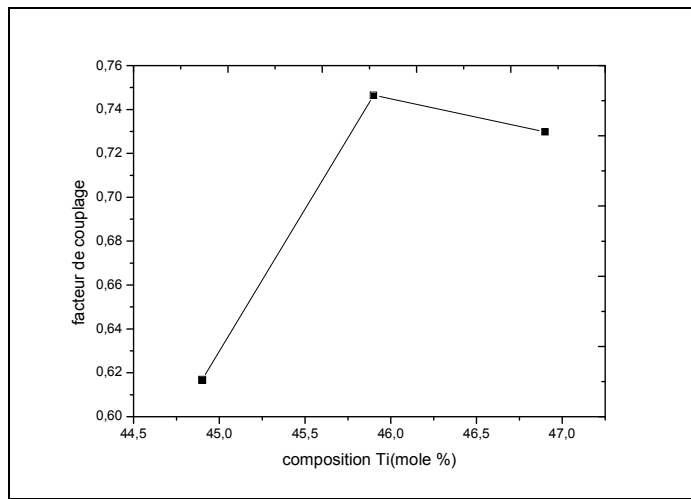
Les courbes de  $K_p=f(\text{composition de Ti}\%)$  relatives aux échantillons de la série II(PMS-PNS-PZT) et de la série I(PNS-PZT) frittés à 1180°C sont représentées sur les figures IV.18, IV.19(a),(b) respectivement.



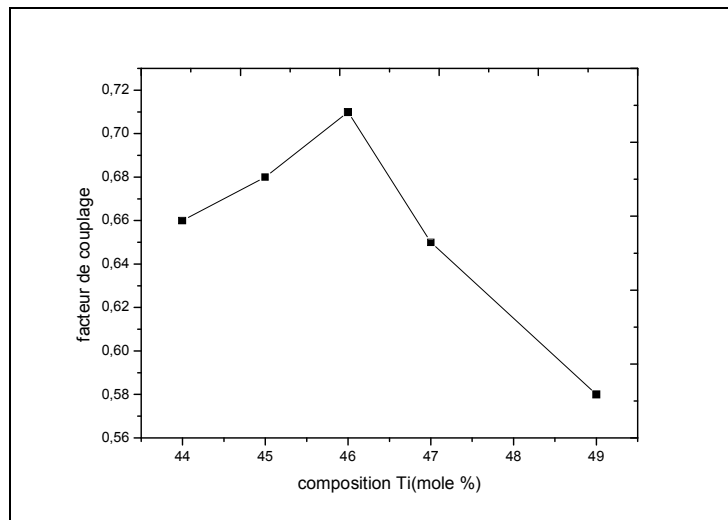
**Figure IV.18 : évolution du facteur de couplage  $K_p$  en fonction de la composition de la série II (PMS-PNS-PZT) dopée de 5%.**

Chapitre IV :

Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques des deux systèmes : PNS-PZT, PNS-PMS-PZT



**Figure IV.19.a : évolution du facteur de couplage  $K_p$  en fonction de la composition de la série I (PNS-PZT) dopée de 5%.**



**Figure IV.19.b : évolution du facteur de couplage  $K_p$  en fonction de la composition de la série I (PNS-PZT) dopée de 10%.**

On remarque que la réponse électromécanique est maximale pour des compositions près de la FMP. Les courbes sur les figures montrent que le facteur de couplage électromécanique  $K_p$  atteint un maximum pour les deux compositions **47.1/47.9/5** de la série II (PMS-PNS-PZT) et **49.1/45.9/5** de la série I (PNS-PZT).

Notons que l'augmentation du taux du dopage à 10% a fait baisser la valeur du  $K_p$ .

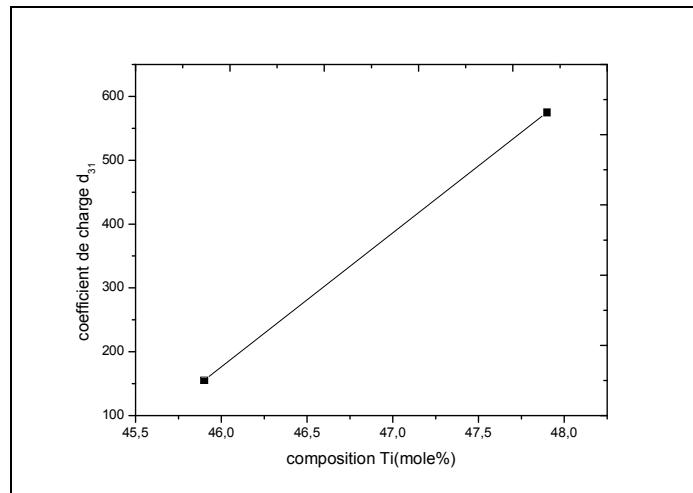
Chapitre IV :

Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques des deux systèmes : PNS-PZT, PNS-PMS-PZT

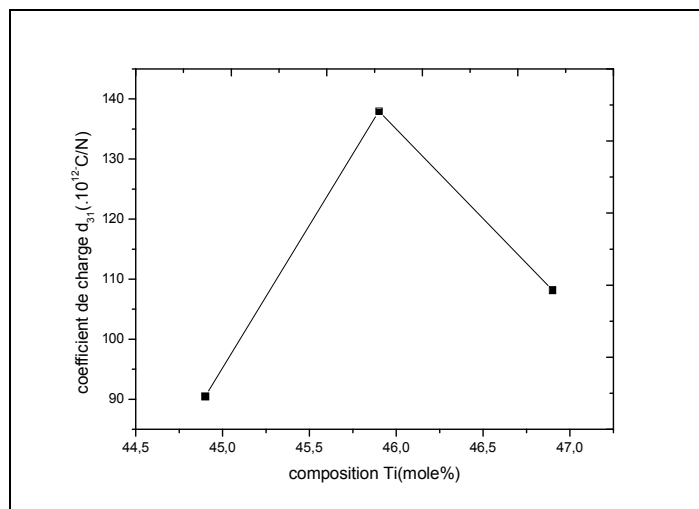
### **IV.3.2.2. le coefficient piézoélectrique de charge $d_{31}$**

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

Les courbes de  $d_{31}=f(\text{Ti}\%)$  relatives aux deux séries d'échantillons, frittés à 1180°C, sont présentées sur les **figures IV.20.IV.21.(a),(b)**.



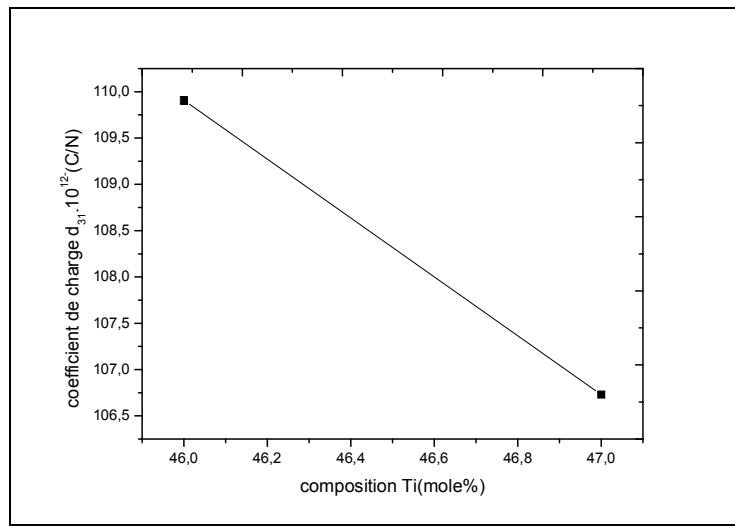
**Figure IV.20 : évolution de coefficient piézoélectrique de charge en fonction de la composition de la série II (PMS-PNS-PZT) dopée de 5%.**



**Figure IV.21.a : évolution de coefficient piézoélectrique de charge en fonction de la composition de la série I (PNS-PZT) dopée de 5%.**

Chapitre IV :

Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques des deux systèmes : PNS-PZT, PNS-PMS-PZT



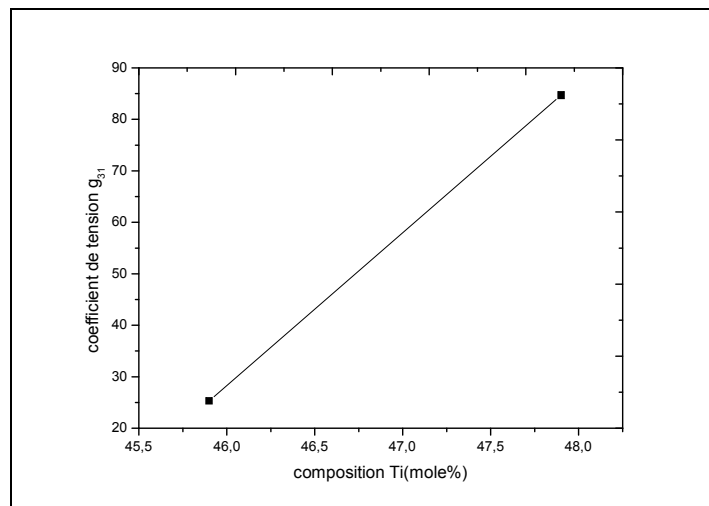
**Figure IV.21.b : évolution de coefficient piézoélectrique de charge en fonction de la composition de la série I (PNS-PZT) dopée de 10%.**

On remarque que les valeurs  $d_{33}$  et  $K_p$  de la série I (PNS-PZT) sont faible par rapport à celles de la série II (PMS-PNS-PZT), ceci est expliquer par le caractère dur des PNS-PZT [16]. Donc les sites vacants de l'oxygène sont présent pour équilibrer la charge produite par l'introduction de  $Ni^{2+}$  en site  $\beta$  de la structure pérovskite, ce qui retardera par la suite le mouvement des murs de domaines ou microdomaines, et par conséquent diminuera  $K_p$  et  $d_{33}$ .

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

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

Les courbes de  $g_{31}=f(Ti\%)$  relatives aux deux séries d'échantillons, frittés à 1180°C, sont présentées sur les **figures IV.22.IV.23.(a),(b)**.

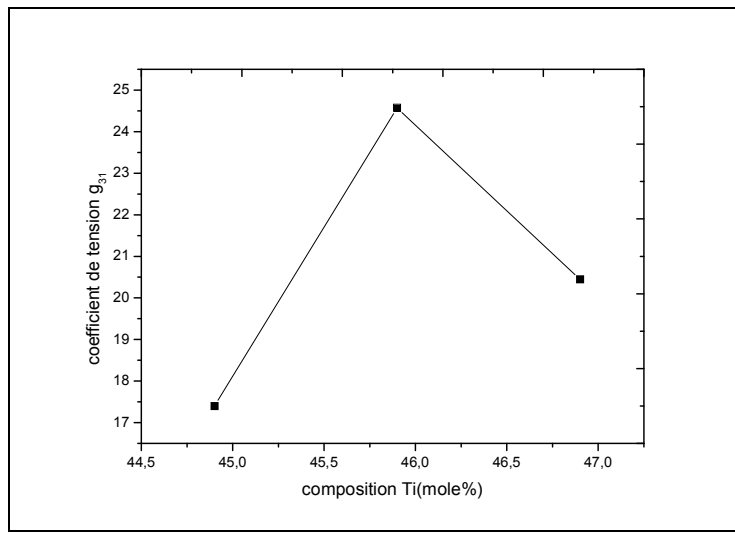


**Figure IV.22 : évolution de coefficient piézoélectrique de tension en fonction de la composition de la série II (PMS-PNS-PZT) dopée de 5%.**

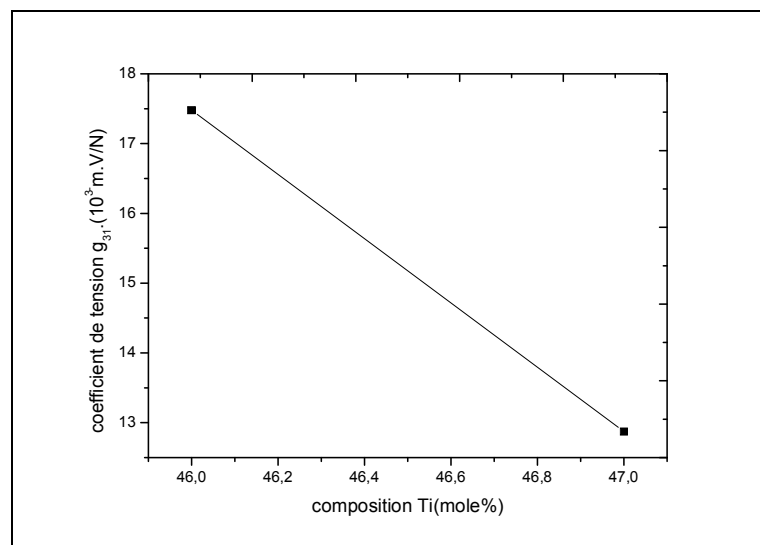
Chapitre IV :

Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques des deux systèmes : PNS-PZT, PNS-PMS-PZT





**Figure IV.22.a : évolution de coefficient piézoélectrique de tension en fonction de la composition de la série I(PNS-PZT) dopée de 5%.**



**Figure IV.22.b : évolution de coefficient piézoélectrique de tension en fonction de la composition de la série I(PNS-PZT) dopée de 10%.**

Comme pour le coefficient piézoélectrique de charge, le coefficient piézoélectrique de tension  $g_{31}$  atteint une valeur maximale pour des compositions incluses dans la FMP. Il est de  $84.70.10^3$  m.V/N pour l'échantillon 47.1/47.9/5 de la série II (PMS-PNS-PZT), et  $24.568.10^3$  m.V/N pour l'échantillon 49.1/45.9/5 de la série I(PNS-PZT), et  $17.4789.10^3$  m.V/N pour 44.1/46/10.

La variation de la polarisation due au déplacement des nuages électroniques et des ions quand on passe d'une phase à une autre (R à T+R à T) par changement de composition. Il est intéressant de rappeler que cette polarisation est maximale dans la FMP (14 directions de polarisation)[17-19]. Alors on peut confirmer que la réponse piézoélectrique est maximale au voisinage de la FMP où coexiste les deux phases tétragonale et rhomboédrique. Notons, une fois de plus que le taux du dopage (10%) a fait abaisser la valeur du  $g_{31}$ .

Chapitre IV :

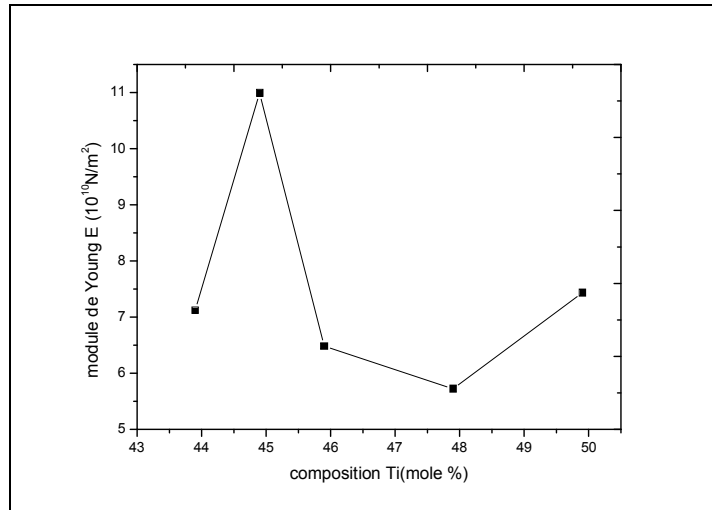
Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques des deux systèmes : PNS-PZT, PNS-PMS-PZT

### IV.3.3.étude des caractéristiques mécaniques

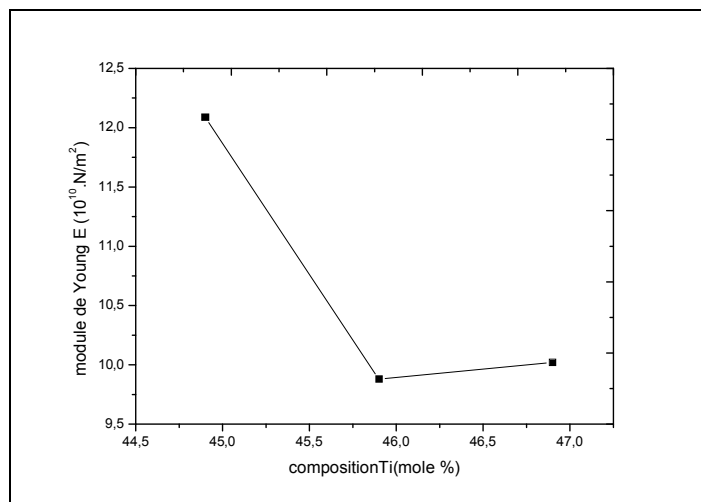
#### IV.3.3.1. le module de Young E

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

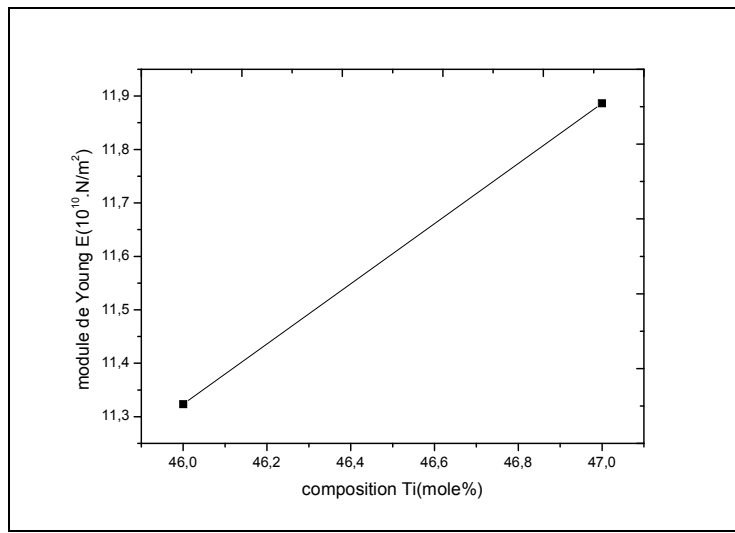
Les courbes  $E=f(Ti\%)$  relatives aux deux séries d'échantillons frittées à 1180°C sont présentées sur les **figures IV.23, IV.24(a),(b)** respectivement.



**Figure IV.23 : évolution du module du Young en fonction de la composition de la série II (PMS-PNS-PZT) dopée de 5%.**



**Figure IV.24.a: évolution du module du Young en fonction de la composition de la série I (PNS-PZT) dopée de 5%.**



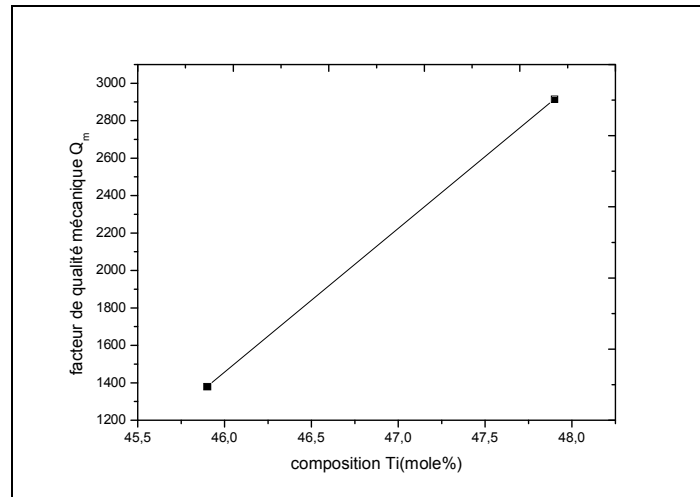
**Figure IV.24.b: évolution du module du Young en fonction de la composition de la série I (PNS-PZT) dopée de 10%.**

Le module de Young atteint une valeur minimale  $5.72.10^{10} \text{N/m}^2$  pour la composition 47.1/47.9/5 de la série II (PMS-PNS-PZT) et  $9.8785.10^{10} \text{N/m}^2$  pour 49.1/45.9/5 de la série I (PNS-PZT) dopée de 5%, et  $11.32.10^{10} \text{N/m}^2$  pour la composition 44/46/10 de la série I dopée de 10%, en s'approchant de la FMP. A partir de ces compositions, le module de Young augmente. La valeur minimale de ce facteur qui est une mesure de la rigidité dans le matériau est due à la haute valeur de la polarisation intrinsèque au voisinage de la FMP.

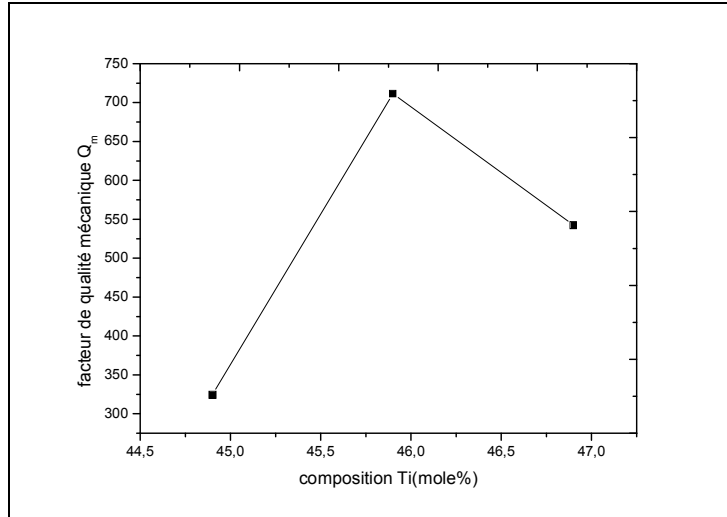
#### IV.3.3.2. le facteur de qualité mécanique $Q_m$

##### 🚩 Evolution de $Q_m$ en fonction de la composition

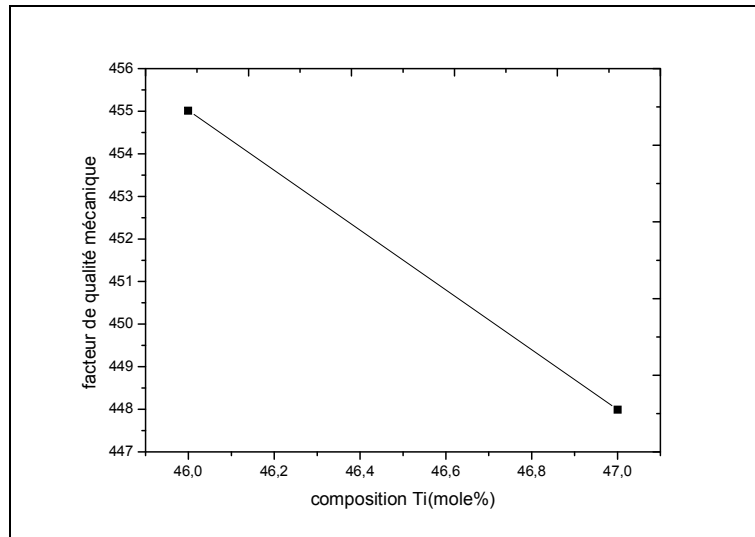
Les courbes de  $Q_m = f(\text{composition Ti}\%)$  relatives aux deux séries d'échantillons frittés à 1180°C sont présentées sur les figures IV.25, IV.26(a),(b) respectivement.



**Figure IV.25 : évolution de facteur mécanique  $Q_m$  en fonction de la composition de la série II (PMS-PNS-PZT) dopée de 5%.**



. **Figure IV.26.a : évolution de facteur mécanique  $Q_m$  en fonction de la composition de la série I (PNS-PZT) dopée de 5%.**



. **Figure IV.26.b : évolution de facteur mécanique  $Q_m$  en fonction de la composition de la série I (PNS-PZT) dopée de 10%.**

On remarque que, le facteur de qualité mécanique évolue de façon similaire aux coefficients piézoélectriques ( $K_p$ ,  $d_{31}$  et  $g_{31}$ ). Il atteint une valeur maximale correspond à celle du composition près de la FMP [de **2915.237** pour l'échantillon **47.1/47.9/5** de la série II(PMS-PNS-PZT), et de **711.48** pour l'échantillon **49.1/45.9/5** de la série I (PNS-PZT)].

On remarque que, la valeur de  $Q_m$  est abaissée lorsque le taux de dopage passe de 5% à 10%. $\mu$

La remarque la plus frappante que les valeurs du facteur de qualité mécanique de la série II, sont plus importante de celles de la série I. Cela permet d'utilisation dans beaucoup des applications piézoélectriques.

### IV.3.4.Mesure élastique (ultrasonore)

#### 🚩 Vitesse des ondes longitudinales et transversales ( $V_L, V_T$ )

Le **tableau VI.1** suivant résume les valeurs des vitesses longitudinales et transversales des échantillons de la série II.

<b>composition</b>	50.1/44.9/5	<b>49.1/45.9/5</b>	<b>48.1/46.9/5</b>	<b>47.1/47.9/5</b>	45.1/49.9/5
<b><math>V_L</math> (m/s)</b>	4743.02	<b>4253.31</b>	<b>4474.66</b>	<b>4375.2</b>	5248
<b><math>V_T</math> (m/s)</b>	2350.35	<b>2418.82</b>	<b>2076.55</b>	<b>2300.86</b>	2609.07

**Tableau IV.1 : évolution des vitesses longitudinales et transversales des échantillons de la série II.**

On remarque que la vitesse d'onde longitudinale a une valeur minimale à la FMP. Avant la polarisation les directions des domaines sont au hasard, et les murs de domaines sont dispersés, mais après polarisation la plus part de ces directions de domaines sont renforcés tout le long de polarisation, donc cette dispersion sera diminué et l'onde longitudinale sera plus rapide [20].

## IV.4 Conclusion

Les caractérisations physiques des céramiques des deux systèmes : ternaire PNS-PZT et quaternaire PMS-PNS-PZT (substitution en site  $\beta$ ) ont été étudiées en fonction de plusieurs facteurs :

- La concentration du Ti%, près de la FMP ( $44.9 \leq y \leq 46.9$ ,  $z=5\%$ ,  $46 \leq y \leq 47$ ,  $z=10\%$  pour PNS-PZT, et  $43.9 \leq y \leq 49.9$ ,  $z=5\%$ ,  $y=44$ ,  $z=10\%$  pour PMS-PNS-PZT)
- Le taux du dopage (5% et 10%).
- La température.
- Fréquence.

Ces caractérisations ont été réalisées par des méthodes simples, directes mais précises.

D'après les analyses des RX qui ont identifié les compositions correspondantes à la frontière morphotropique de phase FMP et pour une meilleure comparaison entre les deux

Chapitre IV :

Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques des deux systèmes : PNS-PZT, PNS-PMS-PZT

taux de dopage effectués aux deux systèmes (5%, 10%), trois compositions ont été le support de cette étude : **47.1/47.9/5** de la **série PMS-PNS-PZT** et les deux compositions **49.1/45.9/5**, et **44.0/46.0/10** de la **série PNS-PZT**.

Les caractérisations physiques des trois compositions frittées à 1180°C (température optimale) ont été évaluées.

Les résultats de mesure à la température ambiante sont résumés dans ce tableau ci-dessous :

<b>Grandeurs physiques</b>	<b>Composition : PMS-PNS-PZT 47.1/47.9/5</b>	<b>Composition : PNS-PZT 49.1/45.9/5</b>	<b>Composition : PNS-PZT 44.0/46.0/10</b>
$\epsilon_r$ à 25°C	765.305	500	/
$\epsilon_r$ à $T_C$ °C	6604.144	2729.496	3100
$T_C$ (°C)	480	278	270
$tg\delta$	0.031	0.0374	0.046
$\rho$ (.10 <sup>4</sup> Ω.cm)	8.921	6.700	5.977
<b>Rigidité diélectrique (K.V/mm)</b>	3	5.5	3.13
$K_P$ (%)	80.436	74.656	71
$d_{31}$ (.10 <sup>12</sup> -C/N)	574.824	137.95	109.907
$g_{31}$ (.10 <sup>3</sup> -V/N)	84.701	24.568	17.479
$Q_m$	2915.524	711.48	455.013
$E$ (.10 <sup>10</sup> N/m <sup>2</sup> )	5.722	9.8785	11.323

Le grand nombre de résultats fiables est obtenu pour la composition **47.1/47.9/5** du système **quaternaire PMS-PNS-PZT**. En effet, ces propriétés diélectriques et piézoélectriques sont remarquables, et utilisables dans des applications prometteuses en électronique tel que transformateur piézoélectrique. Cette composition pourra être poursuivie par d'autres études plus profondes.

## Références bibliographiques

- [1].S.Takahashi, « Multilayer piezo-ceramic actuators and their applications »,ferroelectric ceramics.Switzerland.(1993).
- [2].S.K.Mishra, D.Pandey,A.R.Singh, Effet of phase coexistence at morphotropic phase boundary on properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics.Appl phys lett ;69 :1707-9.(1996).
- [3].J.H.Yoo,J.I.Hing, W.Cao, Piezoelectric bimorph coupled to thin metal plate as cooling fan for electronic devices.sensors and actuators, vol 79, p8-12.(2000).
- [4].H.R.Rukmini, R.N.P.Choudhary, D.I.Prabhakara, Sintering temperature dependent ferroelectric phase transition of  $\text{Pb}_{0.91}(\text{La}_{1-z/3}\text{Li}_z)0.09(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9775}\text{O}_3$ .Journal of physics and chemistry of solids 61.p.1735-1743, (2000).
- [5].J.F.Seaux, Etude de matériaux ferroélectriques et supraconducteurs pour des applications microondes-Rapport de stage de D.E.A.Télécommunications hautes fréquences et optiques : limoges(2001).
- [6]. Zupei Yang a, Xiaolian Chaoa, Fabrication and electrical characteristics of piezoelectric PMN–PZN–PZT ceramic transformers. Materials Science and Engineering B 138 (2007) 277–283.
- [7]. Yeongho Jeong, Juhyun Yoo .Piezoelectric characteristics of low temperature sintering  $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})\text{O}_3$  according to the addition of CuO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sensors and Actuators .A 135 (2007) 215–219.
- [8].S.Zahi,R.Bouaziz, N.Abdelssalem, A.Boutarfaia.Dielectric and piezoelectric properties of  $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ .Ceram international(2003).
- [9].Zahi Sonia, Thèse de magister « étude des nouveaux matériaux de céramiques dans le système ternaire  $x\text{PbZrO}_3$ - $y\text{PbTiO}_3$ - $z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$  »Université de Constantine 2002.
- [10].V.A.Isupov, Yu.E.Stolyin, Sov.Phys solid state 12(1970)2067-2071.
- [11].C.H.Wang, Ceram.Int.30(2004)605-611.
- [12]. Z.G. Zhu, B.S. Li, G.R. Li, W.Z. Zhang, Q.R. Yin. Microstructure and piezoelectric properties of PMS–PZT ceramics. Materials Science and Engineering B 117 (2005) 216–220.
- [13].Smyth, D.M. Ionic transport in ferroelectrics. Ferroelectrics, 1994, vol. 151, p 115-124.
- [14].Raymond, M.V,Smyth, D.M.Defects and charge transport in perovskite ferroelectrics.J.Phys.Chem.Solids, 1996, vol.57, n°10, p1507-1511.
- [15].Cheng-Sheng Yu, Huey-Lin Hsieh. Piezoelectric properties of  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$  Ceramics modified with  $\text{MnO}_2$  additive. J of the European Ceramic Society 25(2005)2425-2427.
- [16]. S. Tashiro, M. Ikehiro, H. Igarashi, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997)3004.
- [17].B.Guiffad,thèse de doctorat, université de lyon,(1999).
- [18].E.Boucher, thèse de doctorat, université de lyon,(2002).

[19].A.Tawfik, M.Barket, Counter current compensation of double doped  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  piezoelectric ceramics, *Interceram*.vol.40.p-231.(1991).

[20]. P.S. Nicholson, N.D. Patel, Comparison of piezoelectric properties of hot-pressed and sintered PZT, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 65 (1986)783–787.



# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre générale de l'étude des céramiques, à base d'oxydes de structure pérovskite de type PZT menée dans notre laboratoire. Dans cette étude, l'objectif principal reposait sur la synthèse, l'étude structurale et la caractérisation physique du système quaternaire  $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-Pb}[(\text{Mn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}]\text{O}_3$  abrégé PZT-PMS-PNS. Deux séries d'échantillons ont été étudiées avec :

$45.1 \leq x \leq 51.1$ ,  $43.9 \leq y \leq 49.9$ ,  $z=5\%$  et  $41 \leq x \leq 46$ ,  $44 \leq y \leq 49.0$ ,  $z=10\%$ .

L'étude du système ternaire  $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$  est déjà entamée dans le cadre de magister par l'étude structurale et l'étude de quelques propriétés diélectriques d'un seul échantillon près de frontière morphotrope de phase (FMP). Donc on a complété notre étude du système ternaire avec :

$48.1 \leq x \leq 50.1$ ,  $44.9 \leq y \leq 46.9$ ,  $z=5\%$  et  $43 \leq x \leq 44$ ,  $46 \leq y \leq 47$ ,  $z=10\%$ .

On a caractérisé les structures cristallographiques dans le système quaternaire PZT-PMS-PNS, afin de déterminer la FMP où coexistent les deux phases tétragonale et rhomboédrique. Un traitement thermique est fait pour des échantillons frittés à différentes températures (1130, 1160, 1180°C). Plusieurs analyses sont utilisées pour l'identification morphologique et structurale telle que, la mesure de la densité, la microscopie électronique à balayage MEB et la diffraction des rayons X. Des mesures diélectriques et piézoélectriques en fonction de la composition, température et fréquence ont été réalisées pour différents échantillons du système ternaire et quaternaire près de la FMP.

Les différentes méthodes d'analyse exploitées ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Du point de vue morphologique, les compositions PZT-PMS-PNS dopées avec 5% ont une taille moyenne des grains de l'ordre de 4.92 à 5.84 nm à 1160°C, et elles sont plus denses ( $6.7\text{g/cm}^3$  à 1180°C) que celle dopées de 10%, mais elles sont moins denses que celles dopées de 5% du système ternaire PNS-PZT.
- La ligne de transition pour les échantillons dopés de 5% du système quaternaire, tend vers les régions riches en titane  $0.459 \leq y \leq 0.479$ . En revanche, elle est décalée vers les régions riches en zirconium  $0.45 \leq x \leq 0.46$  pour ceux dopés de 10%.
- Du point de vue physique, la réponse piézoélectrique des PZT-PMS-PNS près de la FMP est optimale pour le taux de dopage 5% comparée à celle obtenue pour le système ternaire PNS-PZT.

En conclusion, les résultats fiables obtenus, pour la composition 57.1/47.9/5 du système quaternaire PNT-PMS-PNS près de la FMP sont :

- \* Fort facteur de couplage électromécanique  $K_p = 80\%$ .

\* Forte température de curie 480°C.

Conclusion générale

\* Fort facteur de qualité mécanique  $Q_m=2915.24$ .

Donc, on a pu d'améliorer les propriétés physiques du système quaternaire PZT-PMS-PNS comparées à celles du système ternaire PNS-PZT.

# Résumé

# Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre générale de l'étude des céramiques, à base d'oxydes de structure pérovskite de type PZT. Dans cette étude, l'objectif principal reposait sur la synthèse, l'étude structurale et la caractérisation physique du système quaternaire :  $x\text{PbZrO}_3$ - $y\text{PbTiO}_3$ - $\text{Pb z}[(\text{Mn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2} (\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}] \text{O}_3$  abrégé PZT-PMS-PNS, et de compléter notre étude par étude physique du système ternaire:  $x\text{PbZrO}_3$ - $y\text{PbTiO}_3$ - $\text{Pb z} (\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3}) \text{O}_3$  abrégé PNS-PZT.

Etude structurale du système ternaire est déjà présentée dans le cadre de magister. Deux séries d'échantillons ont été étudiées, avec le taux de dopage de 5-10%. Les céramiques ont été préparées selon les méthodes classiques de synthèse thermique des mélanges d'oxydes.

L'étude cristallographique du système quaternaire PZT-PMS-PNS, afin de déterminer la frontière morphotropique de phase(FMP), en utilisant les méthodes de diffraction des RX à différentes températures de frittage, et la microscopie électronique à balayage(MEB).

Des mesures diélectriques et piézoélectriques, en fonction de la composition, température et fréquence, ont été faite pour les différents échantillons des deux systèmes ternaire et quaternaire, au voisinage de la FMP montrent que la céramique du système quaternaire PZT-PMS-PNS(47.1/47.9/5) présente une réponse piézoélectrique optimale.

Cette étude montre que ce matériau est intéressant pour des applications piézoélectriques en électronique.

## Mots clefs :

Céramique ; PZT ; PMS-PZT ; PNS-PZT ; pérovskite ; ferroélectricité ; piézoélectricité ; frontière morphotropique de phase ; méthodes DRX ; solution solide ; microstructure ; frittage ; propriétés piézoélectriques ; propriétés diélectriques ; transition de phase ; conductibilité électrique ; constante diélectrique ; facteur de qualité mécanique ; facteur électromécanique planaire.

## Summary

This Work is part of the general study of ceramics based on oxides of perovskite-type PZT. In this study, the main objective was based on the synthesis, structural study and physical characterization of quaternary system:  $x\text{PbZrO}_3$   $y\text{PbTiO}_3$ -Pb-z $[(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{1/2}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{1/2}]\text{O}_3$  Short PZT-PMS-PNS, and complete our study by physical study of SNP-PZT ternary system.

Structural study of ternary system is already presented in the context of magister. Two sets of samples were studied, with the doping level of 5-10%. The ceramics were prepared by conventional methods of synthesis of mixtures of thermal oxides.

The crystallographic study of the Quaternary System-PMS-PZT-PNS to determine the morphotropic phase boundary, using the methods of X-ray diffraction at different sintering temperatures, and electron microscopy.

Dielectric and piezoelectric measurements, depending on the composition, temperature and frequency were made for different samples of the two ternary and quaternary systems, near morphotropic phase boundary show that the ceramic-PZT quaternary system PZT-PMS-PNS (47.1 / 47.9 / 5) has an optimum piezoelectric response.

This study shows that this material is interesting for piezoelectric applications in electronics.

### Keywords:

Ceramics, PZT, PZT-PMS, PNS-PZT, perovskite, ferroelectrics, piezoelectrics, morphotropic phase boundary; XRD methods, solid solution, microstructure, sintering, piezoelectric, dielectric properties, phase transition, electrical conductivity, dielectric constant; factor quality mechanical ; factors electromechanical planar

# **ANNEXE**

<b>Fonctions</b>	<b>Qualités utilisées</b>	<b>Compositions</b>
<b>Electriques</b>	isolant (substrats électroniques)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BeO, AlN
<b>Electroniques</b>	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
<b>Magnétiques</b>	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>
<b>Chimiques</b>	(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>
<b>Thermiques</b>	réfractarité (radiateurs IR)	ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>
	réfractarité (échangeurs de chaleur)	SiC
<b>Mécaniques</b>	tenue mécanique (outils de coupe, filières)	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
<b>Thermomécaniques</b>	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
<b>Optiques</b>	(réflexion optique)	TiO <sub>2</sub>
	(éclairage, fenêtres transmission IR)	mullite, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	(lasers)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ThO <sub>2</sub>
	(luminescence)	oxydes terres rares
<b>Biomédicales</b>	biocompatibilité (ciments, prothèses dentaires et articulaires)	
	biocompatibilité (comblement osseux)	hydroxyapatite HA
<b>Militaires</b>	résistance au choc (blindage, écrans thermiques, détection)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC
<b>Nucléaires</b>	(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
	(dispositifs de contrôle)	BN, EuO <sub>2</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

**Tableau 1 : Céramiques et leurs domaines d'application.**



Applications basées sur l'effet piézoélectrique direct	Applications basées sur l'effet piézoélectrique inverse	Applications basées sur les deux effets
Générateurs d'impulsion haute tension : - Allumage des gaz, - Briquets, - Allumage des explosifs.	Transducteurs ultrasonores de puissance : - Nettoyage ultrasonore, - Perçage et soudage par ultrasons, - Projecteur sonar en acoustique sous-marine.	Transducteurs ultrasonores de faible puissance : - Contrôle non destructif. - Diagnostic médical. - Lignes à retard.
Capteurs : - Microphones, hydrophones, - Accéléromètres, - Jauges de dureté, de contraintes, - Télécommande.	Dispositifs de positionnement - Contrôle des petits mouvements en mécanique, - Actuateurs pour le positionnement des miroirs.	Filtres électromécaniques.
	Moteurs piézoélectriques.	Capteur sonar.
	Imprimantes jet d'encre.	

**Tableau 2 : L'effet piézoélectrique et inverse des céramiques et leurs domaines d'application.**

Abréviations	Dénominations	Types de grandeur	Matrice
D	Déplacement électrique ou induction $C/m^2$ .	ELECTRIQUE	(3,1)
E	Champ électrique $V/m$ .		(3,1)
$\epsilon$	Permittivité électrique $F/m$ .		(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 à champ nul ou constant $cm/m^2$ ou $N/mV$ .		(3,6)
g	Constante piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la contrainte et le champ à induction constante ou nulle $V.m/N$ ou $m^2/C$ .		(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)

**Tableau 3 :Les constantes piézoélectriques.**