

Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département : Chimie Industrielle  
Ref:.....



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

Thèse présentée en vue de l'obtention  
Du diplôme de

## Doctorat en sciences en: Chimie Industrielle

Spécialité (Option) : Génie Chimique

### Intitulé

Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans le  
système ternaire:  $\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5},$   
 $\text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$  effet du dopage

Présentée par :

**Hamzioui Louanes**

Soutenue publiquement le 02 / 05/ 2013

**Devant le jury composé de :**

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

Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département : Chimie Industrielle  
Ref:.....



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

Thèse présentée en vue de l'obtention  
Du diplôme de

## Doctorat en sciences en: Chimie Industrielle

Spécialité (Option) : Génie Chimique

### Intitulé

Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire:  $\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$  effet du dopage

Présentée par :

**Hamzioui Louanes**

Soutenue publiquement le 02 / 05/ 2013

**Devant le jury composé de :**

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

## **Remerciement**

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de chimie appliquée de l'université Mohamed Khider- Biskra, sous la direction de **Mr. A. BOUTARFAIA**, Professeur à l'université de Biskra, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour leurs nombreux conseils, leurs encouragements, pour la confiance qu'ils m'ont accordée durant toutes les étapes de cette thèse et pour m'avoir fourni des informations utiles, lors de nos réunions d'avancement et d'orientations.*

*J'adresse mes plus respectueux remerciements à Monsieur S.E. BOUAOUD, Professeur à l'université de Constantine pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury de thèse. Je tiens à lui exprimer ici tous mes respects.*

*Que Mr. M. OMARI, Professeur à l'université de Biskra, Mr H. MERAZIG, Professeur à l'université de Constantine, Mr C. BOUDAREN, Professeur à l'université de Constantine, Mr A. MEGHEZZI, Professeur à l'université de Biskra, trouvent ici l'expression de toute ma reconnaissance pour avoir accepté de jurer mon travail. Leurs nombreuses remarques, critiques et suggestions ont montré le grand intérêt qu'ils ont apporté à ce travail.*

*Il est également venu le temps de remercier tous les gens qui vous conseillent, vous aident, vous encouragent et vous supportent (parfois dans les deux sens du terme au moment de la rédaction du manuscrit), ces personnes irremplaçables et essentielles qui tendent à se fondre dans le décor de la vie quotidienne et sont parfois oubliées lorsque vient le moment d'exprimer officiellement sa reconnaissance. J'ai peur de commettre des impairs inexcusables. Dans l'éventualité où je me rendrais responsable d'un tel méfait, je prie par avance chacun de m'en excuser.*

*Mes remerciements vont également à tous le personnel des laboratoire: de chimie (la responsable de laboratoire M<sup>me</sup> BEN MACHICHE, M<sup>me</sup> ASSIA, M<sup>lle</sup> ZAHIRA), de physique (la responsable de laboratoire M<sup>lle</sup> SAIDA, Mr. SALTANI, ABD LATIF), d'électronique (M<sup>me</sup> OUARDA) et de mécanique (Mr. BELHI ) de l'Université de Biskra pour l'aide matérielle et moyens.*

*Mes sincère gratitude va aussi à Mr. A. BOUCEKKINE, Professeur de l'université de Renne 1, à Mr. SOUFIAN, à M<sup>me</sup> P. BIRNARD, Maître de Conférence de l'université de Renne 1 et Mr. H. MERAZIG, Professeur de l'université de Constantine de m'avoir assuré l'analyses par rayons X et MEB.*

*Je salue ici tous les doctorants qui ont contribué par leur sympathie à la réalisation de ce travail, avec une pensée particulière pour Z. NECIRA, N. ABDSALEM et S. FATIMA.*

*J'adresse mes remerciements les plus sincères aux techniciens, aux ingénieurs et aux secrétaires pour leur gentillesse et leurs qualités humaines.*

*J'exprimé mes remerciements à tous les membres du laboratoire veuillez bien trouver ici l'expression de notre reconnaissance pour esprit de camaraderie dont ils font preuve, et leur concours amical (M<sup>me</sup> A. kraïba, M<sup>elle</sup> lynda).*

*Une partie de mon travail de mémoire s'est déroulé en parallèle celui de Mr.F. KAHOUL. Nous étions intéressés de même sujet et nous avons travaillé dans une ambiance très amicale.*

*Dans ces dernières lignes je tiens à remercier mes parents, mes sœurs et mes frères, les conseils et les encouragements qu'ils m'ont toujours prodigués ainsi que pour leur soutien tant moral que financier. Sans eux, je ne serais pas où j'en suis et ce que je suis.*

*Merci encore à tous....*

*Enfin je remercie tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.*

*Merci*

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail:*

*À Ma mère qui m'a porté neufs mois, qui a veillée tous les nuits, et qui a été pour moi une lumière qui me guide vers mon chemin.*

*À Mon cher père qui a été mon soutien pour atteindre ce niveau.*

*À mes sœurs et mes frères qui n'ont pas hésités à m'aider et m'encourager.*

*À toute la famille,*

*À tous les amis,*

*Qui m'ont apporté affection et soutien  
lors de la réalisation de ce travail.*

# *Résumé*

## *Résumé*

Dans ce travail, nous avons étudié l'influence de  $P_2O_5$  sur la structure cristalline, la microstructure et les propriétés diélectriques et piézoélectriques d'un nouveau matériau en céramique de formule générale:  $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$  et de structure pérovskite.

Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par la méthode de synthèse à voie solide. Un traitement thermique a été appliqué sur ces échantillons à différentes températures (1000, 1050, 1100, 1150 et 1180 °C). Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour cette étude telles que, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la microscopie à force atomique et les mesures électriques. Les résultats indiquent que tous les céramiques ont une phase de pérovskite de symétrie tétragonale et rhomboédrique. La température d'agglomération du piézoélectrique PZT-CCT peut être réduite après l'addition du phosphore sans compromettre les propriétés diélectriques. La densité agglomérée de 94 % de la densité théorique a été obtenue pour l'addition de 4 % de  $P_2O_5$  après l'agglomération à 1050 °C. Au-dessus ou en dessous de 4 %, montre une densification inférieure. La céramique PZT-CCT frittée à 1050 °C et dopée avec 4 % de  $P_2O_5$  a présenté d'excellentes propriétés, qui sont comme suit:  $k_p = 0,73$ ,  $\rho = 0,09 \times 10^{-4}$  ( $\Omega \cdot cm$ ),  $\epsilon_r = 18800$ ,  $\tan\delta = 0,0094$  et  $T_c = 390$  °C.

**Mots-clés:** PZT, Propriétés Diélectriques, Propriétés Ferroélectrique, Piézoélectricité, Matériaux électroniques, Méthodes physico-chimique d'analyse, Diélectrique.

## *Summary*

In this work, we studied the influence of  $P_2O_5$  on the crystal structure, the microstructure and the dielectric and piezoelectric properties of a new ceramic material of the general formula:  $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$  and of structure perovskite.

The samples chosen for this study were prepared by a conventional oxide mixing technique. A thermal treatment was applied on these samples at different temperatures (1000, 1050, 1100, 1150 and 1180 °C). Various techniques of characterization were used for this study such as the X-ray diffraction, the scanning electron microscopy, the atomic force microscopy and electrical measurements. The results indicate that all the ceramics have a perovskite phase of tetragonal and rhombohedral symmetry. The sintering temperature of piezoelectric PZT-CTC can be reduced after the addition of phosphorus without compromising the dielectric properties. The density agglomerated of 94 % of the theoretical density to been gotten for the addition of 4 wt. % of  $P_2O_5$  after the agglomeration to 1050 °C. Above or below 4 wt. %, show a lower densification. Ceramics sintered at 1050 °C with 4 wt. %  $P_2O_5$  achieve excellent properties, which are as follows:  $k_p = 0.73$ ,  $\rho = 0.09 \times 10^4$  ( $\Omega \cdot cm$ ),  $\epsilon_r = 18800$ ,  $\tan\delta = 0.0094$  and  $T_c = 390^\circ C$ .

**Key words:** PZT, Dielectric properties, Ferroelectric properties, Piezoelectricity, Electronic materials, Methods physico-chemical of analysis, Dielectric.



## ملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة تأثير أكسيد الفوسفور ( $P_2O_5$ ) على التركيبة البلورية، البنية المجهرية و الخواص العازلة والبيزوكهربائية لنوع جديد من السيراميك ذي الصيغة العامة:  $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$  وذي البنية البيروسكيتية.

العينات المختارة لهذه الدراسة تم تحضيرها وفق طرق الاصطناع للمواد الصلبة. ثم قمنا بتعريضها لدرجات حرارة مختلفة (1000، 1050، 1100، 1150 و 1180م°). واستخدمت تقنيات مختلفة لهذه الدراسة مثل انعراج الأشعة السينية، المجهر الإلكتروني، المجهزو قوة الذرية والقياسات الكهربائية. وتشير النتائج إلى أن جميع السيراميك لديها صيغة بيروفسكيتية ذات التناظر الرباعي و المنشور السداسي المنتظم. ويمكن خفض درجة الحرارة المثالية بعد إضافة الفسفور دون مساس الخصائص العازلة. تم الحصول على كثافة 94٪ من الكثافة النظرية بإضافة 4 بالمئة من  $P_2O_5$  عند 1050 درجة مئوية. أعلى أو أقل من 4 بالمئة يظهر أدنى التكتيف. السيراميك الجديد المضاف اليه 4 بالمئة من  $P_2O_5$  و المسخن عند 1050 م° اظهر خصائص ممتازة و هي كما يلي :

$$k_p = 0,73, \rho = 0,09 \times 10^{+4} (\Omega. \text{cm}), \epsilon_r = 18800, \quad \tan\delta = 0,0094 \text{ و } T_c = 390 \text{ }^\circ\text{C}.$$

**الكلمات المفتاحية:** PZT، خصائص العزل، الخصائص البيزوكهربائية، الكهرباء الناتجة من الضغط، المواد الإلكترونية، طرق التحليل الكيميائية الفيزيائية، العازل.

# *Sommaire*

<b>Liste des figures</b>	i
<b>Liste des tableaux</b>	ii
<b>Introduction générale</b>	01

## **Chapitre I: Généralités sur les céramiques**

1. Introduction	05
2. Les diélectriques	06
3. Les céramiques	06
4. Propriétés des céramiques	06
4.1. Propriétés Générales	06
a. La microstructure	06
b. Liaison chimique	07
4.2. Propriétés Physiques	09
4.2.1. La di-électricité	09
a. La permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ )	09
b. L'angle de perte ( $\text{tg}\delta$ )	11
c. Rigidité diélectrique	11
d. La résistance d'isolement, La résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité ( $\gamma$ ) électrique	11
4.2.2. La polarisation diélectrique	12
4.2.3. La Piézoélectricité	14
a. Définition	14
b. La piézoélectricité naturelle	15
c. Origine de la piézo-électricité	16
d. Matériaux piézoélectriques	17
	19
4.2.4. La pyroélectricité	19
4.2.5. La ferroélectricité	19
a. définition	19
b. Polarisation et domaines ferroélectriques	20
c. Ferroélectricité et transitions de phases	22
d. Le cycle d'hystérésis ferroélectrique	22
4.2.6. Le Vieillissement	23
4.2.7. L'élasticité	24

5. Les céramiques piézoélectriques de type PZT	24
5.1. Description de la structure pérovskite PZT	25
5.2. Critères de stabilité de la structure pérovskite	26
a. Condition d'électroneutralité	26
b. Condition Stœchiométrique	27
c. Condition Géométrique	27
5.3. Diagramme de phase des solutions solides	27
5.4. Caractéristiques physiques des PZT	29
a. La constante piézoélectrique de charge $d_{mn}$	29
b. La constante piézoélectrique de tension $g_{mn}$	30
c. Coefficient de couplage électromécanique K	31
d. Coefficient de surtension mécanique $Q_m$	31
5.5. Dopage de PZT	31
a. Substitution par un dopant isovalent	31
b. Substitution par un dopant accepteur	31
c. Substitution par un ion de valence supérieur à l'ion substitué	32
5.6. Effet du dopage sur les propriétés physiques des PZT	33
5.7. Stabilisation du PZT	34
5.8. Caractéristiques physiques d'une céramique PZT	36
6. Applications des matériaux piézoélectriques	36
7. Les avantages et les inconvénients des céramiques PZT	37
Références bibliographiques	39

## **Chapitre II: Techniques expérimentales**

1. Introduction	46
2. Synthèse des céramiques	47
2.1. Les procédés d'élaboration des poudres de PZT	47
a. La voie solide	47
b. La voie liquide	47
2.2. Les produits de départ	48
a. Tétraoxyde de Plomb $Pb_3O_4$	49
b. Le dioxyde de titane: $TiO_2$ (Rutile)	49
c. Oxyde de Zirconium: ( Zirconium)	50

d. l'oxyde Chromique Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50
e. Oxyde de Calcium CaO	51
f. Oxyde de tantale Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	51
g. Oxyde de phosphore P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	51
2.3. Préparation des échantillons	53
a. Préparation des poudres	53
b. Mise en forme	55
c. Frittage	56
3. Techniques de caractérisation	58
3.1. Caractérisation morphologique	58
a. Densité (d)	58
b. Porosité (P)	58
3.2. Caractérisation physico-chimique	59
3.2.1. Diffraction des rayons X sur poudre	59
a. Principe de la méthode de diffraction sur poudres	60
3.2.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	63
a. Taille des grains	63
b. Principe de fonctionnement du Microscopie Électronique à Balayage	65
3.2.3. Microscopie à force atomique (AFM)	66
a. Principe	66
b. Principales interactions	67
3.3. Caractérisations diélectriques, piézoélectriques et mécaniques	67
3.3.1. Les mesures diélectriques	68
a. Mesure de la constante diélectrique ( $\epsilon_r$ )	68
b. Mesure de l'angle de perte $\text{tg}\delta$	70
c. Mesure de la résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité électrique	70
d. Mesure de la tension de claquage	71
3.3.2. Les mesures piézoélectriques	71
a. Facteurs piézoélectriques	72
Le facteur de qualité mécanique $Q_m$	75
4. Conclusion	76
Références bibliographiques	77

**Chapitre III: L'effet de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur la microstructure et les propriétés  
diélectriques et piézoélectriques  
de la solution Solide: PZT-CCT**

1. Introduction	83
2. Synthèse	84
3. Résultats et discussion	84
3.1. Caractérisation physico-chimique	84
3.1.1. Diffraction des rayons X	84
3.1.1.1. Phases cristallographiques	84
3.1.1.2. Evolution des paramètres de maille en fonction du taux de dopant	98
3.1.2. Microscopie électronique à balayage	100
3.1.2.1. Taille des grains	100
3.1.3. Spectroscopie d'adsorption atomique	102
3.1.4. Détermination de la densité	107
3.1.4.1. Évolution de la densité en fonction de la température de frittage	107
3.1.4.2. Évolution de la densité en fonction du taux de dopant	108
3.2. Caractérisation diélectrique et piézoélectrique	108
3.2.1. Etude des propriétés diélectriques	108
3.2.1.1. La constante diélectrique ( $\epsilon_r$ )	109
a. Variation de $\epsilon_r$ en fonction de la température	109
b. Variation de $\epsilon_r$ en fonction du taux de dopant à différentes température de frittage	112
c. Variation de $\epsilon_r$ en fonction de la fréquence	113

3.2.1.2.	L'angle des pertes diélectriques ( $\text{tg } \delta$ )	115
	a. Evolution de $\text{tg } \delta$ en fonction de la température	115
	b. Variation de $\text{tg } \delta$ en fonction du taux de dopant à différentes température de frittage	118
	c. Variation de l'angle des pertes en fonction de la fréquence	119
3.2.1.3.	La résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité électrique ( $\gamma$ )	122
	a. Evolution de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température	122
3.2.2	La rigidité électrique	128
3.2.3	Etude des propriétés piézoélectriques	128
3.2.3.1.	Le facteur de couplage électromécanique planaire $K_p$	129
	a. Évolution de $K_p$ en fonction du taux de dopant	129
	b. Évolution de $K_p$ en fonction de la température de frittage	130
	c. Évolution de $K_p$ en fonction de la température	130
3.2.3.2.	Le coefficient piézoélectrique de charge $d_{31}$	131
	a. Évolution de $d_{31}$ en fonction du pourcentage de dopant	131
	b. Évolution de $d_{31}$ en fonction de la température de frittage	132
	c. Évolution de $d_{31}$ en fonction de la température	133
3.2.3.3.	Le coefficient piézoélectrique de tension $g_{31}$	134
	a. Évolution de $g_{31}$ en fonction du taux de dopant	134
	b. Évolution de $g_{31}$ en fonction de la température de frittage	135
	c. Évolution de $g_{31}$ en fonction de la température	136
3.3.	Etude des propriétés mécaniques	137
3.3.1.	Le facteur de qualité mécanique $Q_m$	137
	a. Évolution de $Q_m$ en fonction du taux de dopant	137
	b. Évolution de $Q_m$ en fonction de la température de frittage	138
	c. Évolution de $Q_m$ en fonction de la température	139

3.3.2. Le module de Young E	140
a. Evolution du module de Young E en fonction du taux de dopant	140
b. Variation du module de Young E en fonction de la température de frittage	140
c. Evolution du module de Young E en fonction de la température	141
4. Conclusion	142
	Références bibliographiques 143
<b>Conclusion générale</b>	147

## Liste des figures

<b>Figure</b>	<b>page</b>
<b>Figure I.1:</b> Microstructure typique	07
<b>Figure I.2:</b> Illustration des différents types de liaisons, ainsi la zone des liaisons concernant les céramiques et les verres (zone en rouge)	08
<b>Figure I.3:</b> Propriétés des céramiques en fonction de liaison iono-covalente	08
<b>Figure I.4:</b> Schéma d'un condensateur : (a) doté d'un vide, (c) assorti d'un matériau diélectrique	10
<b>Figure I.5:</b> Illustration des effets Piézoélectriques d'un matériau en céramique: a) Effet direct b) effet inverse	15
<b>Figure I.6:</b> Piézoélectricité du Quartz naturel à l'équilibre (a) et avec une force appliquée (b)	16
<b>Figure I.7:</b> Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité	17
<b>Figure I.8:</b> Hiérarchisation des classes cristallines	18
<b>Figure I.9:</b> Représentation en 2D des domaines ferroélectriques	20
<b>Figure I.10:</b> Polarisation d'une céramique pour générer l'effet de Piézoélectricité	20
<b>Figure I.11:</b> Mouvement des parois de domaines ferroélectriques et ferroélastiques. Cas d'une maille quadratique. Les domaines à 180° sont uniquement ferroélectriques, les domaines à 90° sont ferroélectriques et ferroélastiques	21
<b>Figure I.12:</b> Cycle d'hystérésis $P = f(E)$ d'un matériau ferroélectrique	23



<b>Figure I.13:</b> Maille pérovskite cubique du PZT	25
<b>Figure I.14:</b> Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres de la structure pérovskite $ABO_3$	25
<b>Figure I.15:</b> Diagramme de phase du PZT	28
<b>Figure I.16:</b> Distorsions de la structure pérovskite	29
<b>Figure I.17:</b> Numérotation des directions	30
<b>Figure I.18:</b> Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs	33
<b>Figure II.1:</b> Relation entre microstructure, propriétés et élaboration	46
<b>Figure II.2:</b> Structure quadratique de $TiO_2$	49
<b>Figure II.3:</b> Structure Fluorine de $ZrO_2$	50
<b>Figure II.4:</b> Structure de l'oxyde de phosphore ( $P_2O_5$ )	52
<b>Figure II.5:</b> Les principales étapes de préparation des céramiques piézoélectriques de type PZT	53
<b>Figure II.6:</b> Schéma des cycles de calcination	55
<b>Figure II.7:</b> Dispositif de frittage	57

<b>Figure II.8:</b> (a) Représentation des différentes distances réticulaires associées à la même organisation d'atomes, (b) Représentation de l'organisation tri périodique d'un matériau idéal	61
<b>Figure II.9:</b> Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires: Condition de Bragg	62
<b>Figure II.10:</b> Principe du diffractomètre à poudre	63
<b>Figure II.11:</b> Schéma du Microscope Electronique à Balayage	64
<b>Figure II.12:</b> Schéma de la poire de diffusion	65
<b>Figure II.13:</b> Schéma de principe du microscope à force atomique	67
<b>Figure II.14:</b> Schéma du dispositif de mesure de la constante diélectrique en fonction de la température	69
<b>Figure II.15:</b> Montage représentant la méthode de mesure de la tension de claquage d'un isolant	71
<b>Figure II.16:</b> Schéma représentant le processus de polarisation	72
<b>Figure II.17:</b> Schéma représentant le principe de la méthode résonance – antirésonance	73
<b>Figure II.18:</b> Schéma équivalent d'un matériau piézoélectrique	75
<b>Figure III.1:</b> Spectres de diffraction typiques des phases: tétragonale (T), rhomboédrique (R) et la phase tétragonale-rhomboédrique (T+R)	85
<b>Figure III.2:</b> Différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de	85

la phase (T+R)

- Figure III.3:** Diagrammes de DRX pour les échantillons frittés à 1000, 1050 et 1100 °C 97
- Figure III.4:** Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction du taux de phosphore frittés à 1000,1050 et 1100 °C fréquence pour l'échantillon dopé par 4% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 99
- Figure III.5:** Photographies prises par le microscope électronique à balayage pour la composition - Pb<sub>0.98</sub>Ca<sub>0.02</sub>[(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)<sub>0.98</sub>(Cr<sup>3+</sup><sub>0.5</sub>, Ta<sup>5+</sup><sub>0.5</sub>)<sub>0.02</sub>]O<sub>3</sub> dopée par 4 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à différentes températures de frittage 101
- Figure III.6:** Images AFM topographiques à gauche et en 3D à droite de PZT CCT dopés avec P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: a) 4 %, b) 6% et c) 8% frittés à 1000 °C, 1050 °C et 1100 °C 105
- Figure III.7:** Évolution de la densité en fonction de la température de frittage 107
- Figure III.8:** Évolution de la densité en fonction du taux de dopage différentes températures de frittage 108
- Figure III.9:** Variation de la constante diélectrique en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons: a) 1000 °C, b) 1050 °C, c) 1100 °C, d) 1150 °C et e) 1180 °C 111
- Figure III.10:** Variation de la constante diélectrique en fonction du taux de dopant à différentes températures de frittage 112
- Figure III.11:** Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour l'ensemble des échantillons aux différentes températures de frittage 115

<b>Figure III.12:</b> Variation de l'angle des pertes diélectriques en fonction de la température et du pourcentage de dopants pour l'ensemble d'échantillons frittés à: 1000, 1050, 1100, 1150 et 1180 °C	118
<b>Figure III.13:</b> Variation de l'angle des pertes diélectrique en fonction du taux de dopant à différentes températures de frittage	119
<b>Figure III.14:</b> Evolution de l'angle des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour l'ensemble des échantillons aux différentes températures de frittage	122
<b>Figure III.15:</b> Variation de la résistivité en fonction de la température pour les échantillons frittés à 1000, 1050, 1100, 1150 et 1180 °C	125
<b>Figure III.16:</b> Variation de la conductibilité en fonction de la température pour les échantillons frittés à 1000, 1050, 1100, 1150 et 1180 °C	128
<b>Figure III.17:</b> Évolution de $K_p$ en fonction du taux de dopant	129
<b>Figure III.18:</b> Évolution de $K_p$ en fonction de la température de frittage	130
<b>Figure III.19:</b> Evolution de $K_p$ en fonction de la température pour une composition dopée avec 4% de $P_2O_5$ et frittée à 1050 °C	131
<b>Figure III.20:</b> Evolution du coefficient piézoélectrique de charge $d_{31}$ en fonction du taux de dopant	132
<b>Figure III.21:</b> L'évolution du coefficient piézoélectrique de charge $d_{31}$ en fonction de la température de frittage	133
<b>Figure III.22:</b> Evolution du coefficient piézoélectrique de charge $d_{31}$ en fonction de la température pour une composition dopée avec 4 % de $P_2O_5$ et frittée à 1050 °C	134

<b>Figure III.23:</b> Evolution du coefficient piézoélectrique de tension $g_{31}$ en fonction du taux de dopant	135
<b>Figure III.24:</b> Evolution du coefficient piézoélectrique de tension $g_{31}$ en fonction de la température de frittage	136
<b>Figure III.25:</b> Evolution de $g_{31}$ en fonction de la température pour une composition dopée avec 4 % de $P_2O_5$ et frittée à 1050 °C	137
<b>Figure III.26:</b> Evolution de $Q_m$ en fonction du taux de dopant	138
<b>Figure III.27:</b> Evolution de $Q_m$ en fonction de la température de frittage	139
<b>Figure III.28:</b> Evolution de $Q_m$ en fonction de la température pour une composition dopée avec 4 % de $P_2O_5$ et frittée à 1050 °C	139
<b>Figure III.29:</b> Evolution du module de Young en fonction du taux de dopant	140
<b>Figure III.30:</b> Evolution du module de Young en fonction de la température de Frittage	141
<b>Figure III.31:</b> Evolution du module de Young en fonction de la température pour une composition dopée avec 4 % de $P_2O_5$ , frittée à 1050 °C	141

## Liste des tableaux

<b>Tableau</b>	<b>page</b>
<b>Tableau I.1:</b> Les différents types de polarisation	13
<b>Tableau I.2:</b> Les caractéristiques des PZT comparées à celles d'autres matériaux piézo-électriques	36
<b>Tableau I.3:</b> Application des matériaux piézoélectriques	37
<b>Tableau II.1:</b> Caractéristiques des produits de départ	48
<b>Tableau III.1:</b> Compositions choisies pour notre étude	84
<b>Tableau III.2:</b> Région de coexistence des phases Tétraгонаle-Rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant	86
<b>Tableau III.3:</b> Nature des phases cristallographiques à 1000, 1050 et 1100 °C. T: tétraгонаle, R: rhomboédrique, T+R: phase morphotropique	98
<b>Tableau III.4:</b> Evolution de la taille moyenne des grains pour PZT-CCT dopé avec P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : a) 4 %, b) 6% et c) 8% en fonction de la température de frittage	106
<b>Tableau III.5:</b> Résultats de mesure des propriétés diélectriques et Piézo-électriques pour PZT-CCT dopé avec 4 % de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et fritté à 1050 °C	142

# *Introduction générale*

## *Introduction générale*

Dans la seconde partie du XXème siècle, une activité de recherche importante a été orientée vers les céramiques titanates de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ) présentant soit des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, soit des propriétés électrostrictives, en vue d'applications dans les dispositifs électromécaniques ou ultrasonores, puis, un peu plus tard, la majorité des travaux concerne des pérovskites à base de plomb les titano-zirconates de plomb  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT). En effet, leurs propriétés sont globalement bien meilleures que celles des cristaux naturels parce qu'ils présentent des coefficients piézoélectriques environ 100 fois supérieurs [1].

Les solutions solides de zircono-titanate de plomb, notamment la composition  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ , appelées PZT, ont connu un essor très important dans le monde de la technologie. En effet, de nombreux articles et de manifestations scientifiques internationaux leur sont consacrés régulièrement. Ces céramiques convertissent jusqu'à 70 % de l'énergie mécanique qu'elles reçoivent lorsqu'elles sont déformées en énergie électrique (et réciproquement). Cette propriété exceptionnelle est exploitée depuis plus de 50 ans dans de nombreuses application technologiques: sonores, sondes échographiques, injecteurs des moteurs diesels, capteurs divers, générateurs d'impulsion, actionneurs, dispositifs de positionnement...etc., dans divers domaines tel que la médecine, l'aéronautique, l'électronique, l'électrotechnique, ...etc [2].

Les techniques d'élaboration des PZT ont évolué et l'intense activité piézoélectrique de ces matériaux a été mise en évidence surtout aux compositions proches de la frontière morphotropique de phase (FMP) où coexistent les deux phases ferroélectriques: tétragonale et rhomboédrique. Ces compositions, proches de la FMP, exhibent les valeurs les plus élevées de la constante diélectrique et du facteur de couplage. Les fluctuations de la composition de la frontière morphotropique de phase (FMP) peuvent résulter de la température de frittage et du temps de son maintien. Divers dopants sont généralement ajoutés dans PZT pour améliorer les propriétés diélectriques et piézoélectriques pour une technologie d'application des plus exigeantes [3- 5]. Ces dopants sont regroupés en deux groups hard (dopés avec des accepteurs) et soft (dopés avec des donneurs). Comparé à des matériaux non dopés le "hard" PZT montre souvent des propriétés moins élevées mais plus stables après vieillissement. Par contre le "soft" PZT montre des propriétés plus élevées et une insensibilité au vieillissement [6].



Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes intéressés à la substitution de couple ( $Zr^{4+}/Ti^{4+}$ ) avec le  $P^{5+}$  et de voir son effet sur la température de frittage et les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la solution solide:  $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$ .

Le présent travail est composé de trois chapitres:

Dans le chapitre I, nous présenterons un aperçu général relatif aux diélectriques et aux céramiques. Ensuite, nous donnerons quelques notions de base relatives à la piézo-électricité, la ferroélectricité et la pyroélectricité de ces matériaux céramiques. Puis, nous passerons aux caractéristiques de la structure pérovskite. Enfin, nous aborderons les solutions solides de type PZT, la notion des domaines ferroélectriques, le dopage et les applications des matériaux piézo-électriques.

Dans le chapitre II, il sera question d'abord des techniques expérimentales pour la synthèse des échantillons en céramique par voie solide. Nous aborderons ensuite la caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX), la caractérisation morphologique par microscope électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM). Enfin, on passera en revue les différents montages électriques pour les mesures diélectriques et piézoélectriques.

Le chapitre III sera consacré à l'étude de l'effet de l'addition de  $P_2O_5$  sur la morphologie, la microstructure et les propriétés diélectriques, piézoélectriques et mécaniques du système  $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})]O_3$  en fonction de la température, de la température de frittage et de la fréquence sur le comportement des différents facteurs électriques. Les principaux résultats seront présentés et discutés.

A partir de l'évolution des propriétés électriques et des propriétés piézoélectriques et sur la base des mesures réalisées, nous avons pourrons dégager quelques idées sur le matériau envisagé.

Enfin, la conclusion résume tout d'abord l'essentiel de notre travail, puis présente les résultats optimaux du nouveau matériau.

## Références bibliographiques

- [1] **L. Hamza**, *étude, élaboration et caractérisation des céramiques piézoélectriques*, Thèse de doctorat, Constantine (2011).
- [2] **E. Boucher**, *Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique*, Thèse de doctorat, Lyon (2002).
- [3] **S.K. Mishra, D. Pandey and A.P. Singh**, *Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  ceramics*, *Applied Physics Letters*, Vol. 69, (1996), 1707.
- [4] **M. I. Morozov and D. Damjanovic**, *Hardening-softening transition in Fe-doped  $Pb(Zr,Ti)O_3$  ceramics and evolution of the third harmonic of the polarization response*, *Journal of Applied Physics*, Vol. 104, (2008), 34107.
- [5] **M. I. Morozov and D. Damjanovic**, *Charge migration in  $Pb(Zr,Ti)O_3$  ceramics and its relation to ageing, hardening, and softening*, *Journal of Applied Physics*, Vol. 107, (2010), 34106.
- [6] **L. Jin**, *Broadband Dielectric Response in Hard and Soft PZT: Understanding Softening and Hardening Mechanisms*, Lausanne (2011).

# **Chapitre I**

## ***Généralités sur les céramiques***

## 1. Introduction

Technique millénaire, la *céramique* (du grec *keramikos*, « argile cuite ») est le premier matériau que l'homme ait fabriqué par transformation de matières premières. C'est l'art dont les procédés ont le moins changé: on façonne une pâte que l'on cuit dans un four pour effectuer la transmutation de matière qui aboutira à un objet de céramique. Les céramiques doivent leurs qualités distinctives tant à la composition de la pâte qu'aux modalités de cuisson. Les premières céramiques employées étaient les *silicates*. Elles étaient utilisées pour les poteries émaillées. Elles ont connu ensuite une utilisation plus étendue allant de la porcelaine aux appareils sanitaires. Les *oxydes* purs, les *carbures*, les *borures*, les *nitrures*, les *siliciures*, les *sulfures* ont été successivement inclus dans la catégorie des céramiques. Il faut, tout de même, distinguer deux types de matériaux:

- ✓ les *céramiques traditionnelles* (silico-alumineux), qui sont issues de matières premières naturelles (argile, kaolin, quartz) et généralement mises en œuvre par coulée (barbotine).
- ✓ les *céramiques techniques* (associations métal-métalloïde), obtenues le plus souvent par *frittage* (traitement thermomécanique qui, dans un premier temps, provoque la cohésion de granulés de poudre avec un « aggloméré » préparé par compression à froid, cette ébauche étant ensuite chauffée dans des fours spéciaux) ou *électrofusion* (les oxydes sont coulés directement dans un moule).

Nous nous intéresserons à ce deuxième type qui doit son apparition aux céramistes sollicités pour développer de nouveaux matériaux très fiables, très performants et nécessitant l'utilisation de nouvelles technologies. Ces céramiques mettent à profit leurs propriétés électriques, isolantes, magnétiques, optiques, supraconductrices, thermiques, thermomécaniques...etc [1,2].

Dans ce chapitre nous présenterons des définitions générales sur les diélectriques, les céramiques et les importantes propriétés qui apparaissent dans ces matériaux comme la piézoélectricité et la ferroélectricité. Ensuite nous donnerons les conditions sine qua non pour qu'un matériau présente l'effet piézoélectrique. Enfin nous présenterons les matériaux ferroélectriques de structure pérovskite.

## **2. Les diélectriques**

Contrairement aux métaux, les matériaux diélectriques parfaits ne possèdent pas de charges libres qui peuvent se déplacer sous l'effet d'un champ électrique extérieur, mais les diélectriques réels peuvent trouver des charges libres qui ne peuvent se déplacer que très faiblement sous l'effet d'un champ électrique. Ces charges sont créées par les impuretés et les défauts du diélectrique. Malgré l'impossibilité des milieux diélectriques de conduire le courant, ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques. En effet, les atomes qui constituent le matériau peuvent présenter des dipôles électrostatiques qui sont susceptibles d'interagir avec un champ électrique, cette interaction se traduit par la création d'une polarisation reliée à ce champ électrique. La propriété principale qui décrit le diélectrique est appelée: la permittivité relative ou la constante diélectrique  $\epsilon_r$  [3-5].

## **3. Les céramiques**

Le terme céramique échelonne souvent des objets rustiques comme les argiles, les briques et les tuiles mais il signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mises en forme) et densifiées par un traitement thermique (le frittage). La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est-à-dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés entre eux par des joints de grains comme illustré en figure I.1 [6].

## **4. Propriétés des céramiques**

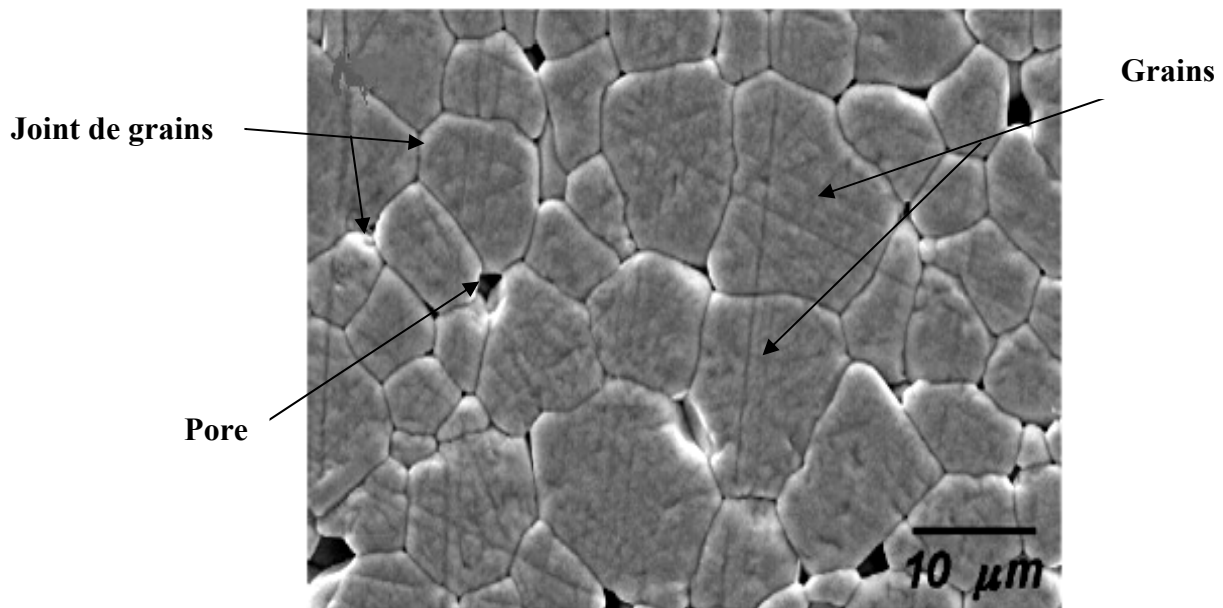
Les propriétés des céramiques dépendent de la structure du matériau (nature des atomes et du type de liaison) et de la méthode de leur fabrication.

### **4.1. Propriétés Générales**

#### ***a. La microstructure***

On définit la microstructure d'un matériau par la distribution et l'arrangement des phases comportant un grand nombre de microstructures bien ordonnées (grains) qui sont reliés entre eux par des zones moins ordonnées (joint de grains) (figure I.1). Ainsi, il existe

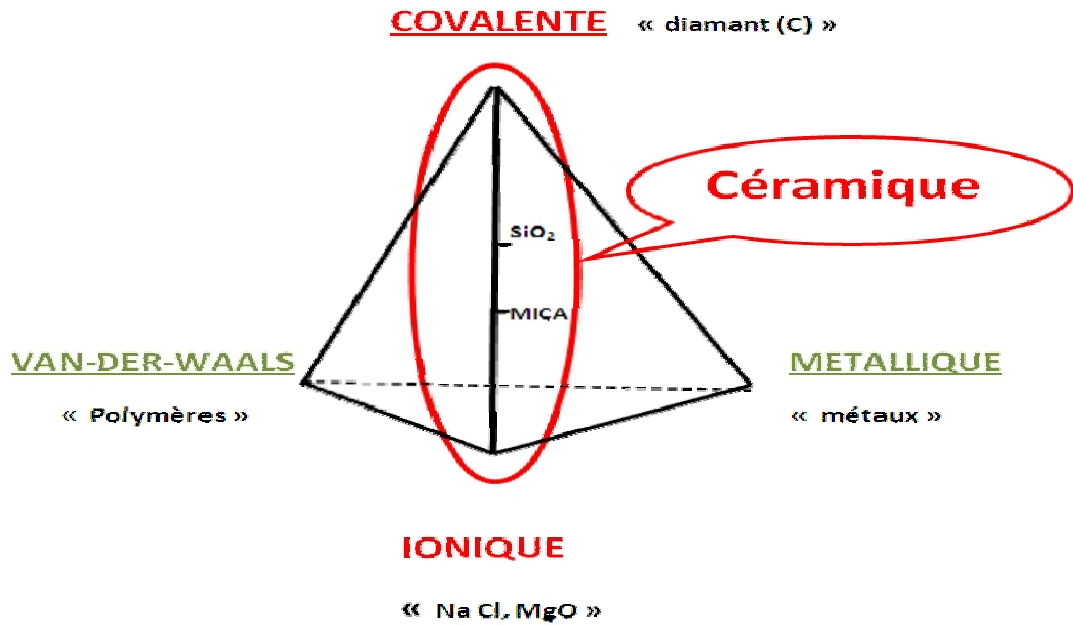
toujours une proportion plus ou moins importante de porosité. Cette dernière qui est une discontinuité dans les matériaux, est responsable en partie de leur fragilité. La plupart des céramiques sont préparées à partir de poudres consolidées et englobées (rendues plus stables et solides) par un traitement thermique «FRITTAGE» qui permet de transformer la poudre en une pièce massive bien densifiée. Elle peut être sous forme de poudre, couche mince, fibre...etc.



*Figure I.1: Microstructure typique [7].*

### *b. Liaison chimique*

On différencie les céramiques à caractère majoritairement covalent et celles à caractère majoritairement ionique dans leurs liaisons atomiques. Donc on a une association de deux liaisons ioniques et covalentes dites: liaisons iono-covalentes (figure I.2).



*Figure I.2: Illustration des différents types de liaisons, ainsi la zone des liaisons concernant les céramiques et les verres (zone en rouge).*

En général, une céramique est constituée d'un métal associé à un non-métal par exemple:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  ...etc. Quelques exceptions cependant sont à relever: certaines céramiques constituées de deux non-métaux, exemples:  $\text{SiC}$ ,  $\text{BN}$ ...etc. Les céramiques iono-covalentes, montrent une bande de valence remplie et une bande de conduction entièrement vide d'où leur propriétés d'isolants.

Les températures de fusion des céramiques sont très élevées, car les liaisons iono-covalents sont très stables et très fortes. Le schéma ci-dessous présente le développement de quelques propriétés des céramiques qui dépendent de la liaison forte de type iono-covalente, comme le montre la figure I.3.

### Covalente et /ou ioniques fortes

dureté ↗	transition fragile ductile (à HT) ↘
fragilité ↗	fluage HT
M. Young ↗	Dilatation thermique ( $\alpha$ ) ↘
T fusion ↗	résistance corrosion oxydation ↗
Isolant elect. ↗	
Isolant ther. ↗	

*Figure I.3: Propriétés des céramiques en fonction de liaison iono-covalente.*

## 4.2. Propriétés Physiques

### 4.2.1. La di-électricité

Les matériaux diélectriques sont des substances qui ont une conductivité électrique faible. Cette définition nous permet donc de considérer comme synonyme les deux mots diélectrique et isolant. On distingue deux types de diélectriques.

#### *Les diélectriques idéaux*

Les matériaux diélectriques idéaux sont des matériaux qui ne sont pas conducteurs du courant électrique puisqu'ils ne contiennent pas de charges libres dans leur structure.

#### *Les diélectriques réels*

Ils contiennent un certain volume de charges libres provenant des impuretés. Ainsi, on peut observer une très légère conduction surfacique, surtout en basses fréquences.

#### *Autrement:*

Un matériau est dit diélectrique lorsqu'il se polarise quand il est placé dans un champ électrique, c'est-à-dire, qu'il se comporte comme une collection de dipôles élémentaires qui s'orientent suivant le sens du champ électrique [8].

Les qualités électriques des céramiques sont liées aux propriétés suivantes ou à leurs combinaisons [9,10]:

- ✓ permittivité diélectrique.
- ✓ facteur de pertes.
- ✓ rigidité diélectrique.
- ✓ résistivité.

#### *a. La permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ )*

La constante diélectrique  $\epsilon_r$  décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique (figure. I.4). Cette constante physique correspond à une mesure de la polarisabilité d'une substance. Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique et plus sa constante diélectrique est élevée [11]. Dans la littérature, on parle souvent de la constante diélectrique relative  $\epsilon_r = (\epsilon / \epsilon_0)$  **qui représente le rapport entre la constante diélectrique du matériau et celle du vide prise comme référence  $\epsilon_0$  ( $8,8534 \cdot 10^{-12}$  F/m).** La capacité de ce condensateur est exprimée par la relation (I.1).



$$C = \varepsilon (S / d) \tag{I.1}$$

Dans cette expression:

**S**: représente la surface des armatures.

**d**: la distance entre celles-ci.

Si le condensateur est sous forme d'une céramique, alors **S** sera la surface des faces métallisées et **d** l'épaisseur entre celles-ci. Cette capacité est comparée à celle d'un condensateur où le diélectrique est le vide. Elle est exprimée par:

$$C_o = \varepsilon_o(S/d) \tag{I.2}$$

En comparant ces deux expressions, on obtient:

$$\varepsilon_r = (\varepsilon / \varepsilon_o) = (C / C_o) \tag{I.3}$$

La quantité de charge **Q** devient alors  $Q = C.V = \varepsilon_r.C_o.V$ . Mais tous les diélectriques ne sont pas parfaits, il existe toujours à basses fréquences une faible conductivité liée à différents mécanismes microscopiques (défauts notamment). On parle alors de pertes diélectriques. Pour tenir compte de ces pertes, il convient alors d'exprimer la constante diélectrique relative sous la forme complexe suivante:  $\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' + i.\varepsilon_r''$ .  $\varepsilon_r'$  représente la partie réelle de la permittivité relative alors que  $\varepsilon_r''$  est liée aux pertes du système.

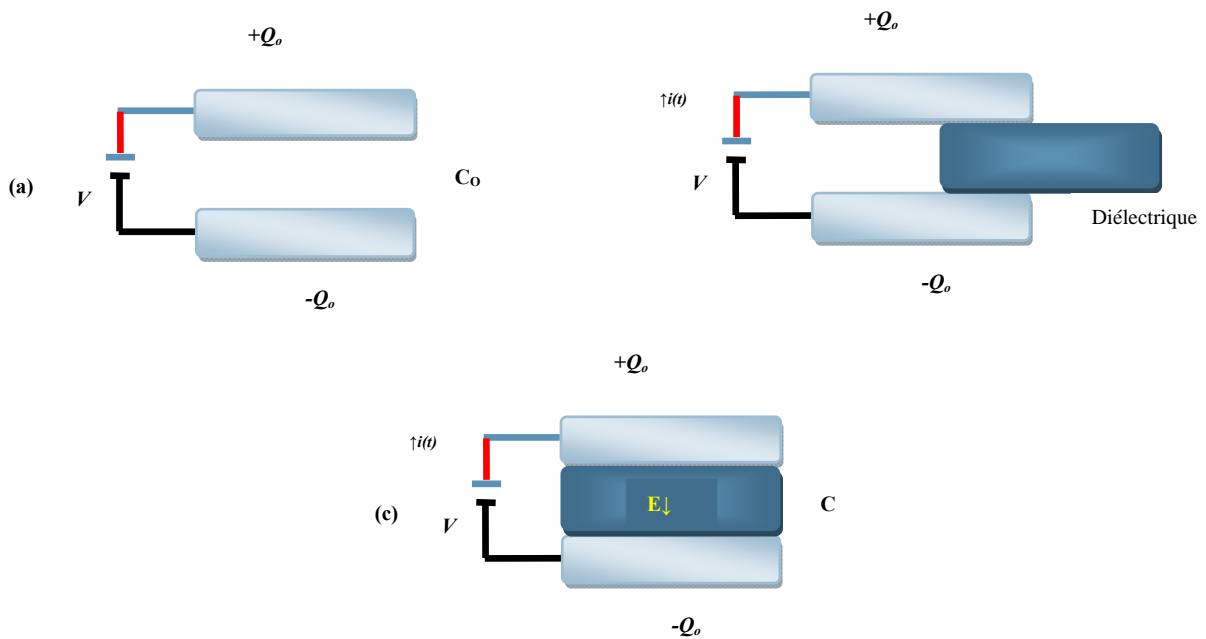


Figure I.4: Schéma d'un condensateur : (a) doté d'un vide, (c) assorti d'un matériau diélectrique.

**b. L'angle de perte (tgδ):**

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

Le courant réel est représenté par:

$$I_r = dQ/dT \quad (I.4)$$

Avec  $Q = CV = \epsilon_r \cdot C_0 \cdot V$ . Donc en dérivant  $Q$ , on obtient l'expression suivante:

$$I_r = i \cdot \omega \cdot \epsilon_r \cdot C_0 \cdot V + \omega \cdot \epsilon''_r \cdot r \cdot C_0 \cdot V \quad (I.5)$$

Où  $\omega = 2\pi f$  est la pulsation du signal. Or  $I_r = I_c + I_f$  et on obtient par analogie

$$I_c = i \cdot \omega \cdot \epsilon'_r \cdot C_0 \cdot V \qquad I_f = \omega \cdot \epsilon''_r \cdot r \cdot C_0 \cdot V$$

Notons que  $I_c$  représente le courant de charge aux bornes du condensateur tandis que  $I_f$  représente le courant de fuite à l'intérieur de la céramique.

Les pertes diélectriques sont souvent très faibles. La partie imaginaire est donc très petite devant la partie réelle. On parle alors parfois d'angle de perte, exprimé en pourcents, et défini par:

$$\tan \delta = I_f / I_c = \epsilon''_r / \epsilon'_r \quad (I.6)$$

Cette appellation s'explique par le fait que cet angle  $\delta$  est l'angle formé par les vecteurs de champ électrique et de déplacement électrique dans le plan complexe.

**c. Rigidité diélectrique**

Il existe un champ maximal que peut supporter un matériau diélectrique. Au-delà de ce champ, le matériau ne peut plus contenir les charges électriques sur ses électrodes et devient brusquement conducteur. Ce champ s'appelle le champ de rupture diélectrique ou de claquage. Cette valeur dépend de beaucoup de facteurs comme la température, la présence d'humidité ou de contaminants, la géométrie, le volume d'isolant ...etc. Le calcul

de ces champs de rupture est d'une importance considérable pour l'ingénierie des équipements haute tension. Faisons un survol rapide du concept de rupture diélectrique pour les matériaux [12]. La rigidité électrique permet de déterminer l'épaisseur minimale d'isolant à utiliser, sous une tension donnée, pour éviter le claquage (passage brusque du courant à travers l'isolant), quand la température augmente, la tension de claquage diminue.

#### ***d. La résistance d'isolement, La résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité ( $\gamma$ ) électrique***

La résistance d'isolement R traduit une imperfection du matériau diélectrique isolant qui présente une certaine conductivité électronique et ionique. Elle dépend de la température, qui accroît la mobilité ainsi que la concentration des porteurs de charge, de la tension continue appliquée et du temps écoulé après la mise sous tension. Les impuretés au sein du matériau, les pollutions de surface et les effets de bord influencent fortement la valeur et le comportement de la résistance d'isolement d'un diélectrique.

La résistivité électrique  $\rho$  est déduite directement de la valeur de la résistance R par la relation :

$$R = \rho \cdot \frac{\Phi}{S} \quad (\text{Ohm}) \quad (I.7)$$

La résistivité est le deuxième paramètre avec  $\tan\delta$  qui rend compte des pertes énergétiques dans le matériau diélectrique [13].

La conductibilité ou la conductivité électrique n'est que l'inverse de la résistivité [14].

#### **4.2.2. La polarisation diélectrique**

Lorsqu'un matériau est soumis à un champ électrique, le déplacement des charges positives et négatives provoque l'apparition de dipôles. A des fréquences suffisamment faibles, tous les dipôles se réorientent selon la direction du champ. La polarisation est alors maximale et est égale à  $P_t$ . La connaissance de l'origine des différents moments dipolaires électriques dans un matériau est fondamentale pour l'étude des propriétés diélectriques. Ces moments dipolaires, de par leur nature, réagissent différemment sous l'action du champ électrique extérieur. De manière générale, la polarisation totale d'un matériau diélectrique résulte de la contribution de ces divers mécanismes [15,16]:

$$P_t = P_e + P_i + P_o + P_c \quad (I-8)$$

Où  $P_t$ ,  $P_e$ ,  $P_i$ ,  $P_o$  et  $P_c$  représente respectivement la polarisation électronique, ionique, par orientation et par charge d'espèce. Ces polarisations apparaissent à différentes fréquences car elles ont pour origines différents phénomènes. Ces différents phénomènes de polarisation sont représentés dans le tableau I.1 [17,18].

**La polarisation électronique:** est présente dans tous les diélectriques, sans exception. Elle apparaît quand le centre de masse du noyau et du nuage électronique des atomes ne sont plus les mêmes (déformation du nuage électronique des atomes). Elle s'établit en un temps extrêmement court ( $10^{-15}$  s), elle est donc indépendante de la fréquence jusqu'au domaine de l'ultraviolet. La déformation de l'orbite qui l'accompagne est élastique, c'est-à-dire que le travail nécessaire à son apparition n'est pas converti en chaleur, mais est intégralement restitué une fois le champ électrique annulé. La polarisation élastique électronique ainsi que les dipôles induits disparaissent lorsque le champ est supprimé.

**Tableau I.1: Les différents types de polarisation [19].**

Type de polarisation	$E=0$	$E \rightarrow$
Electronique		
Ionique		
Par orientation		
Interfaciale		

**La polarisation ionique:** est due au mouvement des ions autour de leur position d'équilibre. Lorsqu'un cristal ionique est plongé dans un champ électrique, les forces coulombiennes qui s'exercent sur les ions de signes opposés sont en sens inverse, de sorte que les ions tendent à s'écarter les uns des autres, cette action étant contrebalancée par les forces de cohésion du cristal. Le modèle classique des oscillateurs harmoniques permet de rendre compte de ce phénomène.

**La polarisation par orientation (dipolaire):** appelée polarisation de Debye, consiste en l'orientation, sous l'action du champ électrique, des molécules polaires, c'est-à-dire celle qui possèdent un moment dipolaire permanent. La structure de ces molécules est asymétrique: « le centre de gravité résultant de toutes les charges négatives d'une telle molécule ne coïncide pas avec toutes les charges positives - la molécule est un dipôle électrique ». Le caractère dipolaire est généralement propre aux molécules des composés chimiques ayant des liaisons ioniques, mais également aux composés ayant des liaisons covalentes qui ont une structure asymétrique. Ce phénomène de polarisation décrit le comportement des condensateurs électrochimiques.

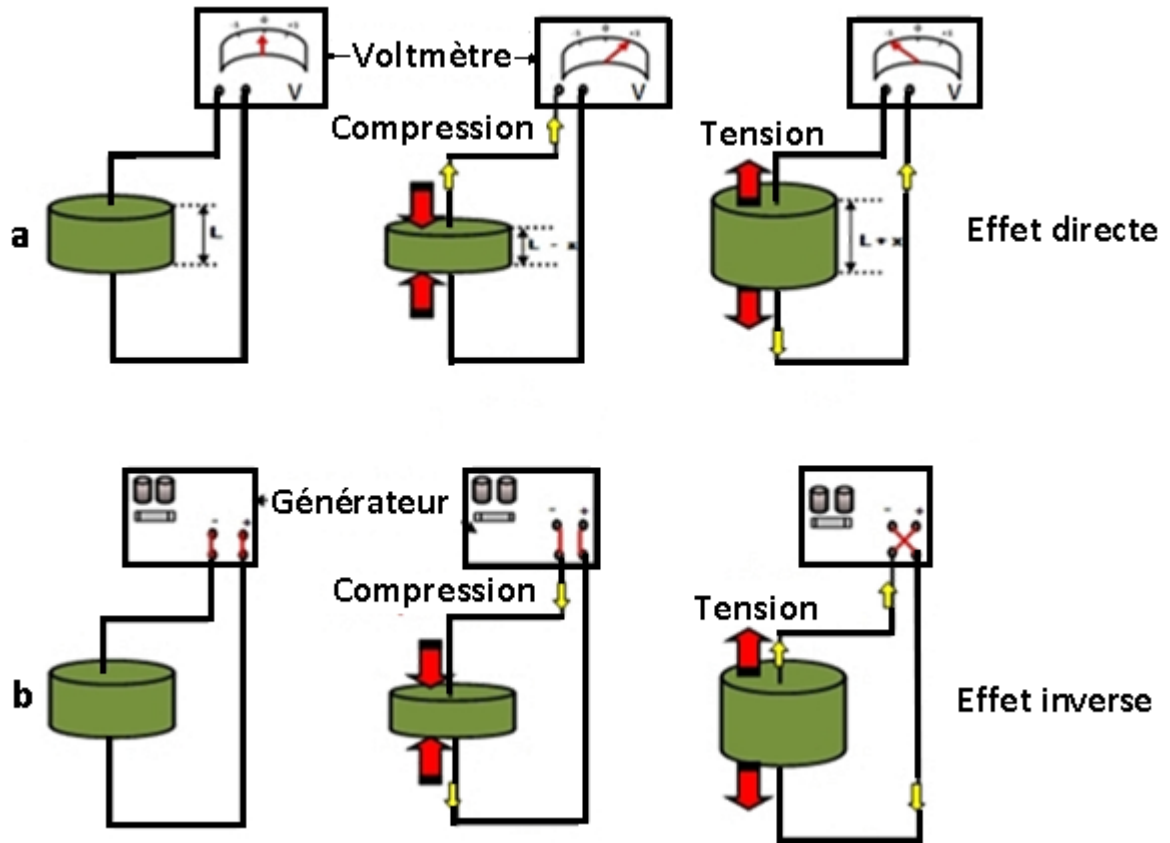
**La polarisation interfaciale:** est liée aux mouvements des charges électroniques libres à l'intérieur des grains des matériaux hétérogènes. Ces charges s'accumulent autour des défauts présents dans la structure comme les joints de grains. Chaque grain de matériau devient alors un dipôle où les charges s'accumulent sur les parois opposées de celui-ci.

Comme les polarisations varient en fonction de la fréquence, alors ces phénomènes sont plus ou moins efficaces en fonction de celle-ci. Cela signifie que ces phénomènes ne sont pas parfaits et sont en grande partie à l'origine des pertes dans le matériau.

### 4.2.3. La Piézoélectricité

#### a. Définition

La piézoélectricité, qui littéralement veut dire pression (piézo signifie pression en Grec) et électricité a été expliquée par Pierre et Jacques Curie en 1880 [20]. Cady a défini la piézoélectricité de la façon suivante: « *polarisation électrique produite par des contraintes mécaniques dans les cristaux se rapportant à certaines classes, la polarisation étant proportionnelle à la contrainte et changeant de signe avec* » [21]. Deux effets existent: l'effet piézoélectrique direct défini comme étant l'apparition de charges électriques par l'application d'une pression (figure I.5.a) et l'effet piézoélectrique inverse caractérisé par l'apparition d'une déformation à l'application d'un champ électrique, dont la nature (expansion ou contraction) dépendant de la polarité (figure I.5.b). L'effet direct peut être utilisé dans les capteurs, tandis que l'effet indirect est à la base des actionneurs. L'épaisseur de la céramique augmente si le champ électrique appliqué est dans le même sens que le champ électrique de polarisation ( $P$ ). Si l'on inverse le sens du champ électrique, l'allongement change de signe, c'est-à-dire que l'on passe d'une dilatation à une compression.



**Figure I.5: Illustration des effets Piézoélectriques d'un matériau en céramique:**

**a) Effet direct    b) effet inverse.**

**b. La piézoélectricité naturelle**

Certains cristaux existant naturellement tel que le Quartz sont piézoélectriques. La maille du Quartz est composée d'atomes de Silicium portant une charge électrique positive et d'atomes d'oxygène portant une charge électrique négative. Sur la figure I.6, on voit bien qu'en l'absence de déformation, le barycentre des charges positives est confondu avec celui des charges négatives (représenté par le point noir au milieu). Par contre, si l'on applique une force de compression, la maille cristalline se déforme de telle sorte que les barycentres des charges positives et négatives s'écartent. Ainsi, sera créé un dipôle électrique qui, par réaction, va faire apparaître des charges de signes opposés sur les deux électrodes, c'est l'effet piézoélectrique direct. Au contraire, si l'on crée une différence de potentielle entre les électrodes pour y apporter des charges électriques, c'est alors la maille cristalline qui se déforme pour rétablir l'équilibre des forces électrostatiques, c'est l'effet inverse ou réciproque.

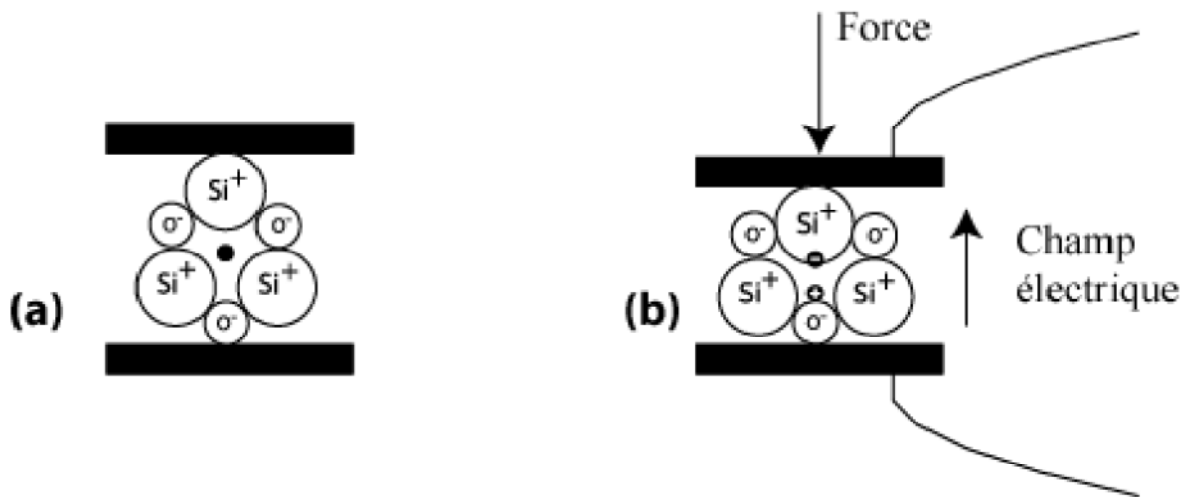


Figure I.6: Piézoélectricité du Quartz naturel à l'équilibre (a) et avec une force appliquée (b).

### c. Origine de la piézo-électricité

Dans les solides cristallins, la piézoélectricité est directement liée à la symétrie des cristaux et se manifeste par une polarisation de la maille. Ce moment dipolaire est créé par la séparation du centre de gravité des charges positives et de celui des charges négatives, suite aux déformations sous l'action de contrainte.

Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale pour l'existence ou non de la piézoélectricité. Tout corps présentant un centre de symétrie ne peut être piézoélectrique alors que les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent l'être (figure I.7).

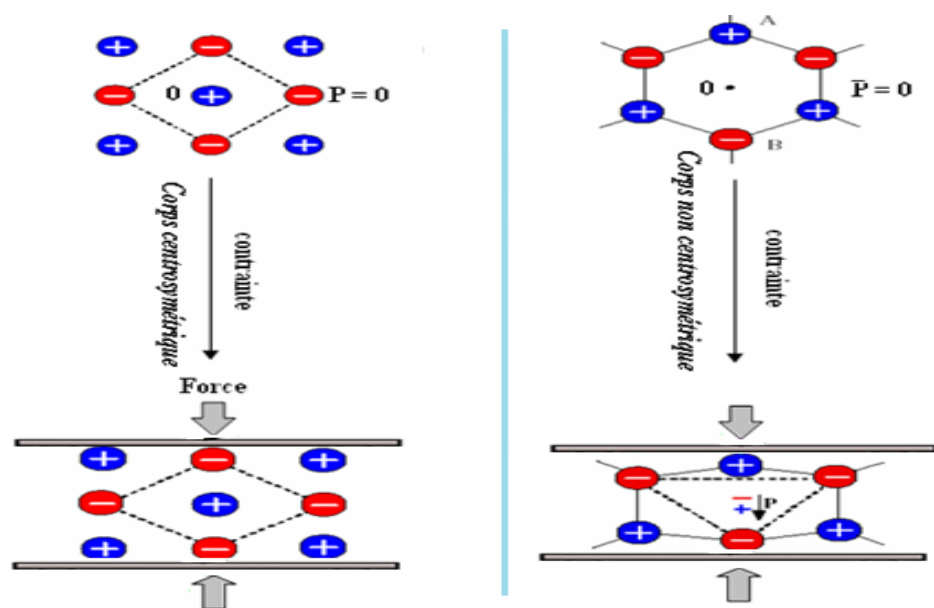


Figure I.7: Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité.



#### d. Matériaux piézoélectriques

Tous les matériaux ne sont pas piézoélectriques, en effet, il faut déjà que la maille cristalline ne possède pas de centre de symétrie, autrement dit, tous les matériaux piézoélectriques sont anisotropes. Ceci signifie qu'ils possèdent des propriétés physiques variant selon la direction considérée. Les 32 classes cristallines existantes peuvent être divisées en deux groupes dépendant de l'existence d'un centre de symétrie: 21 sont dépourvues de centre de symétrie (figure I.8). Parmi celles-ci, 20 sont piézoélectriques, dont 10 présentent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ électrique; elles sont dites pyroélectriques et polaires en raison de la variation de la polarisation spontanée avec la température. L'organisation montre qu'il existe un sous groupe des pyroélectriques pour lesquels l'axe polaire, support d'un dipôle permanent, est mobile dans le réseau cristallin sous l'influence d'un champ électrique extérieur, c'est les cristaux ferroélectriques [22, 23].

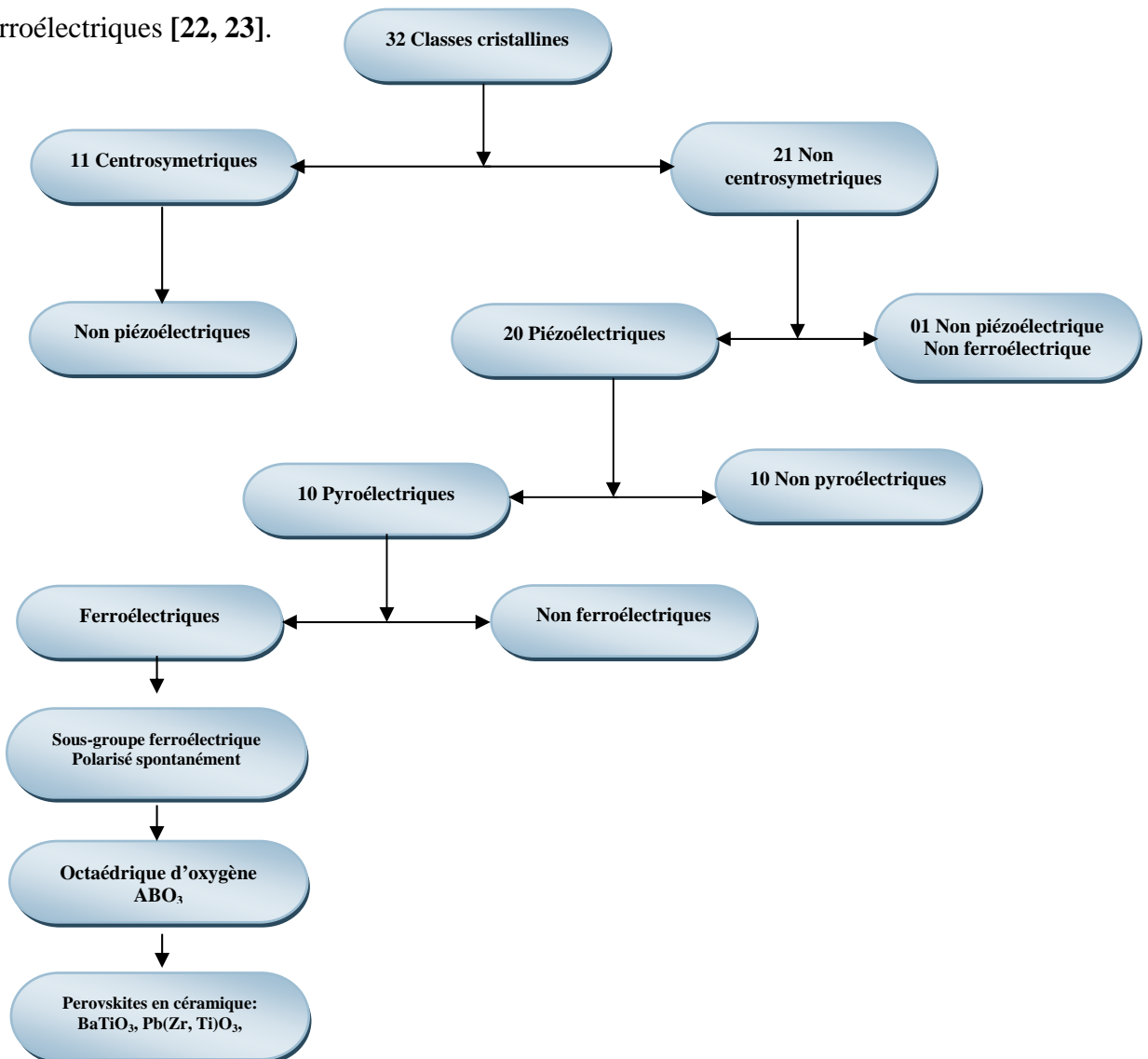


Figure I.8: Hiérarchisation des classes cristallines.

#### 4.2.4. La pyroélectricité

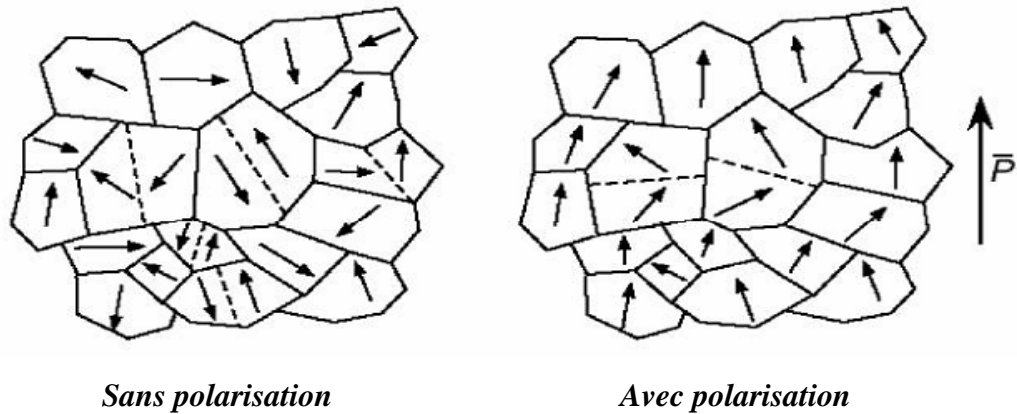
L'effet pyroélectrique a été nommé par J.P. Glusker, c'est le développement des charges électriques sur les surfaces de certains cristaux non centrosymétriques et optiquement actifs qui possèdent un axe polaire dans leurs réponses à un changement de température, les matériaux pyroélectriques sont polaires car ils présentent une polarisation spontanée. L'intensité de cette polarisation est directement dépendante de la température, selon une loi monotone qui stipule que tout changement de la température du cristal entraîne l'apparition ou la disparition des charges électriques sur les faces du cristal, perpendiculaires à l'axe polaire et donne donc naissance à un courant mesurable dans un circuit extérieur [24].

#### 4.2.5. La ferroélectricité

##### *a. définition*

Les cristaux ferroélectriques forment un sous groupe des cristaux pyroélectriques dont leur axe polaire, support d'un dipôle permanent, est mobile dans un réseau cristallin sous l'influence d'agents extérieurs autres que la température: champ électrique, contrainte [24]. Le terme ferroélectricité, fut employé pour la première fois par Muller en 1935 qui a fait l'analogie entre le comportement hystérésis de la polarisation électrique macroscopique en fonction du champ électrique appliqué et celle de l'aimantation en fonction du champ magnétique dans les substances ferromagnétiques.

Un matériau ferroélectrique est divisé en régions dans lesquelles les dipôles sont orientés de façon unidirectionnelle. Chaque région, appelée *domaine ferroélectrique*, présente donc une polarisation spontanée homogène et uniforme. Par contre l'orientation de la polarisation varie d'un domaine à un autre. La frontière entre deux domaines est appelée *paroi ou mur de domaines*. Suivant la structure cristallographique du matériau, les domaines formés peuvent être  $180^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $71^\circ$  et  $109^\circ$ . Les domaines à  $180^\circ$  basculent complètement car le réseau ne subit pas une déformation structurale, en revanche, les domaines à  $71^\circ$ ,  $109^\circ$  et  $90^\circ$  induisent des déformations importantes du réseau cristallin qui se traduisent par une réorientation partielle de ces domaines (figure I.9).

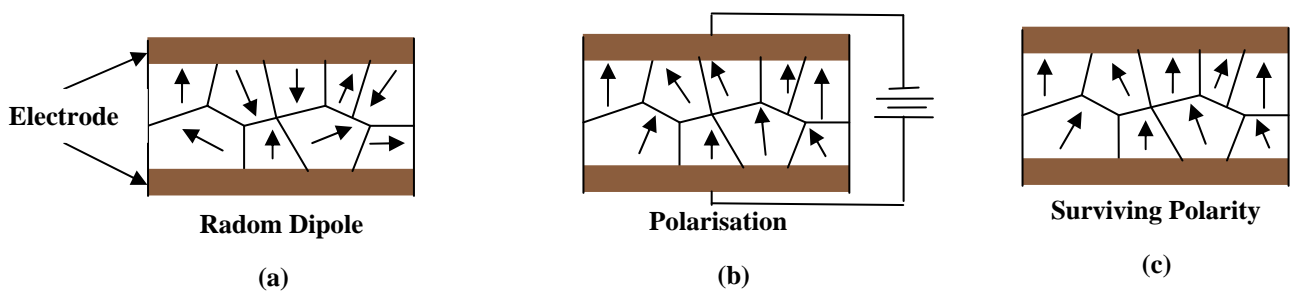


**Figure I.9: Représentation en 2D des domaines ferroélectriques.**

**b. Polarisation et domaines ferroélectriques**

Pour la plupart des matériaux ferroélectriques soumis à des sollicitations mécaniques, électriques ou thermiques répétées, les dipôles ne conservent plus leur orientation initiale au cours du temps. La polarisation rémanente se modifie au cours du temps et décroît sensiblement suivant les conditions d'utilisation du matériau. Cependant, dans le cas de solutions solides de PZT, la polarisation du matériau se stabilise vis-à-vis des sollicitations extérieures.

La polarisation spontanée est limitée aux *domains ferroélectriques*, mais la polarisation spontanée globale d'un cristal ferroélectrique est la somme vectorielle de la polarisation spontanée de tous les domaines. Généralement dans les PZT, une polarisation macroscopique est faible voire nulle (Figure I.10.a), d'où la nécessité d'une polarisation artificielle (figure I.10.b) permettant d'introduire l'anisotropie nécessaire à l'existence de la piézoélectricité, c'est-à-dire, la céramique est soumise à un champ électrique externe intense supérieur au champ coercitif ( $E_c$ ) sous certaines conditions spécifiques de température et de durée (figure I.10.c).

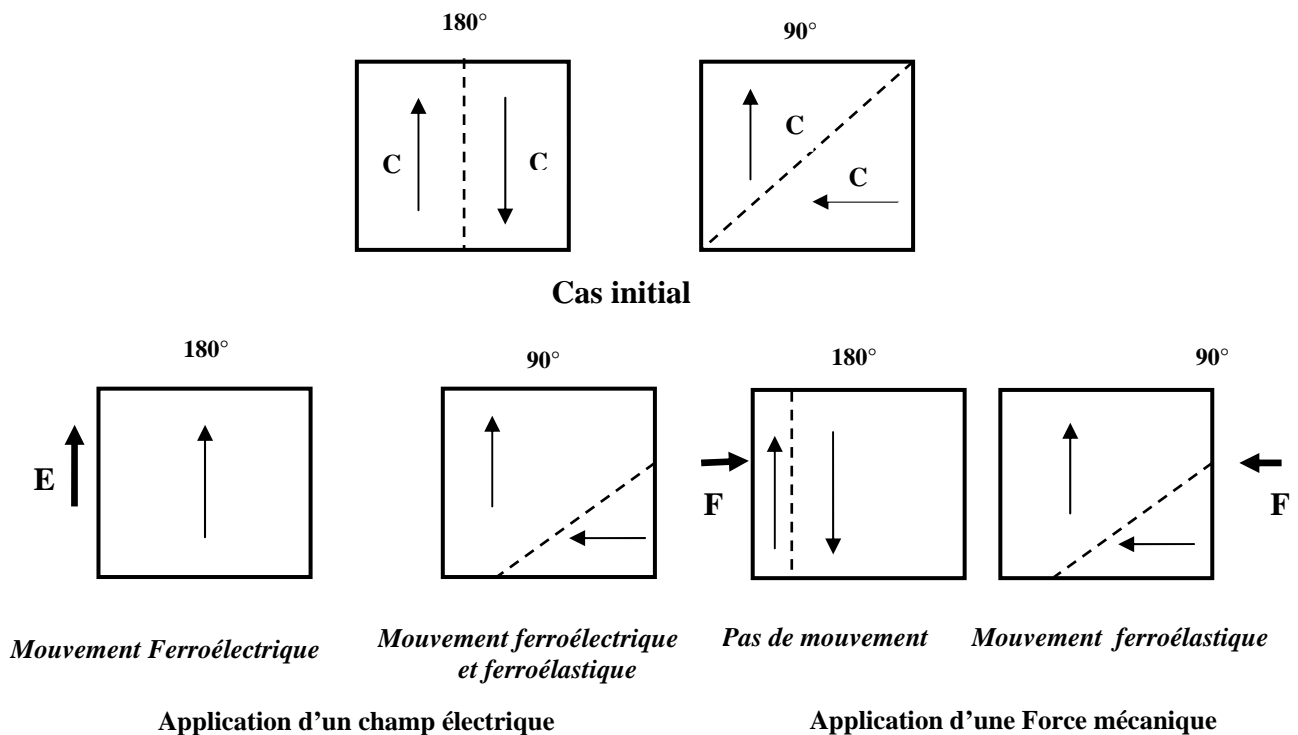


**Figure I.10: Polarisation d'une céramique pour générer l'effet de piézoélectricité.**

D'après Grange [25], 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 de la maille.

M. Demartin [26] précise que les domaines ferroélectriques correspondent au cas où l'orientation des domaines est d'origine électrique (le sens de polarisation joue un rôle), alors que les domaines ferroélastiques correspondent au cas où le sens du dipôle électrique n'intervient pas et quand seule l'orientation de la maille cristallographique joue un rôle lors de l'application d'une force mécanique (Figure I.11).

Les domaines ferroélectriques se forment généralement pour minimiser l'énergie élastique associée aux contraintes mécaniques subies par le matériau lors de la transition de phase paraélectrique ferroélectrique, et forment entre eux des angles qui diffèrent selon la phase en présence. (Les domaines à  $90^\circ$  minimisent l'énergie élastique alors que les domaines à  $180^\circ$  minimisent l'énergie électrique).



**Figure I.11: Mouvement des parois de domaines ferroélectriques et ferroélastiques. Cas d'une maille quadratique. Les domaines à  $180^\circ$  sont uniquement ferroélectriques, les domaines à  $90^\circ$  sont ferroélectriques et ferroélastiques [26].**

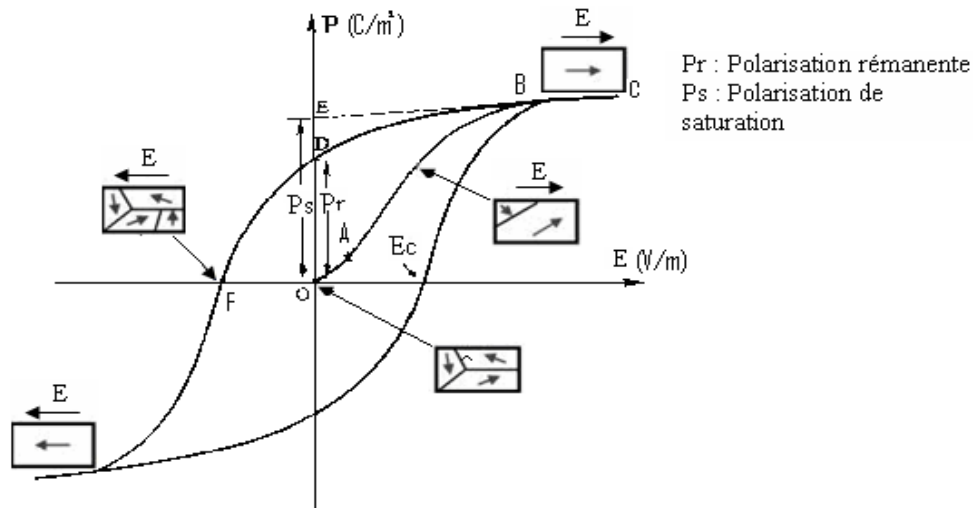
### ***c. Ferroélectricité et transitions de phases***

La ferroélectricité n'existe que dans un domaine restreint de température. Elle disparaît habituellement au-dessus d'une certaine température. La borne inférieure de ce domaine est de 0 K, la borne supérieure appelée température de transition ou *température de Curie*  $T_c$  est celle pour laquelle se produit une transition de phase cristallographique qui fait passer la structure du composé d'une classe polaire à une symétrie de classe non polaire appelée *état paraélectrique*. Ce changement de symétrie ( $T > T_c$  (état paraélectrique)  $\rightarrow T < T_c$  (état ferroélectrique)) s'accompagne d'une réduction de la symétrie du cristal (perte du centre de symétrie). En règle générale, ces transitions se font vers des phases cristallines possédant de moins en moins d'éléments de symétrie.

Pour les températures supérieures à  $T_c$ , le comportement est voisin de celui d'un diélectrique linéaire. Le terme de diélectrique paraélectrique s'applique donc à un diélectrique dont on sait qu'à température plus basse il présentera les caractères de la ferroélectricité. On dit de ce diélectrique qu'il est dans la phase cristalline *prototype* du ferroélectrique, c'est à dire dans la phase qui donnera naissance à la phase ferroélectrique de plus basse symétrie à basse température [27]. Lorsque la température tend vers  $T_c$ , outre la structure cristalline, les grandeurs physiques de nature diélectrique (permittivité, polarisation,...) ou élastique (module d'élasticité, déformation spontanée,...) vont présenter un comportement anormal. Leur détermination en fonction de la température pourra permettre de mieux caractériser la transition ferroélectrique – paraélectrique (transition *FE-PE*).

### ***d. Le cycle d'hystérésis ferroélectrique***

Ce cycle représente la variation de la polarisation  $\vec{P}$  en fonction du champ  $\vec{E}$ . Il peut être observé au moyen d'un montage de Sawyer-Tower, composé d'un générateur de tension alternative, d'électrodes et d'un oscilloscope. Le schéma général d'une boucle d'hystérésis est représenté sur la **figure I.12**.



**Figure I.12: Cycle d'hystérésis  $P = f(E)$  d'un matériau ferroélectrique.**

L'application d'un faible champ entraîne une relation quasi-linéaire des deux variables  $\vec{E}$  et  $\vec{P}$  comme nous pouvons le constater sur le segment OA. Cela peut s'expliquer par le fait qu'un faible champ ne permet pas de réorienter tous les domaines ferroélectriques du cristal. Bien entendu, plus le champ augmente, plus le nombre de domaines orientés dans la même direction que le champ augmente, et plus la polarisation croît (segment AB) jusqu'à ce que tous les domaines soient alignés avec le champ (segment BC): c'est le stade de saturation pour lequel le cristal est monodomaine. Lorsque le champ décroît, la polarisation diminue mais ne retourne pas à zéro (point D) et même lorsque le champ s'annule, le cristal conserve une polarisation appelée polarisation rémanente:  $P_r$ . La polarisation va s'annuler lorsque le champ  $\vec{E}$ , appliqué dans la direction opposée, atteint une certaine valeur (point F) nommée "champ coercitif". Comme précédemment, une augmentation du champ dans le sens opposé va entraîner un nouvel alignement des domaines et le cycle d'hystérésis est bouclé en inversant le champ  $\vec{E}$  une fois de plus [28].

#### 4.2.6. Le Vieillissement

Lorsque le matériau ferroélectrique et/ou piézoélectrique est soumis à des sollicitations mécaniques, électriques ou thermiques répétées, l'orientation des dipôles devient instable, surtout pour des domaines orientés à  $71^\circ$ ,  $90^\circ$  et  $109^\circ$  (suivant l'axe « 111 »).

La polarisation rémanente peut être modifiée et décroître sensiblement suivant les conditions d'utilisation du matériau.

Dans certains corps ferroélectriques, il apparaît un champ interne de direction opposé à l'axe de polarisation. Ce champ est induit par des charges d'espaces. Il en résulte un réarrangement des espèces placées dans une configuration de haute énergie vers des sites de plus faible énergie. Cela se traduit par une chute, d'abord rapide, puis plus lente de la polarisation rémanente, ce phénomène, généralement observé dans les solutions solides de PZT, stabilise le matériau vis-à-vis des sollicitations extérieures [29].

#### 4.2.7. L'élasticité

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

$$E = (\text{Contrainte} / \text{Déformation}) \quad (\text{N/m}) \quad (I.9)$$

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

## 5. Les céramiques piézoélectriques de type PZT

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 leurs propriétés supplantent de loin celles de toutes les autres familles de composés.

Les PZT sont préparés à partir d'un mélange binaire de  $\text{PbTiO}_3$  (ferroélectrique) et de  $\text{PbZrO}_3$  (antiferroélectrique) [30-33]. Il faut savoir que ce mélange est miscible en toutes proportions.

Le produit de ce mélange  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}, \text{Ti}_x)\text{O}_3$  a des caractéristiques piézoélectriques et diélectriques nettement supérieures à celles des composés initiaux [34].

Les propriétés de ces PZT sont optimales au voisinage de  $\text{PbZrO}_3$  52 % /  $\text{PbTiO}_3$  48 %, rapport qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques [35].

## 5.1. Description de la structure pérovskite PZT

La structure pérovskite  $ABO_3$  se présente sous la forme d'un arrangement compact d'ions A et B constituant un réseau cubique centré et les ions  $O^{2-}$  sont en forme cubique face centré (figure 1.13). Il est cependant plus simple de la décrire comme un réseau d'octaèdres  $BO_6$  liés par leurs sommets, le cation A occupe la cavité dite cuboctaédrique entre 8 octaèdres (figure 1.14) [36-39].

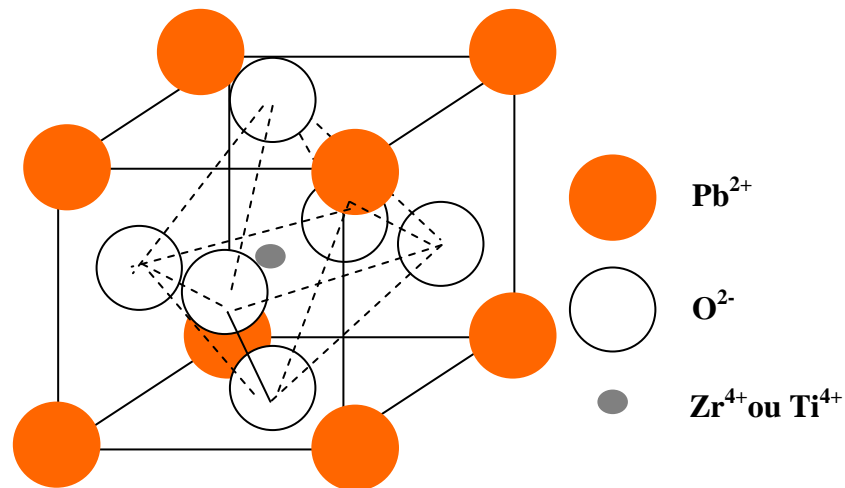


Figure I.13: Maille pérovskite cubique du PZT.

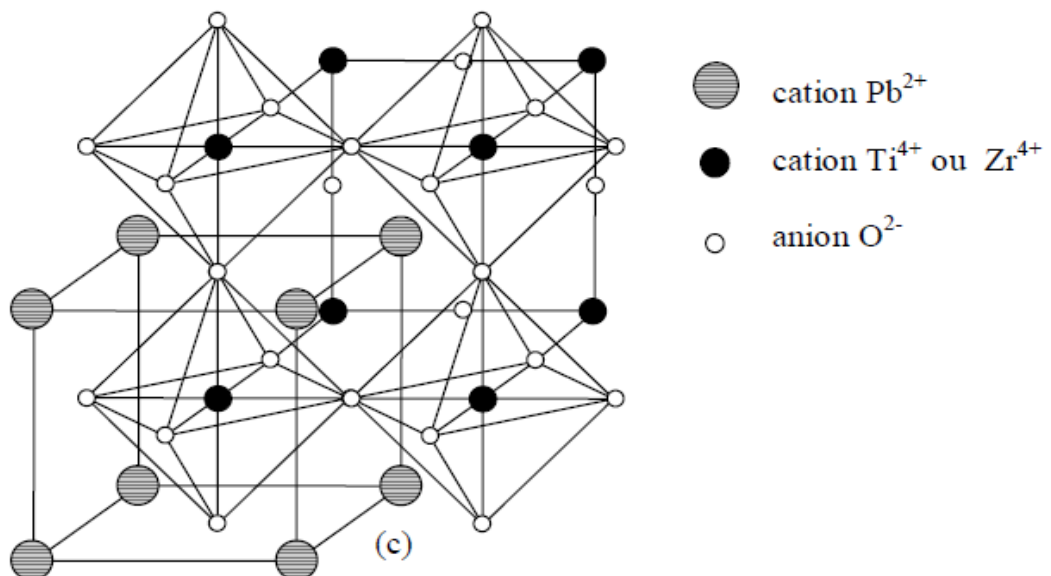


Figure I.14: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres de la structure pérovskite  $ABO_3$ .



Les cations A ont un grand rayon, une faible valence avec un nombre de coordination 12 ( $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$ , .....), B représentent les cations de rayon plus faible, de charge plus élevée, avec un nombre de coordination 6 (Ti, Nb,.....).

La structure pérovskite cubique est centrosymétrique, de groupe d'espace Pm3m. Les composés qui appartiennent à cette structure ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,...) ne sont pas ferroélectriques. La phase ferroélectrique apparaît dans les composés qui possèdent une structure pérovskite distordue (faible variation des paramètres cristallins par rapport à la phase cubique: abaissement de symétrie).

On distingue deux types de structures pérovskites selon les atomes qui occupent les sites A et B:

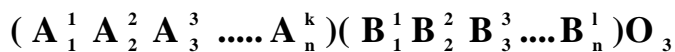
- Les pérovskites simples, dont les sites A et B sont respectivement occupés par un seul type d'atomes:  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  ...etc.
- Les pérovskites complexes, dont l'un des deux sites A et B sont occupés par deux types d'atomes:  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT),  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_3$ (PMN),  $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (KBT). Les deux sites A et B pouvant aussi être substitués simultanément:  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$  (PCZT).

## 5.2. Critères de stabilité de la structure pérovskite

Il existe trois paramètres principaux qui rendent compte de la stabilité de la structure pérovskite:

### a. Condition d'électroneutralité

Soit le composé de structure pérovskite suivant:



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

$$\sum_{i=1}^k X_{A_i} n_{A_i} + \sum_{j=1}^l X_{B_j} n_{B_j} = 6 \quad (I.10)$$

Avec:

$X_{A_i}$  : La fraction de moles au cation  $A_i$ .

$X_{B_j}$  : La fraction de moles au cation  $B_j$ .

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

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

**b. Condition Stœchiométrique**

$$\sum_{i=1}^k X_{A_i} = 1; \mathbf{0} \leq X_{A_i} \leq 1 \quad (I.11)$$

$$\sum_{j=1}^l X_{B_j} = 1; \mathbf{0} \leq X_{B_j} \leq 1 \quad (I.12)$$

**c. Condition Géométrique**

Les rayons des cations doivent obéir à la relation:

$$t = \frac{(\overline{R}_{A_i} + R_0)}{\sqrt{2} (\overline{R}_{B_j} + R_0)} \quad (I.13)$$

Avec:

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

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

où  $R_{A_i}$ ,  $R_{B_j}$  et  $R_0$  sont les rayons ioniques des atomes A, B et O. D'après Poix, la structure n'est possible que pour  $0,8 \leq t \leq 1,08$ . Toutefois, la pérovskite sera d'autant plus stable que t est proche de 1.

Pour  $t = 1$ : tous les ions sont en contact, on aura un empilement compact parfait. Le rayon de l'ion B dans l'intervalle de 0.6-0.7Å, semble être une condition favorable pour produire la ferroélectricité.

Pour  $t > 1$ : l'ion B peut être mobile dans le réseau.

Pour  $t < 1$ : l'ion A peut être mobile dans le réseau.

**5.3. Diagramme de phase des solutions solides**

La figure I.15 est une schématisation du diagramme de phase du PZT.

La zone notée **AF** est une phase antiferroélectrique caractéristique du zirconate de plomb ( $PbZrO_3$ ) et qui ne présente pas d'intérêt ici car non piézoélectrique.

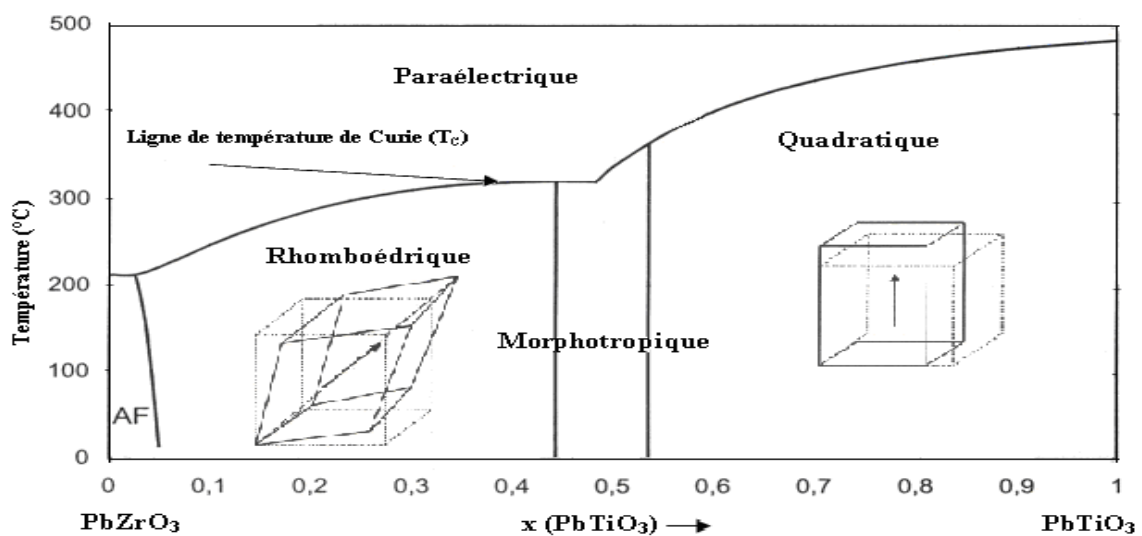
Lorsque  $x$  est compris entre 0,45 et 0,55 environ, la phase obtenue est la *Frontière Morphotropique de Phase (FMP)*. Plusieurs définitions de cette phase ont été proposées. Pour Cao et al. , cette zone correspond à une composition pour laquelle les énergies libres des phases adjacentes sont égales. Selon Jaffe et al. [40-45] la composition morphotropique correspond à un mélange de phases adjacentes en quantité égale. Cependant deux types de mélange sont possibles:

- ✓ mélange de deux phases de compositions différentes dont la quantité est définie par la règle des mélanges.
- ✓ mélange de deux phases de compositions identiques mais de structures cristallines différentes.

Les compositions de cette zone présentent une polarisation rémanente importante du fait de la coexistence simultanée des deux phases (rhomboédrique et quadratique). Cela explique les propriétés exceptionnelles des céramiques PZT et pourquoi la majorité des applications industrielles se font avec des compositions chimiques autour de cette zone morphotropique.

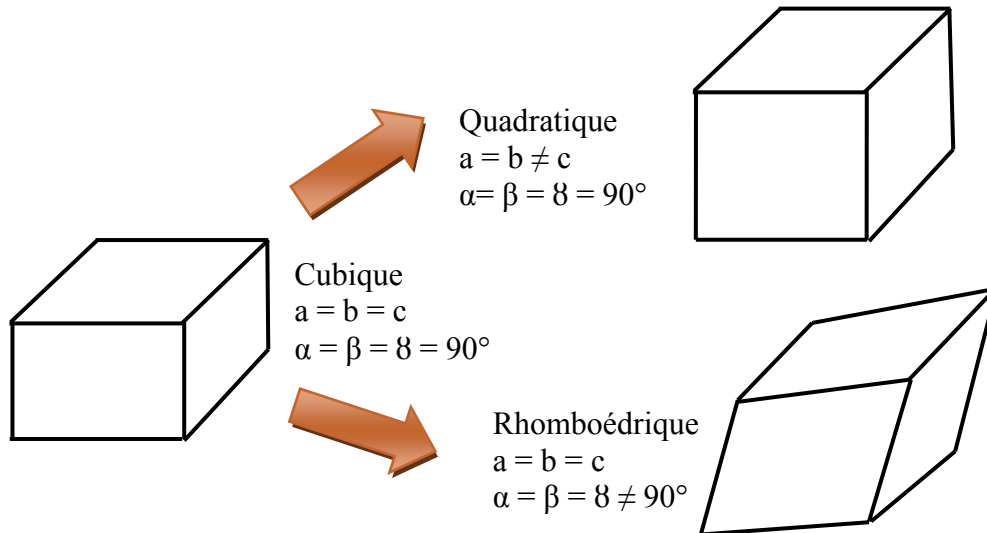
Pour expliquer le maximum de l'activation piézo-électrique dans la FMP, plusieurs auteurs considèrent ce maximum comme une conséquence du maximum de la constante diélectrique associée à une polarisation rémanente importante.

La largeur de la zone morphotropique dépend fortement du procédé de fabrication des céramiques. Certains auteurs considèrent qu'il est également possible de modifier cette largeur en introduisant des impuretés dans le réseau cristallin [46-50].



**Figure I.15: Diagramme de phase du PZT.**

Les deux phases ferroélectriques sont obtenues par déformation de la maille cubique paraélectrique, et présentent alors un moment dipolaire permanent. Pour la phase quadratique, un côté du cube est allongé pour donner l'axe (c) alors que les deux autres côtés sont compressés pour donner l'axe (a) quadratique. Pour la phase rhomboédrique, le cube est étiré suivant une diagonale qui traverse entièrement la maille (Figure I.16) [51].



*Figure I.16: Distorsions de la structure pérovskite.*

#### 5.4. Caractéristiques physiques des PZT

##### a. La constante piézoélectrique de charge $d_{mn}$

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

*Effet direct (à champ constant)*

$$d_{mn} = \frac{\text{densité de charge sur l'électrode normale à l'axe } m}{\text{contrainte suivant l'axe } n} \quad (\text{C/N}) \quad (I.14)$$

*Effet inverse (à effort constant)*

$$d_{mn} = \frac{\text{déformation relative suivant l'axe } n}{\text{champ électrique suivant l'axe } m} \quad (\text{m/V}) \quad (I.15)$$

**b. La constante piézoélectrique de tension  $g_{mn}$**

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

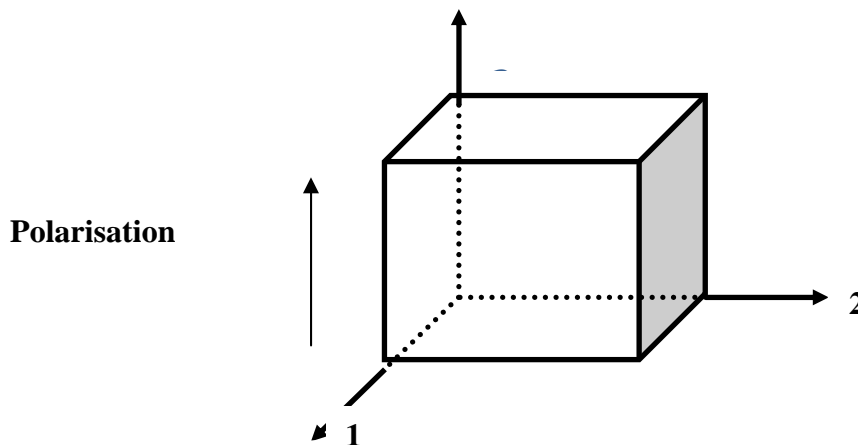
*Effet direct (à induction constante)*

$$g_{mn} = \frac{\text{champ électrique suivant l'axe } m}{\text{contrainte suivant l'axe } n} \quad (\text{V.m/N}) \quad (I.16)$$

*Effet inverse (à effort constant)*

$$g_{mn} = \frac{\text{déformation relative suivant l'axe } n}{\text{densité de charge sur l'électrode normale à l'axe } m} \quad (\text{m}^2 / \text{C}) \quad (I.17)$$

Les deux indices des coefficients piézoélectriques (m, n) désignent respectivement la direction de l'axe de polarisation et celui de la déformation de l'échantillon. Pour une céramique, on choisit l'axe 3 (Oz, ou c) dans la direction du champ de polarisation, les axes 1 et 2, perpendiculaires à l'axe 3 (figure. I. 17).



*Figure I.17: Numérotation des directions.*

### *c. Coefficient de couplage électromécanique $K$*

Le couplage électromécanique est défini comme étant l'aptitude de la céramique piézoélectrique à transformer l'énergie électrique emmagasinée en énergie mécanique (et inversement), il est caractérisé par un coefficient de couplage  $K$ .

Les expressions des ces coefficients piézoélectriques dépendent de la forme de céramique et de son mode de vibration. Dans notre cas, le mode de vibration est radial et la céramique est sous forme d'un disque, alors les coefficients utiles sont  $K_p$ ,  $d_{31}$ ,  $g_{31}$ .

### *d. Coefficient de surtension mécanique $Q_m$*

Le coefficient de surtension mécanique  $Q_m$ , appelé aussi facteur de qualité mécanique, traduit les pertes mécaniques dans le matériau piézo-électrique. Ce facteur est défini comme le rapport de l'énergie emmagasinée pendant une période sur l'énergie dissipée pendant une période. Il est égal aussi au rapport de la fréquence centrale sur la largeur de bande:

$$Q_m = 2\pi \frac{\text{énergie emmagasinée pendant une période}}{\text{énergie dissipée pendant une période}} \quad (I.18)$$

## **5.5. Dopage de PZT**

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

Suivant leur rayon ionique et leur valence, les dopants sont généralement classés en trois catégories [52].

### *a. Substitution par un dopant isovalent (de valence égale à celle de l'ion substitué):*

L'utilisation des dopants isovalents comme  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  en sites A et  $Ce^{4+}$  en sites B de la pérovskite n'a pas été très développée dans les études portant sur le dopage des PZT.

Néanmoins, il est à noter que ces dopants augmentent le caractère ionique de la maille, ce qui se traduit par une diminution du point de Curie, une augmentation de la permittivité diélectrique du PZT à température ambiante [53].

***b. Substitution par un dopant accepteur dont la valence est inférieure à celle du site qu'il remplace:***

Les matériaux PZT dopés avec des accepteurs sont dits durs car ils se dépolarisent difficilement sous l'action d'une contrainte. Les dopants accepteurs montrent à un comportement différent de celui des PZT non-dopés incluant: une diminution rapide de la taille des domaines et une augmentation de la densité de ces derniers à de faibles concentrations en dopants. Un développement du caractère « ondulatoire » des parois des domaines pour des concentrations modérées indiquant ainsi l'épinglage des parois des domaines. Cependant, l'électro-neutralité des PZT est assurée par l'apparition de lacunes d'oxygène qui rendent le matériau non stœchiométrique (figure I.18). Les dopants accepteurs entraînent un vieillissement des propriétés du PZT et donc la présence d'un champ interne. Ils provoquent également une augmentation: du facteur de qualité mécanique, du champ coercitif et de la conductivité.

Et une diminution: de la permittivité, des coefficients de couplage, des pertes diélectriques et de la taille des grains de la céramique.

***c. Substitution par un ion de valence supérieur à l'ion substitué:***

Les matériaux PZT dopés avec des donneurs sont dits « doux » car ils sont facilement dépolarisables et ne sont pas ou peu affectés par le vieillissement. Cependant, l'excès de charge positive apporté par les dopants donneurs est compensé par des lacunes cationiques. Les dopants donneurs conduisent au développement d'allures régulières des domaines avec l'augmentation de la concentration qui inclut: des domaines de taille micrométriques et des structures de domaines complètes caractérisées par une forte et large dépendance de la réponse diélectrique de la température.

Les dopants donneurs entraînent généralement une augmentation: de la permittivité, des pertes diélectriques, des coefficients de couplage et de la complaisance élastique.

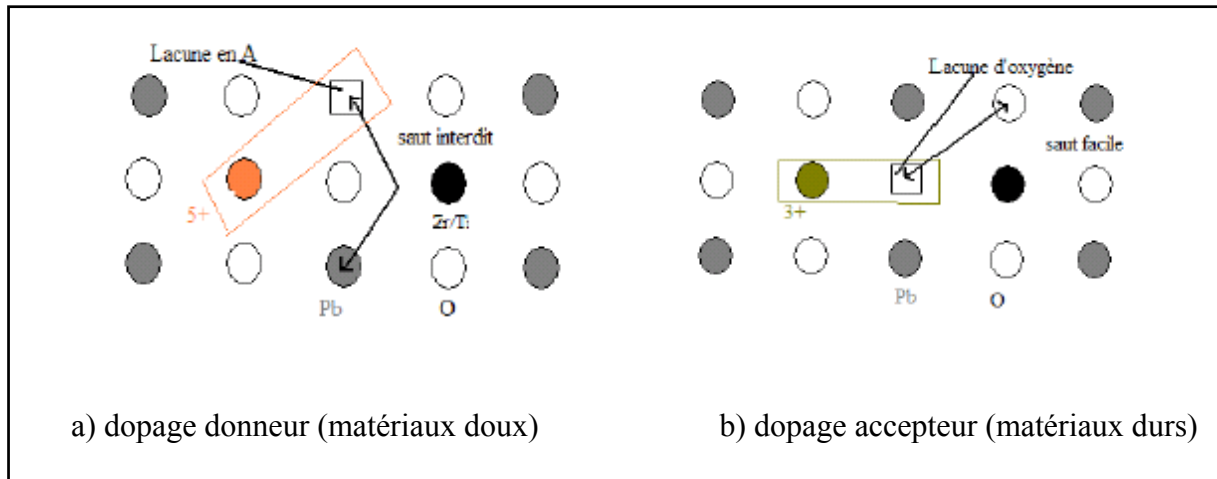
Et on observe également une diminution: du facteur de qualité mécanique, de la conductivité, du champ coercitif et du point de Curie.

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

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

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

La figure I.18 est un schéma explicatif de la mobilité des lacunes d'oxygène dans le matériau dopé.



**Figure I.18: Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs.**

## 5.6. Effet du dopage sur les propriétés physiques des PZT

On distingue ainsi deux familles de céramique: les céramiques dites douces et celles dites dures, selon la propension que présente le matériau à se dépolariser. Le choix du type de céramique s'effectue en fonction de l'application visée.

### **PZT doux:**

Habituellement les PZT doux ont des hautes valeurs de coefficient piézoélectrique ( $d_{33} > 300 \text{ pC/N}$ ), d'un champ coercitif bas ( $E_C < 2 \text{ KV/mm}$ ), et d'une polarisation rémanente élevée ( $P_r > 0,3 \mu\text{C/mm}^2$ ) [54].



C'est le cas par exemple de:  $\text{La}^{3+}$ (site A) ou  $\text{Nb}^{5+}$  et  $\text{Ta}^{5+}$ ( site B) ( dopants donneurs ) qui entraînent une grande permittivité, un coefficient de couplage élevé, et une diminution du facteur de qualité mécanique ( $Q_m$ ) et du point de Curie.

De plus, les matériaux dopés avec des donneurs vieillissent peu mais ils sont facilement dépolarisables sous sollicitations extérieures.

On utilise généralement les matériaux doux pour les applications à bas niveau d'excitation, notamment comme détecteurs (hydrophones, sondes échographiques...etc).

### ***PZT durs:***

Ce sont les dopants accepteurs, comme:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ . Ils provoquent l'augmentation du facteur de qualité mécanique  $Q_m$  mais abaissent les pertes diélectriques et les pertes mécaniques [55]. Les applications de puissance (piézomoteurs, transducteurs pour nettoyage par ultrasons...) nécessitent l'utilisation de céramiques dures pour leurs faibles pertes mécaniques et diélectriques.

## **5.7. Stabilisation du PZT**

L'hystérésis étant préjudiciable aux qualités de la céramique, il est nécessaire de stabiliser les coefficients piézoélectriques et diélectriques des céramiques. Sous haut niveau de sollicitation, les coefficients des céramiques doivent varier linéairement et de façon non hystérique. Dans les céramiques piézo-électriques, G. Artl distingue quatre types de pertes [56]:

- ✓ Celles dues au mouvement des murs de domaines.
- ✓ Celles liées au réseau cristallin.
- ✓ Celles qui proviennent de la microstructure de la céramique polycristalline.
- ✓ Celles dues à la conductivité.

D'après de nombreuses études, le premier type de pertes est de loin le plus important, ces pertes internes, dues au mouvement des murs de domaines, varient énormément avec le niveau de sollicitation. La stabilisation de la céramique passe par une diminution de l'amplitude de ces mouvements. Physiquement, il est possible de l'obtenir par des substitutions d'ions de valence appropriées dans certains sites de la maille pérovskite. La stabilisation par substitution de cations peut être expliquée de deux façons:

♦ D'une part, par création des lacunes d'oxygènes qui contractent le réseau et limite le grossissement des grains durant le frittage. Elles piègent les murs de domaines limitant l'amplitude de leur déplacement lorsque les matériaux sont sollicités.

De nombreux auteurs, L. Eyraud et Hartl [56,57] distinguent trois types de mécanismes pour expliquer le phénomène de stabilisation des murs de domaines.

### ***Effet de volume***

Les lacunes d'oxygène et les dopants accepteurs forment des défauts dipolaires qui sont orientés de façon aléatoire. En raison de la mobilité des lacunes d'oxygène dans le réseau, ces dipôles électriques s'orientent dans la direction de  $P_s$  et la stabilisent.

### ***Effet de murs de domaines***

Les lacunes d'oxygène se déplacent et se fixent aux murs de domaines pour diminuer les charges d'espèces ou les contraintes mécaniques dans la région des murs de domaines.

### ***Effet des joints de grains***

Dans certains PZT, la présence de phases secondaires aux joints de grains entraîne l'apparition de charges surfaciques qui créent un champ. Ce dernier stabilise la configuration des murs de domaines.

Parmi ces trois effets, l'effet de volume semble être le mécanisme le plus important dans la stabilisation de la configuration des murs de domaines dans les PZT durs.

D'autre part, la configuration des murs de domaines peut être stabilisée par la création d'une polarisation induite de compensation. Cette polarisation est créée par la présence de site donneur et accepteur dont les électrons vont pouvoir commuter entre eux pendant la phase de polarisation. Ce transfert d'électrons tend à diminuer les charges d'espèces existant aux murs de domaines. La diminution de la densité de charge d'espèces par les charges libres disponibles conduit à une position d'équilibre d'énergie minimum des parois de domaines [58]. Ce phénomène favorise la réversibilité des caractéristiques électromécaniques sous sollicitations.

## **5.8. Caractéristiques physiques d'une céramique PZT**

Le tableau suivant présente quelques caractéristiques des PZT comparées à celles d'autres matériaux piézo-électriques. Le PZT est apprécié pour ses meilleures propriétés piézo-électriques par rapport aux autres composites. Il constitue la majorité des matériaux

utilisés pour l'élaboration des céramiques massives mais aussi des couches épaisses piézoélectriques.

**Tableau I.2: Les caractéristiques des PZT comparées à celles d'autres matériaux piézo-électriques.**

	Quartz	LiNbO <sub>3</sub>	BaTiO <sub>3</sub>	PZT
<b>Densité (g. cm<sup>-3</sup>)</b>	2,5	4,4	5,7	7,5
<b>Constante diélectrique</b>	4,5	29	1200	200-4000
<b>Constantes piézoélectriques</b>				
<b><math>d_{33}</math> (C.N<sup>-1</sup>).10<sup>-12</sup></b>	2	6	180	40-750
<b><math>g_{33}</math>(V.m.N<sup>-1</sup>).10<sup>-3</sup></b>	50	20	17	15-40
<b>Température de Curie</b>	573	1210	130	<350
<b>Coefficient de couplage <math>k_t</math> (%)</b>	10	10	40	40-70

## 6. Applications des matériaux piézoélectriques

Il est possible de distinguer trois grandes classes d'application des matériaux piézoélectriques selon qu'il s'agisse de l'effet piézoélectrique direct et/ ou inverse qui est mis en jeu. Quelques applications des matériaux piézoélectriques sont données dans le tableau I.3 en fonction de l'effet utilisé.

**Tableau I.3: Application des matériaux piézoélectriques.**

Applications basées sur l'effet piézoélectrique direct	Applications basées Sur l'effet piézoélectrique inverse	Applications basées sur les deux effets
<u>Générateurs d'impulsion</u> <u>haute tension:</u> ➤ Allumage des explosifs ➤ Allumage des gaz	<u>Traducteurs ultrasonores de puissance:</u> ➤ Perçages et soudage ultrasonore	<u>Traducteurs ultrasonores de faible puissance :</u> ➤ Contrôle non destructif

➤ Briquets	➤ Nettoyage ultrasonore ➤ Projecteur sonore	➤ Diagnostic médical ➤ Lignes à retard
<u>Capteurs :</u> ➤ Microphones, hydrophones ➤ Télécommandes Accéléromètres ➤ Jauges et dureté de contraintes	<u>Dispositifs de positionnement :</u> ➤ Contrôle des petits mouvements en mécanique ➤ Actuateurs pour positionnement des miroirs	<u>Filtres électromécaniques :</u>
		Capteurs sonores
	Imprimante à jet d'encre	

## 7. Les avantages et les inconvénients des céramiques PZT

Les avantages des céramiques PZT peuvent être regroupés comme suit:

- ✓ Les céramiques PZT sont caractérisées par le coût abordable et peuvent être obtenues sous différentes formes.
- ✓ Leur température de Curie, d'environ 320 °C, permet de les utiliser à des températures très supérieures à celles du titanate de baryum.
- ✓ Les céramiques PZT possèdent un coefficient de couplage électromécanique  $k_p$  très élevé par rapport à d'autres matériaux piézo-électriques. Cela nécessite une application d'une énergie électrique moyenne pour obtenir une énergie mécanique.
- ✓ Leurs pertes électriques sont faibles, elles ne s'échauffent donc presque pas et leur rendement acoustique est très bon.
- ✓ Les PZT peuvent supporter des déformations beaucoup plus grandes que la plupart des autres céramiques, c'est pourquoi on peut obtenir la même puissance, avec un cristal de plus faible volume.

À cause de tous ces avantages, le PZT (titanate de zirconate de plomb) est très utilisé dans les équipements ultrasonores du commerce. De plus, il peut être façonné à volonté, que ce soit sous forme de disques, de tubes ou de blocs.

Le principal désavantage d'une céramique PZT réside dans son impédance acoustique très élevée par rapport à d'autres matériaux piézo-électriques. Elles sont donc plus difficiles à coupler aux autres matériaux.

## Références bibliographiques

- [1] **S. Liebus**, *Couches minces ferroélectriques appliquées aux dispositifs microondes accordables en fréquence*, Thèse doctorat, Université de Limoges (2003).
- [2] **R. Perrin et J.P. Scharff**, *Chimie industrielle*, 2<sup>ème</sup> édition, Paris (1999).
- [3] **A. Abdelhedi**, *Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule  $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$  ( $M = \text{Ba}, \text{Ca}$ )*, thèse de doctorat, Sfax (2005).
- [4] **J. Martinez-Vega**, *Matériaux diélectriques pour le génie électrique*, Eds. Hermès, Vol. 2, (2007), 127.
- [5] **C. Kittel**, *Physique de l'état solide*, Eds. Dunod, (1998), 507-311.
- [6] *Les céramiques industrielles applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes*, Rapport. October (1999).
- [7] **F.J. Shackelford, H. Robert and S. Doremu**, *Ceramic and Glass Materials Structure, Properties and Processing*, Publisher: Springer, (2008), 209.
- [8] **R. Bonnefille**, *Technique de l'ingénieur*, D 69 (1996).
- [9] **S. Abdoun**, *Conception et Modélisation d'un Capteur Acoustique*, thèse de doctorat, Oran (2010).
- [10] **G. Aliprandi**, *Matériaux réfractaires et céramiques techniques*, Eds. Septima, Paris (1979).
- [11] **K.M. Ralls, T.H. Courtney and J. Wulff**, *Introduction to materials science and engineering*, New York (1976).
- [12] **J.M. Haussonne**, *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique*, Presses

*polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne (2002).*

[13]**R. Fournié et R. Coehlo**, *Diélectriques-Bases théoriques, techniques de l'ingénieur: D2300*, (2000).

[14]**B. Tiwari and R.N.P. Choudhary**, *Frequency-temperature response of  $Pb(Zr_{0.65-x}Ce_xTi_{0.35})O_3$  ferroelectric ceramics: Structural and dielectric studies*, *Physica B* 404 , (2009), 4111–4116.

[15]**T. Tawara, I. Suemune and H. Kumano**, *Strong coupling of Cds Quantum Dots to Confined Photonic Modes in ZnSe-based Microcavities*, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Vol. 13, (2002), 403-407.

[16]**E.R. La Serra, Y. Charbouillot, P. Baudry and M.A. Aegerter**, *Preparation and characterization of thin films of  $TiO_2$ -PbO and  $TiO_2$ - $Bi_2O_3$  compositions*, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 121, (1990), 323–328.

[17]**S. Orłowska**, *Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale*, *These de doctorat de l'Ecole Centrale, Lyon (2003)*.

[18]**P. Robert**, *Matériaux pour l'électronique*, Ed. Dunod, Vol. 2, (1987), 225.

[19]**M. Ferrari, R. Campostrini, G. Carturan and M. Montagna**, *Spectroscopy of trivalent europium in gel-derived silica glasses*, *Philosophical Magazine B*, Vol. 65, N° 2, (1992), 251-260.

[20]**P. Curie et J. Curie**, *Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à face inclinés*, *Tome 91, C. R. Acad. Sci., Paris*, (1880), 294.

[21]**C. Million**, *Contributions à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystèmes piézoélectriques*, *thèse de doctorat, Lyon (2003)*.

- [22] **L. Eyraud**, *Diélectriques solides anisotropes et ferroélectricité*, Paris (1967), 183.
- [23] **J.H. Ludlow, W.H. Mitchell, E.H. Putley and N. Shaw**, *Infrared radiation detection by the pyroelectric effect*, *J. Sci. Instrum.*, Bristol, Vol. 44, N° 9, (1967), 694-696.
- [24] **J.P. Glusker, M. Lewis and M. Rossi**, *Crystal Structure Analysis for chemists and Biologists*, U.S.A (1994), 171.
- [25] **G. Grange**, *Matériaux Piézoélectriques à faible pression de transition ferro-antiferroélectrique utilisables en conversion d'énergie mécanoélectrique*, Thèse de doctorat, Lyon (1984), 200.
- [26] **M. Demartin**, *Influence de l'élaboration et de la microstructure sur le déplacement des parois de domaine et les propriétés électromécaniques de céramiques de  $Pb(Zr,Ti)O_3$ , et  $BaTiO_3$* , Thèse de doctorat, Lausanne (1996), 221.
- [27] **Y. Xu**, *Ferroelectric materials and their applications*, Amsterdam: North – Holland, (1991), 392.
- [28] **J.P. Bailon and J. M. Dorlot**, *Des matériaux*, troisième Edition, Montréal (2000), 736.
- [29] **I. Tkuro**, *Fundamentals of piezoelectricity*, press edition, Oxford (1990).
- [30] **J.H. Koh, S.J. Jeong, M.S. Ha and J.S. Song**, *Electric field induced fracture mechanism and aging of piezoelectric behavior in  $Pb(Mg,Nb)O_3$ – $Pb(Zr,Ti)O_3$  multilayer ceramic actuators*, *Ceramics International*, Vol. 30, (2004), 1863–1867.
- [31] **B. Jaffe, R.S. Roth and S. Mazullo**, *Piezoelectric properties of lead zirconate titanate solid solution ceramics*, *J. Appl. Phys.*, Vol. 25, (1954), 809-810.
- [32] **M.E. Lines and A.M. Glass**, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*, Clarendon Press, Oxford (1977).
- [33] **K.H. Hardtl**, *Electrical and Mechanical losses in ferroelectric ceramics*, *ceramics international*, Vol. 2, N° 4, (1982), 121-127.

- [34] **K. Carl and K.H. Hartl**, *Electrical after effects in Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> ceramics, ferroelectrics*, Vol.17, (1978), 473-486.
- [35] **H. Thomann and W. Wersing**, *Principles of piezoelectric ceramics for mechanical filters*, Vol. 40, (1982), 189-202.
- [36] **G.H. Haertling**, *Ferroelectric ceramics: History and Technology*, *J. Amr. Soc.*, Vol. 82, N° 4, (1999), 797-818.
- [37] **F.S. Galasso**, *Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds*, First edition, Pergamon Press, Oxford (1969).
- [38] **P. Hyu-Bum, P. Chan Young, H. Young-Sik, K. Keon and K.S. Joong**, *Structural and dielectric properties of PLZT ceramics modified with Lanthanide ions*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82[4], (1999), 94-102.
- [39] **R.H. Michell**, *perovskite modern and ancient*, Almaz Press, (2002).
- [40] **E. Defay**, *Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> sur silicium pour applications aux microsystèmes*, Thèse de doctorat, Lyon (1999).
- [41] **E. Sawaguchi**, *Ferroelectricity versus antiferroelectricity in the solid solutions of PbZrO<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub>*, *J. Phys. Soc. Japon*, Vol. 8, N°5, (1953), 615-29.
- [42] **L. Benguigui**, *Thermodynamic theory of the morphotropic phase transition tetragonal-rhomboedral in the pervskite ferroelectrics*, *Solid State Comm.*, Vol. 11, (1972), 825-28.
- [43] **V.A. Isupov**, *Dielectric polarization of PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub> solid solutions*, *Soviet. Phys. Solid. State*, Vol. 12, N°5, (1970), 1084-1088.
- [44] **B. Jaffe, R.S. Roth and S. Marzullo**, *Properties of piezoelectric ceramics in the solid-solution series lead titanate-lead Zirconate-lead oxide and lead titanate-lead hafnate*, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, Vol. 55, N °5, (1955), 239-254.



- [45] **W. Cao and L.E. Cross**, *Theoretical model for the morphotropic Phase boundary in PZT solid solution*, *Physical review B-Condensed matter*, Vol. 47, N° 9, (1993), 4825-4830.
- [46] **V. Carl and K.H. Hardtl**, *Polarization, electrostriction and piezoelectric activity of  $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$  ceramics*, *J. de Physique*, (1972), 251-253.
- [47] **K. Carl and K.H. Hardtl**, *On the origin of the maximum in the electromechanical activity in  $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$  ceramics near the morphotropic Phase boundary*, *Phys. Stat. Sol.*, Vol. 8, (1971), 87-98.
- [48] **B. Guifard**, *Elaboration et caractérisation de céramique ferroélectrique de type PZT Flouré*, *Thèse doctorat*, (1999).
- [49] **K. Kakegawa, J. Mohri and H. Takahashie**, *A compositional fluctuation and properties of  $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$* , *Solid State Commun.*, Vol. 24, (1977), 769-772.
- [50] **C. Cheon and J. park**, *Temperature stability of the resonant frequency in  $Cr_2O_3$  doped  $Pb(Zr_x Ti_{1-x}) O_3$  ceramics*, *J. Mater. Sci. Lett.*, (1997), 2043-2046.
- [51] **B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe**, *Piezoelectric ceramics*, *Academic Press, London* (1971), 136.
- [52] **D. Berlincourt**, *Piezoelectric ceramic compositional development*, *J. Acoust. Soc. Am.*, Vol. 91, N° 5, (1992), 3034-3040.
- [53] **L. Eyraud, P. Eyraud and B. Claudel**, *Influence of simultaneous heterovalent substitutions in both cationic sites on the ferroelectric properties of PZT type ceramics*, *J. Sol. St. Chem.*, Vol. 53, (1984), 266-272.
- [54] **H. Zheng, I.M. Reaney, W.E. Lee and H. Thomas**, *Effects of Octahedral Tilting on the Piezoelectric Properties of Strontium/Barium/Niobium-Doped Soft Lead Zirconate Titanate Ceramics*, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 85, (2002), 2337-2344.

[55]C. Prakash and O.P. Thakur, *Effects of samarium modification on the structural and dielectric properties of PLZT ceramics, Materials Letters, Vol. 57, (2003), 2310-2314.*

[56]G. Arlt, *Strong dielectric dispersion in ferroelectric ceramics at microwave Ferroelectrics, Vol. 108, (1990), 215-221.*

[57]L. Eyraud, P. Gonnard and B. Claudel, *Cause of instability and aging of piezoelectric power ceramic, J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 73, N° 7, (1990), 1854-1856.*

[58]J. Mugnier, B. Varrel, M. Bahtat, C. Bovier and J. Serughetti, *Effect of annealing temperature on TiO<sub>2</sub> monolayer thin films as studied by waveguide raman spectroscopie and electron microscopy, J. Mat. Sci. Lett., Vol. 11, (1992), 875-877.*

# *Chapitre II*

*Techniques expérimentales*

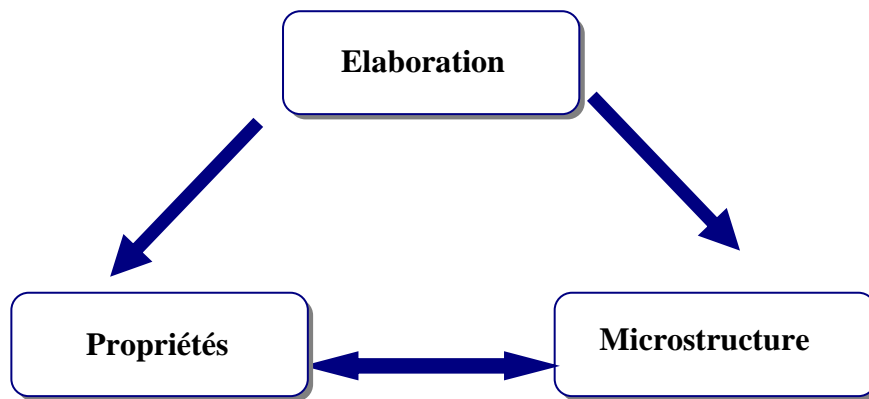
## 1. Introduction

Les mesures des propriétés diélectriques et piézoélectriques des matériaux céramiques de type PZT demandent une préparation spéciale qui permet d'obtenir des échantillons denses, homogènes, dépourvus de cassures et présentant des faces bien lisses. Les différents procédés de fabrication de ces céramiques peuvent être classés en deux catégories [1]:

- ✓ Les procédés par voie liquide ou chimique.
- ✓ Les procédés par voie solide.

On s'intéresse à ce dernier procédé de fabrication parce qu'il est facile à mettre en œuvre et peu coûteux. C'est la méthode la plus directe pour la préparation des solutions solides de PZT.

Ces propriétés vont dépendre aussi de leur microstructure, c'est à dire de la morphologie, la nature des phases en présence et la structure cristallographique des cristaux (figure II.1).



*Figure II.1: Relation entre microstructure, propriétés et élaboration.*

## 2. Synthèse des céramiques

### 2.1. Les procédés d'élaboration des poudres de PZT

La fabrication de la poudre céramique fait intervenir de nombreux procédés d'élaboration peuvent être classés en deux catégories: Les procédés d'élaboration par voie liquide (chimiques) et le procédé connu par la voie solide.

#### a. Synthèse par voie liquide

Le procédé par voie liquide ou chimique est connu par sa fiabilité concernant l'homogénéité chimique. La poudre de PZT, obtenue dès 600 °C est homogène et formée de grains de faible taille ayant une distribution granulométrique étroite. Les principales techniques de fabrication apparentée à cette méthode sont énumérées ci-dessous.

- ✓ Synthèse par voie hydrothermale [2].
- ✓ Synthèse par atomisation « spray dring » et par lyophilisation « freeze dring » [3].
- ✓ Synthèse par « spray pyrolysis » [4].
- ✓ Méthode du Sels fondu [5].
- ✓ Procédé sol-gel [6-8].
- ✓ Synthèse par « freeze drying » ou lyophilisation [9].

La plupart de ces méthodes chimiques ne sont pas différentes du processus de l'état solide dans le terme des étapes réactionnels. De plus, ces méthodes contiennent des produits chimiques sensibles à l'environnement comme l'humidité et la lumière, mettant le processus difficile à traiter avec ces produits [10,11].

#### b. Synthèse par voie solide

Cette méthode de synthèse consiste à faire réagir à haute température un mélange pulvérulent d'oxydes et/ou de carbonates des espèces à introduire. Il peut se décomposer en trois étapes: le mélange, broyage et la calcination.

Les réactifs de départ (ou précurseurs) sont généralement l'oxyde de plomb (PbO), le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) et le dioxyde de zirconium (ZrO<sub>2</sub>). La synthèse par voie solide est le procédé industriel le plus largement employé puisque elle est très économique, plus directe et les moyens utilisés peu-couteux mais elle présente quelques inconvénients: la réaction à haute température peut entraîner la volatilisation de PbO, ce qui rend la PZT non stœchiométrique, de plus, la poudre calcinée est généralement inhomogène en composition à cause de la formation de phases mixtes intermédiaires comme PbTiO<sub>3</sub> pendant le

chauffage,  $\text{TiO}_2$  étant plus réactif que  $\text{ZrO}_2$ . En effet, l'apparition de  $\text{PbTiO}_3$  dans le mélange réactionnel vers  $500\text{ }^\circ\text{C}$  implique des diffusions solide – solide longue distance qui provoquent des fluctuations de composition, c'est-à-dire une distribution non uniforme des ions  $\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{Zr}^{4+}$  en site B de la pérovskite  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ . Enfin, la poudre de PZT obtenue après la calcination est souvent constituée de gros grains et à distribution granulométrique large [12,13].

## 2.2. Les produits de départ

Les produits de départ utilisés sont:  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dont les taux de pureté sont donnés dans le tableau II.1. Pour le dopage au Phosphore, on utilise comme poudre de départ le  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Les quantités de produits nécessaires à la synthèse d'un mélange d'environ 24g sont calculées, pesées et mélangés.

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

Oxydes		Masse molaire (g/mole)	Pureté (%)	Fournisseur
La matrice de base	$\text{Pb}_3\text{O}_4$	685.57	99.9	Accros
	$\text{TiO}_2$	79.87	98	Alfa Aesor
	$\text{ZrO}_2$	123.22	99.9	Riedel-de haën
Les dopants	$\text{CaO}$	56.078	99.6	Alfa Aesor
	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	441.895	99.85	Alfa Aesor
	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	152	99	Alfa Aesor
	$\text{P}_2\text{O}_5$	141.94	99,8	Alfa Aesor

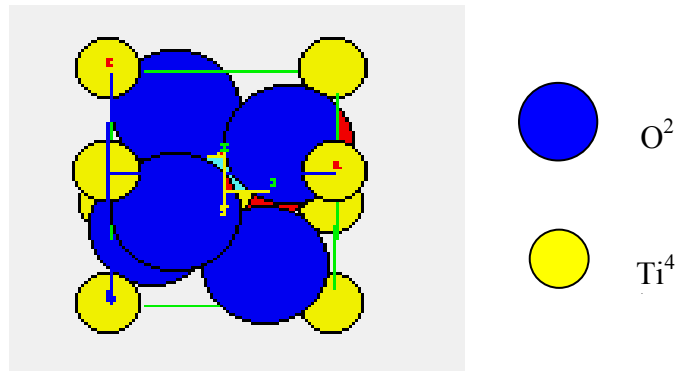
### a. Tétraoxyde de Plomb ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ )

C'est une poudre rouge qui se comporte chimiquement comme un mélange de  $\text{PbO}$  et de  $\text{PbO}_2$ . Sa température de fusion est d'environ  $880\text{ }^\circ\text{C}$  (une transition de l'oxyde rouge au jaune aura lieu à  $587\text{ }^\circ\text{C}$ ). Il présente une structure quadratique [14].

### b. Dioxyde de Titane: $\text{TiO}_2$ (Rutile)

Le rutile  $\text{TiO}_2$  est une poudre blanche à froid et jaune à chaud. Sa maille est quadratique, de paramètre  $a = 4.59\text{ \AA}$  et  $c = 2.96\text{ \AA}$  [15], elle constitue des chaînes octaédriques de  $\text{TiO}_6$ .

Chaque atome de titane est entouré par six atomes d'oxygènes aux sommets d'un octaèdre légèrement distordu et chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes de titanes disposés aux sommets d'un triangle équilatéral [16] (figure II.2). Il présente un point de fusion à 2000 °C et un point d'ébullition à 3000 °C.

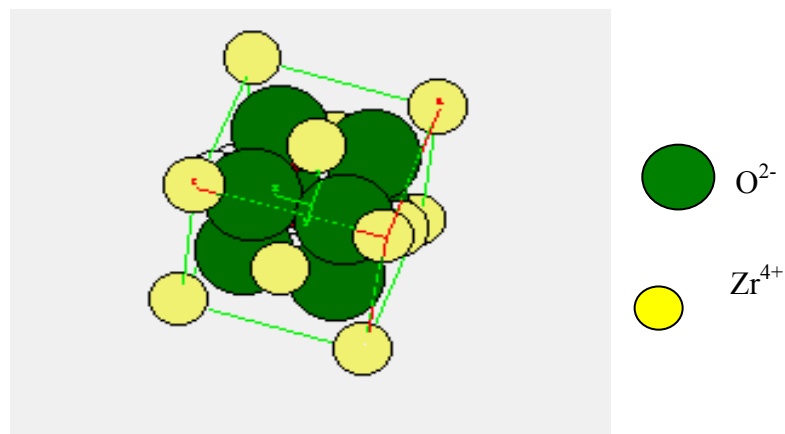


*Figure II.2: Structure quadratique de TiO<sub>2</sub>.*

### c. L'Oxyde de Zirconium (ZrO<sub>2</sub>)

C'est une poudre blanche, amorphe, sa température de fusion est d'au moins 2715 °C et sa température d'évaporation est de 3730 °C. La structure est de type fluorine avec une densité égale à 6,10 (figure II.3). La structure stable à la température ambiante est monoclinique; de paramètres  $a = 5,174 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,266 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,308 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 80,8$  [17].

A l'état pur la zircone présente l'inconvénient de subir avec la température une série de transformations allotropiques:



*Figure II.3: Structure Fluorine de ZrO<sub>2</sub>.*

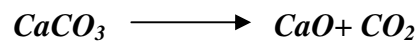
**d. L'Oxyde de Chromique III (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

Cristaux verts, possédant un point de fusion situé à 2140 °C. Sa structure peut être décrite comme un arrangement HC d'atome d'oxygène avec deux tiers des sites octaédriques occupés par les atomes de Chrome.

**e. L'Oxyde de Calcium (CaO)**

C'est une poudre blanche, obtenue par calcination du calcaire aux environ de 900 °C (CaCO<sub>3</sub>) avec un fort dégagement de gaz carbonique (CO<sub>2</sub>).

La réaction s'accompagne d'une perte de poids d'environ 45 %, correspondant à la perte en gaz carbonique selon la réaction chimique suivante:



Elle est utilisée dans le bâtiment mais rarement en céramique en raison de son instabilité et de son caractère corrosif. Sa température de fusion est d'environ 2570 °C et un point d'ébullition à 2850 °C [19].

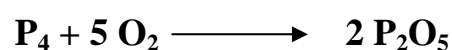
**f. L'Oxyde de Tantale (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)**

C'est une poudre blanche de propriétés réfractaire excellentes, dont la transformation se fait par frittage à très haute température, il a une permittivité de 26 ce qui permet de réaliser des condensateurs de plus faible volume. Sa température de fusion est d'environ 1882 °C.

**g. L'Oxyde de Phosphore (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)**

La plupart des composés du phosphore sont trivalents ou pentavalents il se combine facilement avec l'oxygène pour former des oxydes. Les plus importants sont l'oxyde de phosphore (III) (P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et l'oxyde de phosphore (V) (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). L'oxyde de phosphore (III) est un solide blanc cristallin, est utilisé comme agent réducteur, il est déliquescent, c'est-à-dire dissous par l'humidité de l'air, sa vapeur est toxique. L'oxyde de phosphore (V), solide blanc, déliquescent et amorphe, est sublimé à 250 °C, il réagit avec l'eau pour former de l'acide phosphorique et s'utilise comme agent de séchage [20,21].

Il est préparé comme suit:





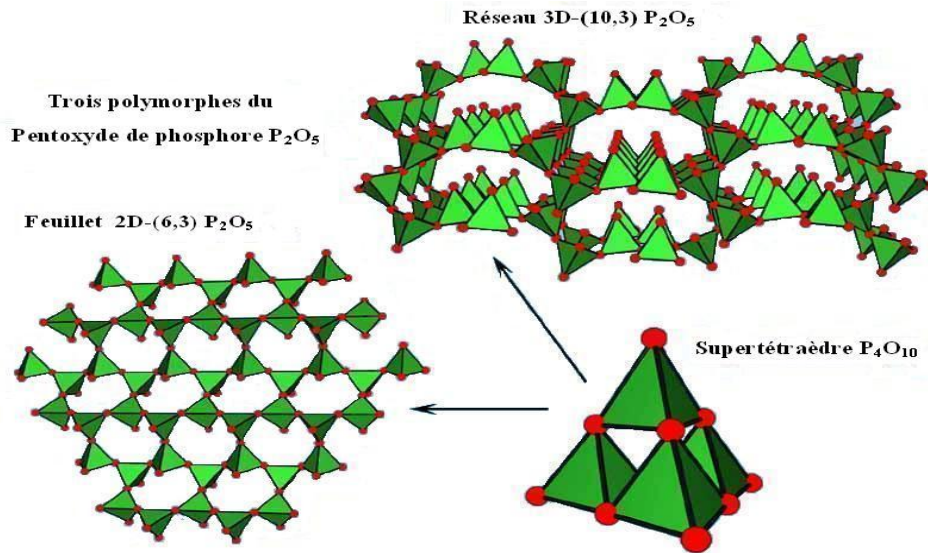


Figure II.4: Structure de l'oxyde de phosphore ( $P_2O_5$ ).

### 2.3. Préparation des échantillons

Nous avons opté pour la méthode d'élaboration par voie solide « dite méthode classique » qui consiste à faire réagir les poudres d'oxydes de départ entre elles [22]. Le procédé d'élaboration des céramiques se résume en trois étapes: Préparation des poudres, mise en forme et le frittage (figure II.5).

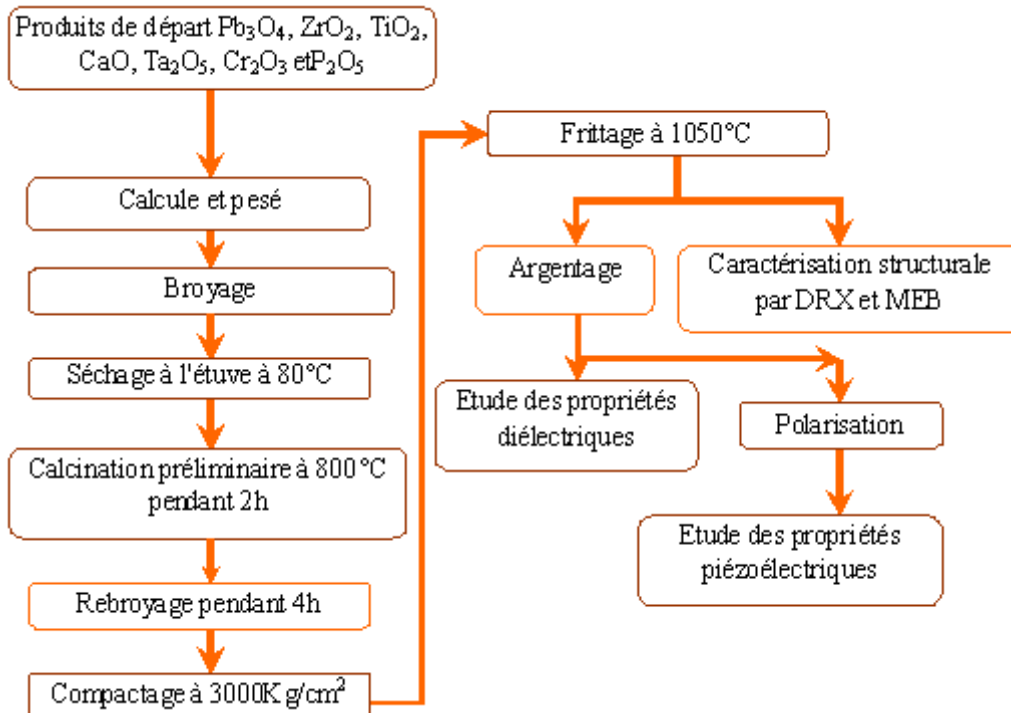


Figure II.5: Les principales étapes de préparation des céramiques piézoélectriques de type PZT.

### **a. Préparation des poudres**

Les poudres ont été élaborées par voie solide. Ce procédé présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et peu coûteux. Il consiste à faire réagir à haute température un mélange d'Oxyde des éléments du matériau à élaborer. Cette technique se fait en trois étapes principales:

#### ✓ *Le mélange*

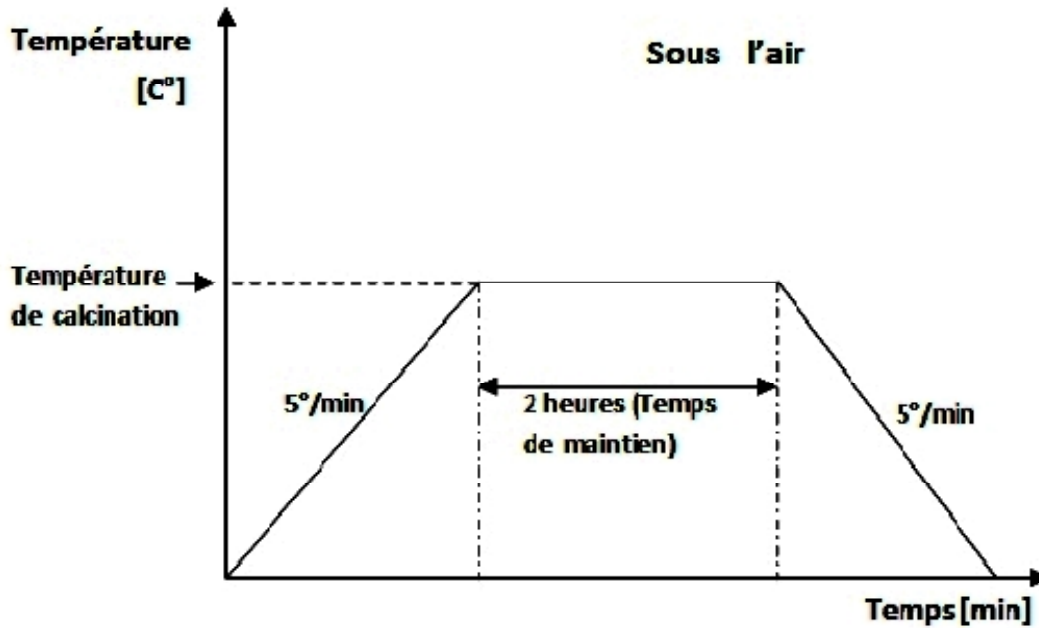
Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'une céramique. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les produits de départ (l'oxyde de plomb (PbO), l'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), l'oxyde de zirconium (ZrO<sub>2</sub>), l'oxyde de Calcium (CaO), l'oxyde de tantale (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), l'oxyde de chrome (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et l'oxyde de phosphore (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)) sont pesés suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction. Puis, l'étape d'homogénéisation de nos poudres est réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique en présence d'acétone pendant deux heures et à une vitesse de 200 tr/min qui permet de l'obtention d'une distribution granulaire optimale très étroite.

Le mélange obtenu séché à une température de 110 °C pendant 2 heures afin d'évaporer l'eau. La poudre obtenue est broyée dans un mortier en verre pendant six heures à pour but d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la réaction suivante par une diffusion solide /solide plus rapide. Il faut noter que notre choix de l'acétone s'est basé sur le fait qu'il possède un point d'évaporation basse, ce qui facilite le séchage, et ainsi l'acétone ne réagit pas avec les produits du mélange.

A l'aide d'une presse manuelle, la poudre obtenue est compactée sous forme des pastilles de 2g de masse, de diamètre fixe (11mm) et d'épaisseur variable selon la force appliquée.

#### ✓ *Calcination*

Elle consiste en un traitement thermique du mélange d'oxydes suivant trois étapes: une augmentation de la température par une vitesse de 5 °C/min jusqu'à 800 °C (inférieure à la température de frittage pour éviter une densification prématurée), suivie d'une stabilisation à 800 °C pendant 2 heures pour permettre la réaction chimique puis d'une diminution de la température jusqu'à la température ambiante (Figure II.6).



*Figure II.6: Schéma des cycles de calcination.*

#### ✓ *Broyage*

On réalise ce deuxième broyage afin de réduire les agglomérats formés lors de l'étape de calcination et pour affiner la poudre; des particules de dimensions bien déterminées [23].

#### **b. Mise en forme**

La poudre élaborée par voie solide, est comprimée dans une presse sous forme des pastilles à une pression de 150 MPa. Le but du pressage est d'augmenter fortement la densité des échantillons élaborés pour les renforcer avant de les soumettre au four de frittage [24].

Pour réduire les frictions parois particules et pour faciliter le compactage, on ajoute des gouttes d'eau bidistillée.

#### **c. Frittage**

Le frittage peut être défini comme étant la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants [25]. Le frittage des échantillons est une opération délicate. Elle dépend essentiellement de la granulométrie des poudres de départ, du profil de température (cinétique et palier) et de l'atmosphère de frittage. Ces paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau [26-27]. Ceci peut sans doute expliquer l'abondance de la littérature sur ce sujet. Beaucoup

d'auteurs [28,30] ont largement travaillé sur la compréhension des différents mécanismes et paramètres de frittage:

#### ✓ *Caractéristiques des poudres de départ*

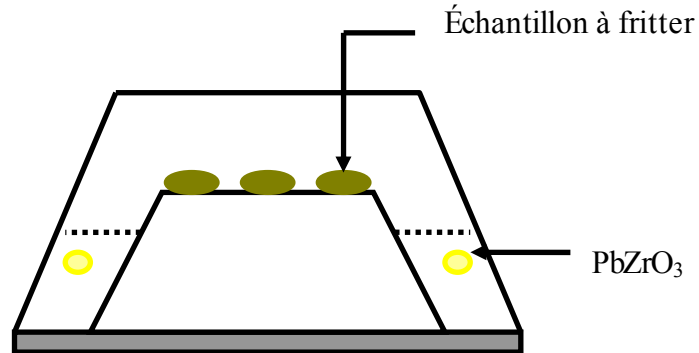
La morphologie des poudres joue un rôle particulier. L'utilisation de particules de très petites tailles accélère la cinétique de frittage (la diffusion est plus facile). Par contre, la présence de fines particules favorisent la formation d'agglomérats, qui peuvent être mal dispersée dans le mélange de poudre. L'emploi de poudre de forte granulométrie est déconseillé aussi: en effet, l'arrangement des grains sera plus difficile et la porosité sera plus élevée. Donc l'empilement est maximal pour des poudres de granulométrie régulière.

#### ✓ *Température*

Le choix de la température joue un rôle déterminant dans le frittage. La maîtrise de la pente et de la durée du frittage est également essentielle. Les divers mécanismes décrits précédemment sont réalisés à différentes températures. A basse température, établissement de contact intergranulaire est prépondérant; une prolongation abusive de celle-ci favorise les diffusions de surface (il n'y a pas de densification). Cela entraîne des hétérogénéités dans la céramique, ce qui provoque des trous au cours de la densification. De plus, si la durée de frittage (le temps) est exagérée, la croissance des grains devient trop importante, ce qui est défavorable aux propriétés mécaniques et électriques de céramique.

Nos céramiques sont frittées à 1000, 1050, 1100, 1150 et 1180 °C selon le cycle de frittage suivant: une montée en température à une vitesse de 5 °C/min jusqu'à la température désigné suivie d'un palier de 2 heures, puis une descente jusqu'à la température ambiante. Pour remédier aux pertes de plomb par sublimation lors du frittage, nous effectuons le frittage dans une atmosphère riche en plomb en utilisant le PbO, PbTiO<sub>3</sub> ou PbZrO<sub>3</sub> comme lit de poudre (poudre d'enrobage ou poudre d'atmosphère) pour maintenir une tension de vapeur en PbO supérieure à celle de la céramique à fritter[31-33]. La poudre la plus utilisé est PbZrO<sub>3</sub> car l'activité de PbO est plus grande que celle de PbTiO<sub>3</sub>. Les échantillons à fritter et la poudre de PbZrO<sub>3</sub> sont placés dans un creuset en alumine fermé par un couvercle (figure II.7) scellé par un mélange de PbO – ZrO<sub>2</sub> (2/3 – 1/3 en masse). On isole la tranche de PbZrO<sub>3</sub> de la pastille à fritter pour éviter la diffusion des ions titane du PZT vers PbZrO<sub>3</sub>. La poudre de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui entoure l'échantillon sert également de tampon thermique pendant le refroidissement naturel du four.

Après le frittage, nous avons pris uniquement les échantillons dont les pertes ou les gains en poids ne dépassent pas les 2 %. La figure II.7 donne le dispositif de frittage constitué d'un creuset étanche en alumine permettant le maintien d'une atmosphère riche en PbO.



*Figure II.7: Dispositif de frittage.*

### 3. Techniques de caractérisation

#### 3.1. Caractérisation morphologique

##### a. Densité (d)

La densité dépend fortement de la température de frittage, plus le matériau est dense plus ces propriétés sont meilleures. La densité des échantillons frittés est calculée à partir des mesures directes des dimensions de ces dernières à l'aide d'un palmar électronique et de leur masse grâce à une balance électronique en appliquant la relation suivante:

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

Où:

**m**: Masse de l'échantillon (g).

**Φ** : Diamètre de l'échantillon (cm).

**e** : Épaisseur de l'échantillon (cm).

## b. Porosité (P)

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

La porosité est exprimée par la relation:

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

Où:

d: Densité calculée à l'aide d'un palmaré électronique.

d<sub>thé</sub>: Densité théorique, sa valeur théorique (PZT pur) est 8,03.

## 3.2. Caractérisation physico-chimique

### 3.2.1. Diffraction des rayons X sur poudre

La poudre se définit de façon plus précise en cristallographie comme un échantillon polycristallin qui par définition est formé d'un grand nombre de cristallites orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres. Chaque cristallite est une entité monocristalline.

La préparation de l'échantillon pour l'acquisition des données est une étape délicate pour l'obtention des meilleurs résultats possibles. Il faut prendre en compte trois paramètres [34-37]:

**La statistique de comptage:** elle est liée à la quantité de matière diffractant, c'est-à-dire au nombre de cristallites en position de diffraction. Pour améliorer cette statistique, il faut utiliser le plus grand volume possible de poudre et faire tourner le porte-échantillon.

**La taille des grains:** afin d'éviter les problèmes de micro-absorption et d'extinction, il est nécessaire de travailler avec une poudre homogène ayant des grains de petite taille [38]. Pour un échantillon moyennement absorbant, on travaille en général avec des grains de taille inférieure ou égale à 10 µm.

***L'orientation des grains***: une distribution non aléatoire des orientations des grains donne lieu à des orientations préférentielles qui se manifestent par le renforcement de certaines familles de raies de diffraction.

Les méthodes de diffraction sur poudre sont aujourd'hui quotidiennement utilisées pour étudier les matériaux cristallisés. Ces méthodes permettent notamment de caractériser le matériau étudié, tant d'un point de vue qualitatif que d'un point de vue quantitatif sans nécessiter la synthèse de monocristaux.

Du point de vue qualitatif, les techniques de diffraction par des matériaux pulvérulents permettent:

- de déterminer la composition chimique de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données.
- de déceler la présence d'impuretés.
- de tester la cristallinité du matériau.

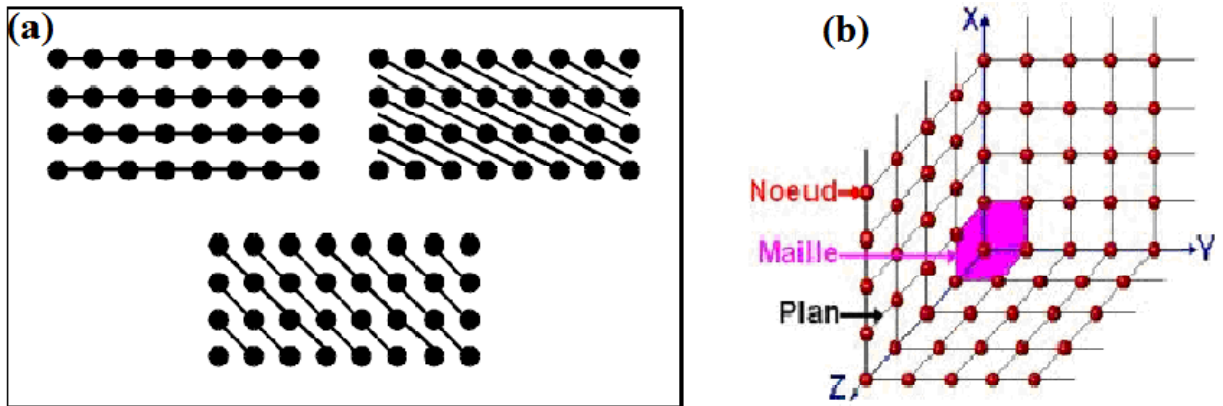
Du point de vue quantitatif, ces méthodes permettent d'étudier:

- les paramètres de la maille cristalline  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .
- dans les cas simples les positions atomiques et le groupe d'espace.
- des mélanges de poudres, des solutions solides.
- la présence d'un éventuel désordre structural.
- l'évolution en température des paramètres de l'échantillon [39].
- La mesure des contraintes locales.

## **b. Principe de la méthode de diffraction sur poudres**

La diffraction des rayons X ( $\theta$ ,  $2\theta$ ) est l'outil le plus utilisé pour l'analyse et la caractérisation des phases en présence dans les poudres, les céramiques, les monocristaux que les matériaux soient massifs ou sous forme de films minces.

Chaque cristal possède une unité chimique qui se répète régulièrement selon un système de trois axes formant ainsi des mailles. Ces mailles ont des longueurs d'arêtes et des angles qui leur sont propres. On peut donc identifier les éléments selon leurs mailles. On peut aussi associer une famille de plans (appelés réticulaires) à différents cristaux. Ces plans sont caractérisés par leur orientation, leur distance réticulaire ( $d$ ), la densité des points dans chacun d'eux et le nombre de plans équivalents. Trois ou quatre distances réticulaires bien choisies permettent une reconstitution du réseau cristallin (figure III.8).



**Figure II.8:** (a) *Représentation des différentes distances réticulaires associées à la même organisation d'atomes, (b) Représentation de l'organisation tri périodique d'un matériau idéal.*

Irradiés par le rayonnement X, ces plans vont diffracter, c'est-à-dire qu'ils vont changer l'orientation du faisceau incident en privilégiant certaines directions suivant la loi de Bragg:

$$d_{hkl} = n \lambda / (2 \sin \theta) \quad (II.3)$$

$\lambda$ : Longueur d'onde du rayonnement X incident.

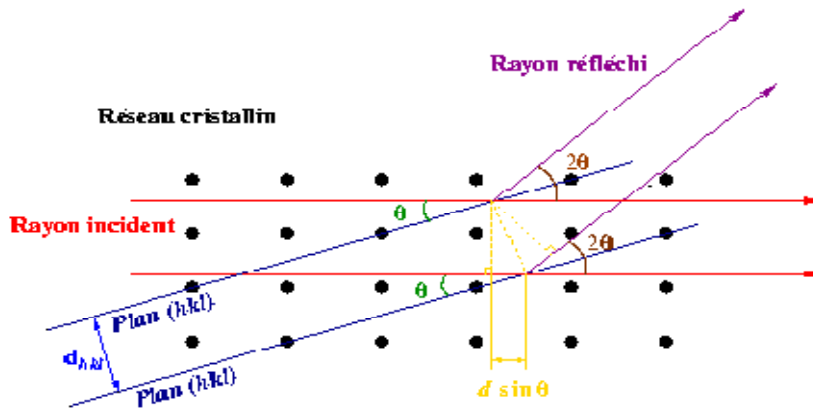
n: Nombre entier.

$\theta$ : Angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ces plans.

$d_{hkl}$ : Distance inter réticulaire des plans cristallins d'indice de Miller (hkl) du réseau cristallin.

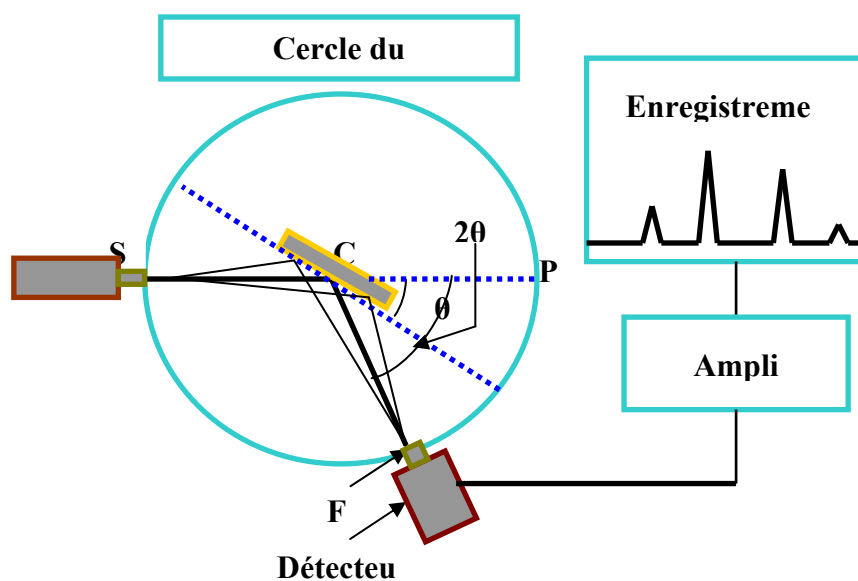
L'angle de diffraction, défini comme l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est égal à  $2\theta$  (Figure III.9).





*Figure II.9: Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires: Condition de Bragg.*

Le diffractomètre SIEMENS D500 utilisé pour nos caractérisations est un système type Bragg Brentano ( $\theta, 2\theta$ ) (figure II.10) utilisant la radiation du cuivre ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1.54056 \text{ \AA}$ ). Quand l'échantillon fait un angle  $\theta$  par rapport au faisceau incident et qu'un de ces plans est parallèle à sa surface, il vérifie la loi de Bragg (II.3) et la diffraction va s'opérer dans la direction  $2\theta$ . L'exploration d'une gamme d'angles incidents  $\Delta\theta$  par rapport au substrat nous donne l'ensemble des plans qui ont diffracté sous l'angle  $2\Delta\theta$ . Le détecteur placé en  $2\theta$  permet de relever l'intensité du rayonnement diffracté par le matériau et de déterminer la position angulaire pour laquelle un plan vérifie la loi (II.3). Le résultat est représenté sous la forme d'un spectre où l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire est donnée.



*Figure II.10: Principe du diffractomètre à poudre.*

Un matériau polycristallin à plusieurs familles de plans parallèles à sa surface ce qui est caractéristique d'un désordre dans l'arrangement des mailles entre-elles. Chacune des familles de plans parallèles diffractés à un angle  $\theta$  donné sont détectées par l'instrument.

Un matériau monocristallin n'a qu'une famille de plans parallèles à la surface, signe d'une croissance couche par couche perpendiculairement à la surface. Dans ce cas, une seule famille de pics de diffraction caractérisant la mono-orientation et la périodicité du réseau est observée.

En comparant le diagramme de diffraction obtenu aux fiches JCPDF de référence, il est possible d'indexer chaque famille de plans.

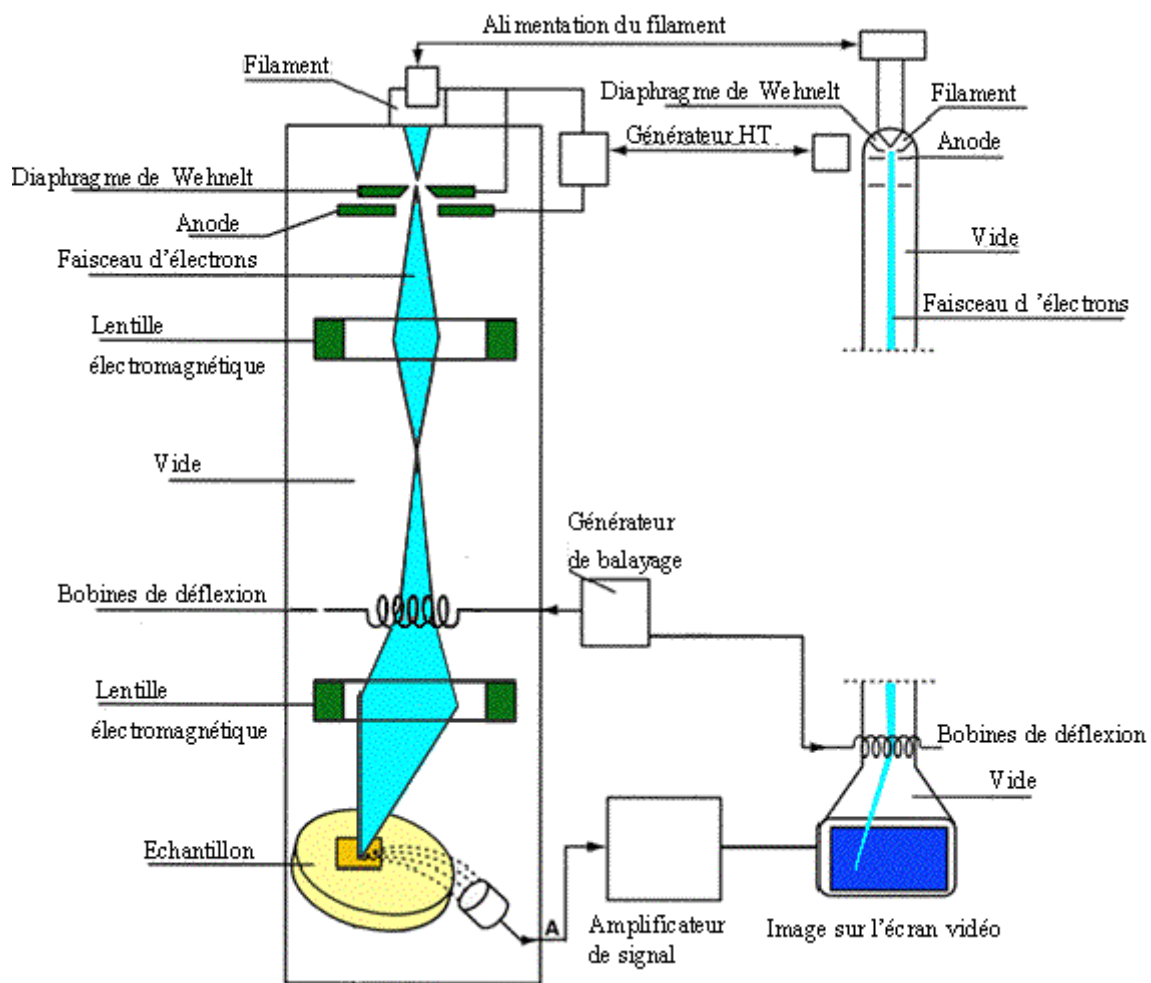
### **3.2.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)**

#### **a. Taille des grains**

Des mesures granulométriques et des observations au microscope électronique à balayage (MEB) sont réalisées pour nos échantillons. Ces mesures ont pour but d'étudier l'influence du pourcentage de dopant sur la morphologie des échantillons.

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 au d'un tube image dont le balayage est synchrone avec celui de l'objet par le faisceau électronique.

La figure II. 11 est une coupe schématique d'un microscope électronique à balayage. L'ensemble des éléments permettant d'obtenir un faisceau d'électrons focalisé au niveau de l'échantillon constitue la colonne électronique [40].

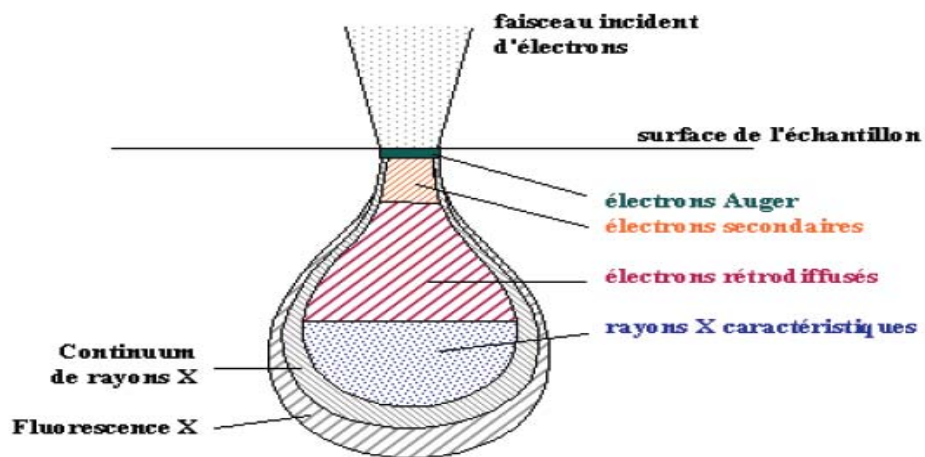


*Figure II.11: Schéma du Microscope Electronique à Balayage.*

## **b. Principe de fonctionnement du Microscopie Électronique à Balayage**

Cet appareil permet, à l'aide d'un filament porté à haute température, d'obtenir un faisceau d'électrons énergétiques. Ce dernier passe à travers un système de lentilles électromagnétiques (condenseurs pour réduire son diamètre et objectif pour le focaliser) et tombe sur l'échantillon avec un diamètre et une énergie contrôlés. L'interaction électrons / matière donne naissance à divers rayonnements permettant de récolter des informations sur l'objet dont ils sont issus: nous parlerons seulement ici des électrons secondaires, rétrodiffusés, et des rayons X. Une représentation schématique de la poire de diffusion issue de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon analysé est donnée **par la figure II.12.**

Dans les M.E.B. classiques, la formation d'images est réalisée au moyen des électrons secondaires et rétrodiffusés. La résolution de l'image est alors fonction du volume de l'objet d'où proviennent les rayonnements détectés. Pour un diamètre de sonde donné, la résolution de l'image dépend de la composition de l'échantillon, de l'énergie des électrons incidents, ainsi que de la nature et de l'énergie du rayonnement choisi pour la formation de l'image.



*Figure II.12. Schéma de la poire de diffusion.*

Les électrons secondaires proviennent de l'arrachement d'électrons par ionisation sous l'impact du faisceau direct. Ils sont issus d'une couche superficielle de l'échantillon de quelques nanomètres d'épaisseur et possèdent une énergie faible. Ce type d'image possède la meilleure résolution.

Les électrons rétrodiffusés, dus eux aussi aux électrons accélérés dans la colonne du microscope ayant pénétré dans l'échantillon, suivent un parcours plus ou moins important dans la matière, et sont détectés à la sortie de l'échantillon. Du fait de leur plus grande énergie, les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur plus importante et la résolution de l'image sera moins bonne que celle obtenue avec les électrons secondaires.

Suite à l'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon, les atomes présents dans le matériau sont excités. Le processus de désexcitation entraîne, entre autres, l'émission de photons X. L'analyse chimique par spectroscopie en dispersion en énergie des

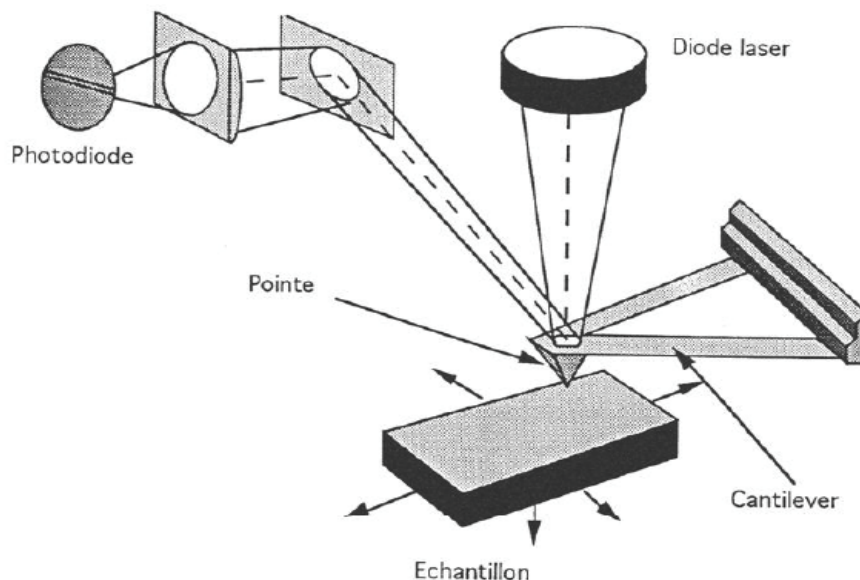
rayons X (E.D.X.) consiste en une détection de ces photons. Leur énergie est caractéristique des atomes dont ils sont issus, d'où la possibilité de réaliser des analyses élémentaires et quantitatives [41-43].

### 3.2.3. Microscopie à force atomique (AFM)

La technique d'analyse par microscopie à force atomique AFM (Atomic Force Microscopy) a été inventée en 1985 par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer, ayant obtenu le prix Nobel de physique en 1986. Actuellement, l'AFM et ses techniques dérivées (EFM, MFM, C-AFM...etc) connaissent un essor très important et se sont imposés comme outil incontournable de caractérisation des surfaces. Ces techniques sont liées aux interactions entre une pointe de dimension nanométrique et la surface de l'échantillon. Elles permettent ainsi à la fois une visualisation de la topographie mais également une cartographie des caractéristiques électriques, magnétiques de surface.

#### *a. Principe*

Le principe de l'AFM est de mesurer les différentes forces d'interaction entre une pointe fixée à l'extrémité d'un bras de levier nommée « Cantilever », et les atomes de surface d'un matériau. La déflexion du cantilever est suivie par un faisceau laser positionné sur la face supérieure du cantilever. Le faisceau est ensuite réfléchi sur un miroir et tombe dans un photodétecteur qui enregistre le signal lumineux (figure 13).



*Figure II.13: Schéma de principe du microscope à force atomique.*

### ***b. Principales interactions***

Les principales interactions classiquement rencontrées, lorsqu'aucun champ électrique n'est imposé dans la pointe, sont celles de Van Der Waals, qui ont trois origines dipolaires différentes:

- Dipôle permanent – dipôle permanent (Keesom).
- Dipôle permanent – dipôle induit (Debye).
- Dipôle induit – dipôle induit (London).

Lors de la présence d'une couche liquide sur une surface, cette dernière donne naissance à certaines forces dont la plus connue est la force de capillarité due à la formation d'un ménisque d'eau entre la pointe et la surface [44].

### **3.3. Caractérisations diélectriques, piézoélectriques et mécaniques**

Avant la polarisation et le commencement des mesures des propriétés diélectriques et piézoélectriques, les pastilles sont métallisées à l'aide d'une couche mince de la pâte d'argent sur les deux faces. Après le séchage, elles subissent une calcination à 750 °C pendant 30 minutes pour la fusion et l'accrochage de la pâte avec un contrôle de vitesse, afin d'éviter le bullage et avoir des pastilles non poreuses. Cette pâte a été préparée selon la composition suivante: Ag<sub>2</sub>O (96,48 %); Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,5 %) et colophane (2,2 %) [45].

#### ***3.3.1. Les mesures diélectriques***

##### **a. Mesure de la constante diélectrique ( $\epsilon_r$ )**

Pour calculer la constante diélectrique  $\epsilon_r$ , nous avons mesuré la capacité de l'échantillon à l'aide d'un RLC mètre en fonction de la température (nous faisons des mesures sur des échantillons d'épaisseur 1.1 mm et 11 mm de diamètre en balayant la gamme de température entre 25 et 440 °C. Ces mesures sont faites dans un four lié à un thermocouple qui affiche la température pour chaque valeur de capacité), de la fréquence ou de la composition. La valeur de la constante diélectrique relative est donnée par la formule suivante:

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} \tag{II.4}$$

Où :

C : Capacité de l'échantillon.

$C_0$  : Capacité de vide.

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{e} \quad (II.5)$$

$\epsilon_0$  : Permittivité du vide ( $8.854 \times 10^{-12}$  F/ m).

S : Surface de la pastille ( $m^2$ ).

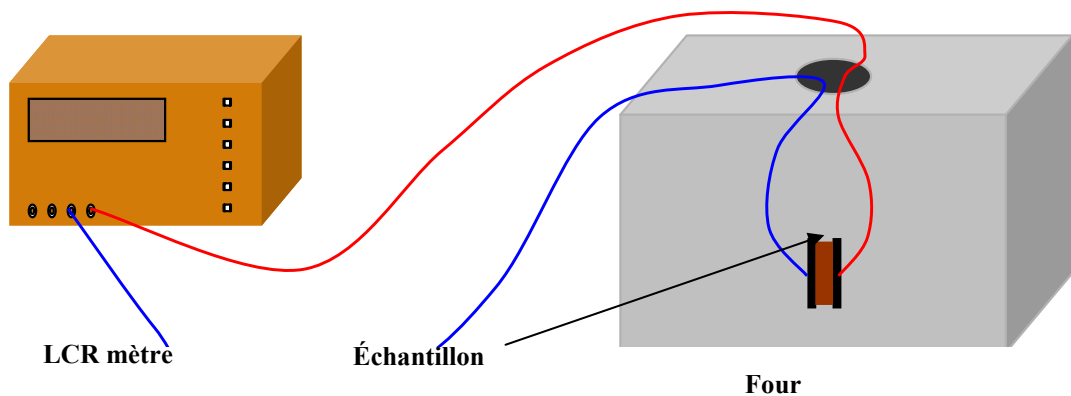
e : Épaisseur de la pastille (mm).

Cette dernière relation peut être simplifiée comme suit:

$$C_0 = 0.695 \cdot \frac{\Phi^2}{e} \quad (\text{pF}) \quad (II.6)$$

$\Phi$  : Diamètre de l'échantillon en cm.

Le schéma du montage expérimental est illustré sur la figure II.14.



*Figure II.14: Schéma du dispositif de mesure de la constante diélectrique en fonction de la température.*

- ✓ Lilienthal/Bremen).
- ✓ Porte échantillon composé de deux pinces de fixation en cuivre et deux connecteurs [45].

### **b. Mesure de l'angle de perte $\text{tg}\delta$**

Un condensateur réel comporte par construction une résistance série  $R_s$  et une résistance parallèle  $R_p$ . Le courant qui traverse le condensateur et la résultante d'un courant en phase (pertes diélectriques) et d'un courant dû à la capacité ( $C_p$ ) pure [46].

Les pertes diélectriques des différents échantillons choisis pour cette étude sont mesurées en utilisant le montage représenté dans la figure II.14. En mesurant la résistance  $R_s$  et la capacité ( $C_p$ ) de l'échantillon à l'aide d'un RLC mètre à 1, 10, 28.27, 40, 50, 66.667, 100 et 200 KHz.

L'angle de perte est calculé par la relation suivante [47]:

$$\text{tg}\delta = 1 / (R_s \cdot C_p \cdot W) \quad (II.7)$$

$C_p$ : Capacité du matériau (F).

$R_s$ : Résistance du matériau (Ohm).

$W$ :  $2 \pi f$  ( $f$ : fréquence de mesure).

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

La résistivité ( $\rho$ ) de la solution solide PZT est mesurée à l'aide d'un RLC mètre et calculée par la relation suivante [48]:

$$\rho = R \cdot \frac{S}{\Phi} \quad (\text{Ohm.cm}) \quad (II.8)$$

Où:

$R$ : Résistance du matériau (Ohm).

$\Phi$ : Diamètre de l'échantillon (cm).

$S$ : Surface de l'échantillon ( $\text{cm}^2$ ).

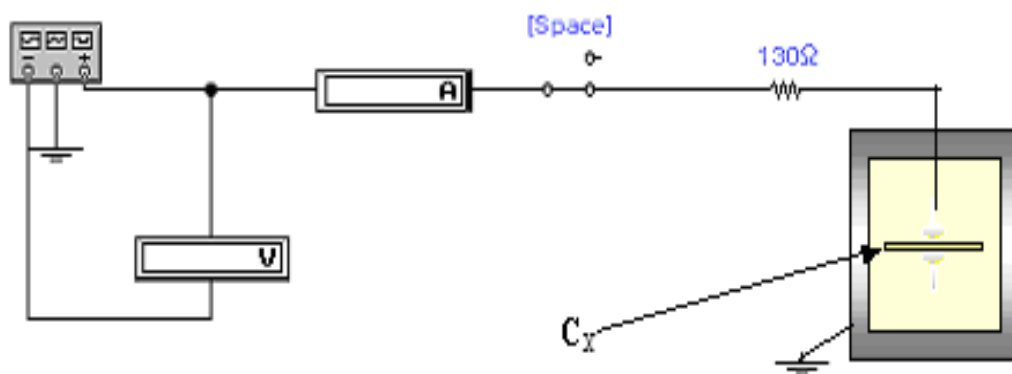
### **d. Mesure de la tension de claquage**

Les céramiques sont capables de résister sans claquage à des gradients de potentiel très intenses. La tension de claquage est la tension maximale qui entraîne la dégradation du



matériau, les forces électrostatiques deviennent, en effet, si élevées qu'elles peuvent provoquer la rupture des liaisons.

Pour mesurer la tension de claquage d'un isolant ayant une épaisseur  $e$ , on lui applique une haute tension qui augmente progressivement jusqu'à ce qu'on remarque une chute de tension sur le voltmètre ou une augmentation rapide sur l'ampèremètre, cela indique qu'il y a claquage dans l'échantillon. Le rapport entre la tension de claquage et l'épaisseur d'isolant s'appelle rigidité diélectrique. La figure II.15 présente le schéma de cette méthode [49].

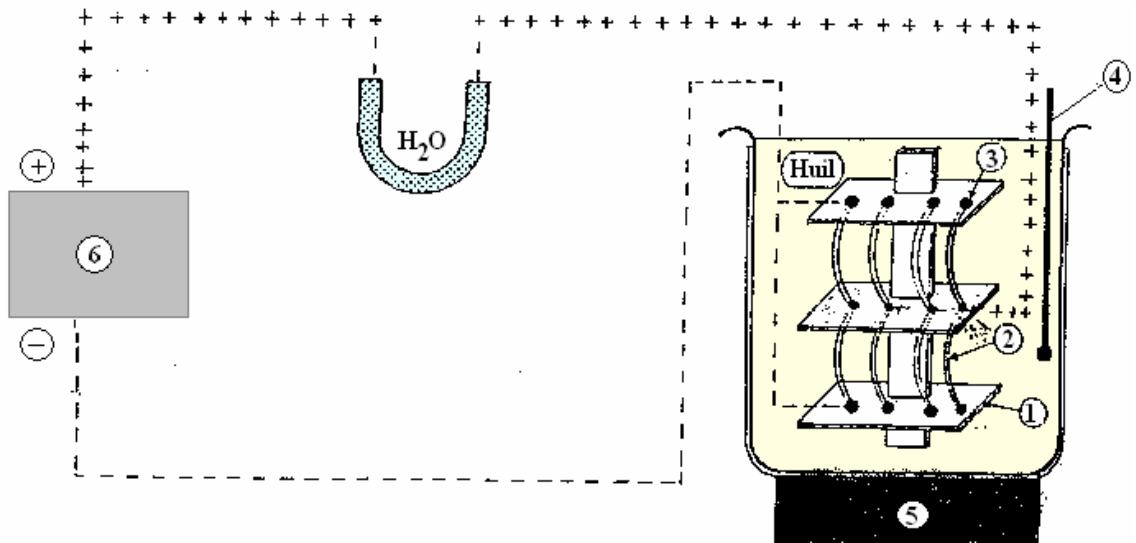


*Figure II.15: Montage représentant la méthode de mesure de la tension de claquage d'un isolant.*

### 3.3.2. Les mesures piézoélectriques

Avant de faire les mesures piézoélectriques, nous avons réalisé tout d'abord la polarisation. Un matériau diélectrique se polarise lorsqu'on lui applique un champ électrique  $E$ . Ceci à pour but d'obtenir des céramiques qui peuvent être utilisées comme matériaux piézoélectriques.

La polarisation de nos échantillons à été effectuée dans un bain d'huile de silicone porté à 110 °C. Le champ électrique externe est de 2.6 KV pendant 45 minutes pour l'ensemble des échantillons. En doit tenir compte du fait que le champ appliqué doit être suffisant pour aligner tous les moments dipolaires, Le schéma du processus de polarisation est donné par la figure II.16 [50].

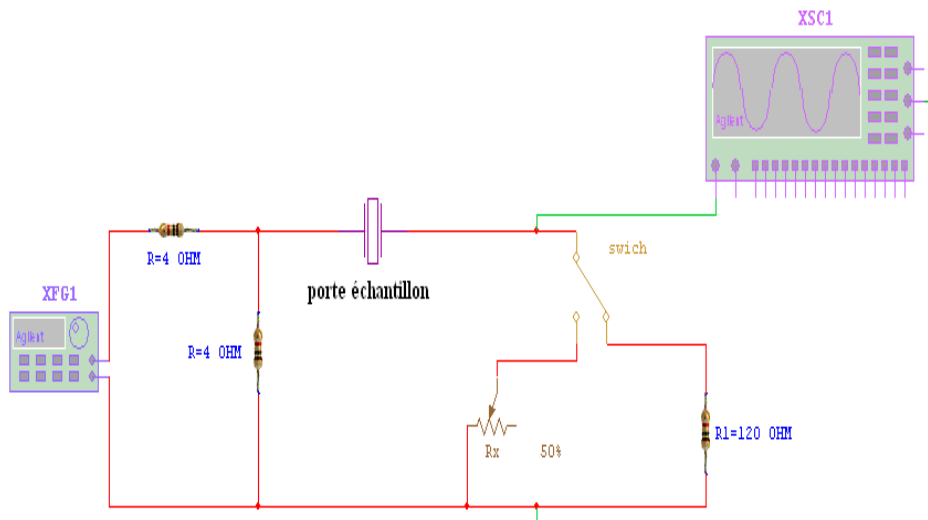


- 1- Céramique isolante    2- Plaque en cuivre    3- L'échantillon  
 4- Thermomètre    5- Plaque chauffante    6- Transformateur

**Figure II.16: Schéma représentant le processus de polarisation.**

### a. Facteurs piézoélectriques

Après 24 heures de l'opération de la polarisation, les constantes piézoélectriques telles que le facteur électromécanique de couplage planaire  $K_p$ , la constante piézoélectrique de charge transversale  $d_{31}$ , le module de Young  $E$  et la constante de tension  $g_{31}$  sont déterminées par la méthode de résonance électromécanique. Le schéma de principe est donné par la figure II.17.



**Figure II.17: Schéma représentant le principe de la méthode résonance – antirésonance.**

Appareillage utilisé:

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

Les fréquences de résonance et d'antirésonance ont été obtenues en visualisant le maximum et le minimum d'amplitude du signal de sortie [51].

Les différents facteurs piézoélectriques sont déterminés d'après les formules suivantes [52,53]:

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

$$K_p^2 = \frac{\eta^2 - (1 - \alpha^E)^2}{2(1 + \alpha^E)} * \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2} = \frac{2.51}{2} * \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2} \quad (II.9)$$

- ❖ *Module de Young  $E$*

$$E = \left[ \frac{\pi \Phi f_r}{\eta} \right]^2 * (1 - \alpha^E) * d \quad (\text{N} / \text{m}^2) \quad (\text{II.10})$$

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

$$d_{31} = K_p \sqrt{\frac{(1 - \alpha^E) \epsilon_r \epsilon_0}{2 E}} \quad (\text{C} / \text{N}) \text{ à } 25^\circ \quad (\text{II.11})$$

❖ *La constante de tension  $g_{31}$*

$$g_{31} = \frac{d_{31}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (\text{mV} / \text{N}) \text{ à } 25^\circ \text{C} \quad (\text{II.12})$$

Le calcul de la constante de la charge piézoélectrique aux températures élevées se fera à l'aide de la relation suivante:

$$d_{31}^B = d_{31}^A \frac{K_p^B \cdot f_r^A}{K_p^A \cdot f_r^B} * \sqrt{\frac{\epsilon_r^A}{\epsilon_r^B}} \quad (\text{II.13})$$

et

$$g_{31}^B = \frac{d_{31}^B}{\epsilon_0 \epsilon_r^B} \quad (\text{II.14})$$

Avec:

A: La température ambiante.

B: La température évaluée.

$\Phi$ : Diamètre de l'échantillon (m).

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

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

d: Densité ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ).

$\epsilon_0$ : La permittivité de vide=  $8.85 * 10^{-12}$  (F/m).

$\epsilon_r$ : Constante diélectrique relative.

$f_r$ : Fréquence de résonance.

$f_a$ : Fréquence d'antirésonance.

#### ❖ Le facteur de qualité mécanique $Q_m$

Le facteur de qualité mécanique  $Q_m$  mesure les pertes mécaniques dans les céramiques, il est calculé par la relation (II.18) et le circuit équivalent donné par la figure II.18 [53,54].

$$Q_m = \frac{1}{4 \pi R_1 C_1 (f_a - f_r)} \quad (II.15)$$

Avec :

$C_1$ : Capacité (F).

$R_1$ : La résistance de résonance (Ohm).

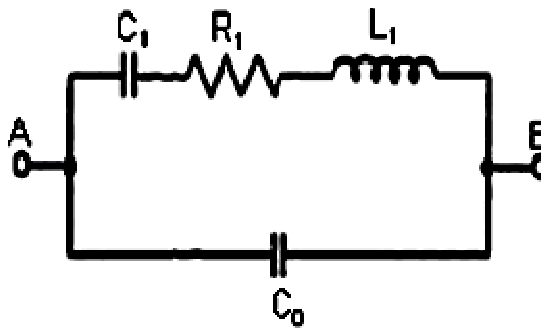


Figure II.18: Schéma équivalent d'un matériau piézoélectrique.

## 4. Conclusion

Les outils expérimentaux de caractérisation, que nous venons décrire, sont ceux que nous avons mis en œuvre tout au long de ce travail pour obtenir les résultats qui font l'objet de prochains chapitre, Toutes les étapes de fabrication des céramiques ont été décrites dans ce chapitre. Cette étude souligne combien il est important de comprendre les phénomènes physico-chimiques qui interviennent dans l'élaboration de matériaux denses.

## Références bibliographiques

- [1] **B. Guiffard**, *Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluore*, Thèse de doctorat, Lyon (1999).
- [2] **R.A. Laudise**, *Hydrothermal Synthesis of Crystal*, *J. Chem. Eng. News.*, Vol. 30, (1987), 30.
- [3] **S.K. Mishra, D. Pandey and A.P. Singh**, *Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  ceramics*, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 69, (1996), 1707.
- [4] **J.W. Kim and J.G. Heinrich**, *Influence of processing parameters on microstructure and ferroelectric properties of PZT-coated SiC fibers*, Vol. 25, (2005), 1637–1645.
- [5] **A. Benamira, A. Ringuede and V. Albin**, *Gadolinia-doped ceria mixed with alkali carbonates for solid oxide fuel cell applications: I. A thermal, structural and morphological insight*, *J. Pow. Sour.*, Vol. 196, (2011), 5546-5554.
- [6] **C. Fantozzi-Merle**, *Etude de matériaux à base de liant hydraulique contenant des polluants*, Thèse de doctorat, Lyon (2003).
- [7] **A.C. Pierre**, *Introduction aux procédés sol-gel*, Ed. Septima, (1992), 199.
- [8] **C.J. Brinker and G.W. Scherer**, *the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, (1990), 908.
- [9] **R.W. Schwartz**, *Chemical Solution Deposition of Perovskite Thin Films*, *Chemistry Of Materials*, Vol. 9, (1997), 2325-2340.
- [10] **L.B. Kong and J. Ma**, *PZT ceramics formed directly from oxides via reactive sintering*, *Mater. Lett.*, Vol. 51, (2001), 95-100.
- [11] **L.B. Kong, J. Ma, R.F. Zhang, W. Zhu and O.K. Tan**, *Lead zirconate titanate ceramics achieved by reaction sintering of PbO and high-energy ball milled  $(ZrTi)O_2$  nanosized powders*, *Mater. Lett.*, Vol. 55, (2002), 370-377.
- [12] **Z.J. Xu, R.Q. Chu, G.R. Lia, X. Shaob and Q.R. Yina**, *Preparation of PZT powders and ceramics via a hybrid method of sol-gel and ultrasonic atomization*, *Materials Science and Engineering*, Vol. 25, (2004), 113-118.
- [13] **G. Xu, W. Weng, J. Yao, P. Du and G. Han**, *Low temperature synthesis of lead zirconate titanate powder by hydroxide co-precipitation*, *Microelectronic Engineering*, Vol. 66, (2003), 568–573.

- [14]P. A. COX, *the electronic structure and chemistry of solids*, Oxford University Press, (1987), 185.
- [15]J. Angenault, *Symétrie et structure: cristallographie du solide*, Paris (2001).
- [16]A. Wold and K. Dwight, *Solid State Chemistry: Synthesis, Structure, and Properties of Selected Oxides and Sulfides*, Eds. 1, (1993), 96.
- [17]G. Aliprandi, *Matériaux réfractaires et céramiques techniques, éléments de céramurgie et de technologie*, Edition Septima, Paris (1996), 364-367.
- [18]J.L. Chermant, *Les céramiques thermomécaniques*, Presses du CNRS, (1989), 164.
- [19]A. Seal, R. Mazumder, A. Sen and H.S. Maiti, *Fast firing of lead zirconate titanate ceramics at low temperature*, *Materials Chemistry and Physics*, 97, (2006), 14–18.
- [20]F.A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry*, (1971).
- [21]E.H. Arbib, B. Elouadi, J.P. Chaminade and J. Darriet, *New Refinement of the Crystal Structure of  $\alpha$ - $P_2O_5$* , *J. Solid State Chem.*, Vol. 127, (1996), 350.
- [22]S.S. Chandratreya, M. Fulrath and J.P. Pask, *reaction mechanism in the formation of PZT solid solutions*, *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 64, (1981), 422 – 425.
- [23]J.M. Haussonne, *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique*, Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne (2002).
- [24]B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*, Academic Press, London (1971), 136.
- [25]G. Cizero, *le frittage sous son aspect physico-chimique, l'industrie céramique*, (1968), 47-154.
- [26]L.D. Depero, L. Sangaletti and F. Parmigiani, *Structure modeling based on the oxygen sublattice feature in the perovskite family*, In *Proceedings of the Symposium of Material research Society, Boston-USA* (1997), 461-466.
- [27]J. Zheng and J.S. Reed, *Effect of particles packing characteristics on Solid-Sintering*, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 72, (1989), 810-817.
- [28]D.B. Assolant, *Chimie physique du frittage*, Edition Hermès, Paris (1993), 348.
- [29]D.B. Assolant et J.P. Bonnet, *Technique de l'Ingénieur*, AF-6620, 2005.

[30]**R.L. Coble and J.E. Burke**, *Sintering in Ceramics*, *Prog. Ceram. Sci.*, Vol. 3, (1963), 197-251.

[31]**M. Lejeune and J.P. Boilot**, *Optimization of dielectric properties of lead-magnesium niobate ceramics*, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 65, (1986), 679-682.

[32] **A.A. Cavaleiro, M.A. Zaghete, C.O. Paiva Santos, J.A. Varela and E. Longo.**, *Influence of Synthesis and Processing Parameters of the Columbite Precursor on the Amount of Perovskite PMN*, *Mat. Res.*, Vol. 2, (1999), 255-260.

[33]**H.C. Wang and W.A. Schulze**, *The role of excess magnesium oxide or lead oxide in determining the microstructure and properties of lead magnesium niobate*, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 75, (1990), 825-832.

[34]**J. Pannetier**, *Neutron and Synchrotron radiation for condensed matter studies*, Vol. 1, *Ed. Phys.*, (1994), 207.

[35]**J. Pannetier**, *Techniques d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X et de neutrons par les poudres*, Nantes (1995).

[36]**J.I. Langford and D. Louër**, *Powder diffraction*, *Rep. Prog. Phys.*, Vol. 59, (1996), 131.

[37]**N. Tancret**, *Détermination de structures ab-initio par diffraction X sur poudre: application à quelques oxydes*, Thèse de doctorat, Lille (1995).

[38]**G. Caglioti, A. Paoletti and F.P. Ricci**, *Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction*, *Nuclear Instruments*, Vol. 3, (1958), 223.

[39]**J.J. Burckard**, *Cristallographie géométrique et Radiocristallographie*, 3<sup>eme</sup> édition, Paris (2007), 155- 205.

[40]**R. Benmchta**, *Etude par microscopie électronique à transmission d'interfaces oxyde-oxyde à fort désaccord paramétrique: cas de couches minces de zircone sur substrat monocristallin d'alumine*, Thèse de doctorat, Limoges (2005).

[41]**R. Guinebretiere**, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycrystallins*, Lavoisier, (2002).



[42]T. Karfa, *Frittage à basse température d'une argile kaolinitique du Burkina Faso*, Limoges (2002).

[43]J.P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Ed. Dunod, (1998).

[44]S. Zhang, Z. Zheng, J. Wang and J. Chen, *Heterogeneous photocatalytic decomposition of benzene on lanthanum-doped TiO<sub>2</sub> film at ambient temperature*, *Chemosphere*, Vol. 65, (2006), 2282-2288.

[45]A. Boutarfaia, *Etude de la ligne de transition de phase de la céramique de type Zirconate –Titanate de Plomb notée PZT dans le système:  $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-ZPb}(\text{Fe}^{3+}_{0.2}, \text{Ni}^{2+}_{0.2}, \text{Sb}^{5+}_{0.6})\text{O}_3$* , Thèse de Magister, Constantine (1992).

[45]A. Beroual, *Matériaux pour le génie électrique, cours de DEA de génie électrique*, Ecole Centrale de Lyon, France (1996).

[46]R. Besson, *Aide mémoire d'électronique pratique composant Radio, Télévision et vidéo; Sonarisation*, Eds. Dunod, Paris (1998).

[47]K. Kakegawa, J. Mohri, H. Takahashi and al., *A composition fluctuation and properties of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$* , *Solide State commun*, Vol. 24, N° 11, (1977), 769-772.

[48]J.M. Dorlot, J.P. Bailon and J. Masounave, *Des matériaux*, Editions de l'école polytechnique, Montréal (1992).

[49]J. H. Yoo, J. I. Hing and W. Cao, *Piezoelectric bimorph coupled to thin metal plate as cooling fan for electronic devices*, *Sensors and actuators*, Vol. 79, (2000), 8-19.

[50]F. Kulcsar, *Electromechanical properties of Lead Titanate Zirconate ceramics with Lead partially replaced by Calcium or strontium*, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 42, (1958), 343-349.

[51]Y. Yamashita, *Piezoelectric Properties of Niobium-Doped  $[\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$  Ceramics Material near the Morphotropic Phase Boundary*, *J. J. App. Pys.*, Vol. 33, (1994), 4652-4656.

[52]K.H. Hardtl, *Physics of ferroelectric ceramics used in electronic devices*, Vol. 12, (1976), 9-19.

[53]W.P. Mason and H. Jaffe, *Methodes for measuring piezoelectric, Elastic and dielectric coefficients of crystals and ceramics, Proceeding of the IRE, Vol. 42, (1954), 921-930.*

[54]H. Ouchi, *Piezoelectric properties of  $Pb(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3 -PbZrO_3$  solid solution ceramicswith Barium or strontium substitutions, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 51, (1968), 170-171.*

# *Chapitre III*

*L'effet de  $P_2O_5$  sur la microstructure et les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la solution Solide: PZT-CCT*

## 1. Introduction

Depuis de nombreuses années, les oxydes ferroélectriques titanate zirconate de plomb  $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  de structure pérovskite sont de loin les plus étudiés. Deux raisons peuvent expliquer cet état de fait: la première réside dans la grande flexibilité des substitutions ioniques envisageables et la seconde dans la simplicité de leur structure cristallographique. Ainsi ils présentent d'excellentes propriétés diélectriques et piézoélectriques.

Ces propriétés sont généralement améliorées par l'ajout d'un ou plusieurs cations qui vont se substituer au  $\text{Pb}^{2+}$  en site A et/ou couple ( $\text{Zr}^{4+}/\text{Ti}^{4+}$ ) en site B de la structure pérovskite [1,2]. Les additifs peuvent être isovalents ou aliovalents et le déséquilibre de charge reconstitué en produisant des cavités (lacunes) dans les sites cationiques ou anioniques. Ainsi que l'utilisation de différents dopants a beaucoup développé l'étendue des applications des pérovskites [3]. Les propriétés électromécaniques de ces céramiques sont maximales autour de la frontière morphotropique de phase (**FMP**) séparant les deux phases ferroélectriques : quadratique (T) et rhomboédrique (R) [4-7]. Des études menées ces dernières années ont montré que les dopants conduisent au déplacement de cette frontière. Un changement quelconque par dopage déplace la frontière morphotropique vers la droite (phase tétragonale) ou vers la gauche (phase rhomboédrique). Dans les applications pratiques de PZT de diverses impuretés ont été ajoutées afin d'améliorer les propriétés piézoélectriques [8].

Nous présentons dans ce chapitre les différents résultats obtenus par les caractérisations physico-chimiques telles la détermination des phases en fonction du taux de phosphore, des paramètres de maille, le coefficient de dilatation de la maille par DRX et la taille des grains par MEB et AFM. Ainsi les mesures des propriétés diélectriques, piézoélectriques et mécaniques tels que la constante diélectrique, la rigidité électrique, la résistivité, le facteur de couplage, le coefficient de charge, le facteur de qualité mécanique et le module de Young de la solution solide PZT-CCT en fonction de la température et du taux de phosphore à différentes températures de frittage.

Les principaux résultats sont présentés et discutés à partir de l'évolution des propriétés électriques et les propriétés piézoélectriques observées, et sur la base de mesures réalisées, nous avons pu dégager quelques idées sur le matériau préparé.

## 2. Synthèse

La synthèse de nos échantillons céramiques à été faite par la méthode céramique (la voie solide) qui à été définie de façon détaillée dans le chapitre II. La formule chimique de ces céramiques que nous avons choisies pour cette étude est:  $\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3 + x \% \text{P}_2\text{O}_5$  (en masse). Les compositions étudiées sont résumées dans le tableau III.1 et toutes les conditions de stabilité de la structure pérovskite vérifiées.

**Tableau III.1: Compositions choisies pour notre étude.**

N° de composition	Formule
1	$\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$
2	$\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3 + 2 \% \text{P}_2\text{O}_5$
3	$\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3 + 4 \% \text{P}_2\text{O}_5$
4	$\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3 + 6 \% \text{P}_2\text{O}_5$
5	$\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3 + 8 \% \text{P}_2\text{O}_5$
6	$\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3 + 10 \% \text{P}_2\text{O}_5$
7	$\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3 + 12 \% \text{P}_2\text{O}_5$

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Caractérisation physico-chimique

#### 3.1.1. Diffraction des rayons X

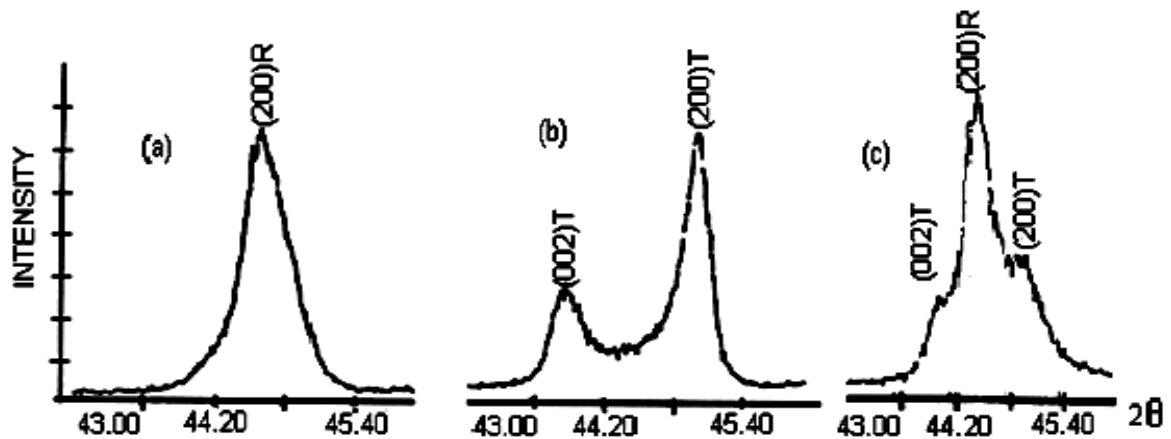
##### 3.1.1.1. Phases cristallographiques

Les spectres de diffraction typiques d'une structure PZT sont illustrés par la figure III.1 (a), (b), (c). Nous pourrons les comparer par la suite aux spectres de diffractions obtenues

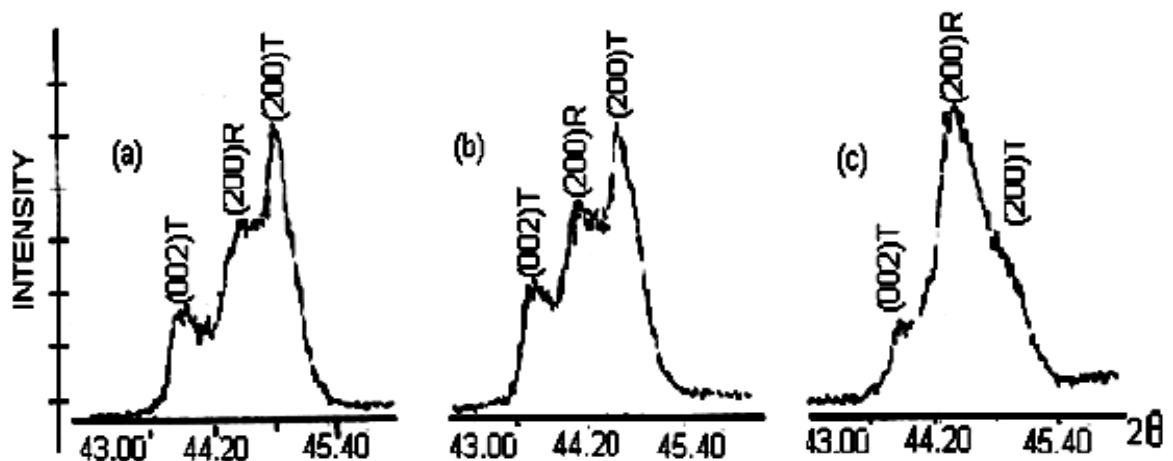
pour nos mélanges. Nous tiendrons compte dans nos comparaisons du fait que les réflexions notées par: **T** sont attribuées à la phase quadratique, celles notées **R** sont attribuées à la phase rhomboédrique. Un triplet de raies (figure III.1) autour de  $2\theta = 43^\circ$  et  $45^\circ$  indique qu'il s'agit d'échantillons d'un mélange de phases quadratique et rhomboédrique (**T+R**) [9].

Il n'est pas toujours facile de détecter cette phase (**T+R**) parce que les raies se chevauchent et se présentent sous forme d'une seule raie large, cela est dû à la différence entre les valeurs des paramètres des deux réseaux tétragonal ( $a_T$  et  $c_T$ ) et rhomboédrique ( $a_R$  et  $\alpha_R$ ) de la structure pérovskite, ils sont si proches que la différence de composition des deux phases est plus faible.

Les allures des raies de (**T+R**) peuvent être représentées de plusieurs façons selon la figure III.2 (a), (b) et (c) [10].



*Figure III.1: Spectres de diffraction typiques des phases: tétragonale (T), rhomboédrique (R) et la phase tétragonale-rhomboédrique (T+R).*



*Figure III.2: Différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R).*

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

**Tableau III.2: Région de coexistence des phases Tétragonale-Rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant.**

<b>2θ</b>	<b>(HKL)<sub>T</sub></b>	<b>(HKL)<sub>R</sub></b>
<b>21-23</b>	(001) et (100)	(100)
<b>30-33</b>	(101) et (110)	(110) et (10-1)
<b>37-40</b>	(111)	(111) et (11-1)
<b>43-47</b>	(002) et (200)	(200)
<b>53-56</b>	(112) et (211)	(211) et (2-1-1) et (21-1)

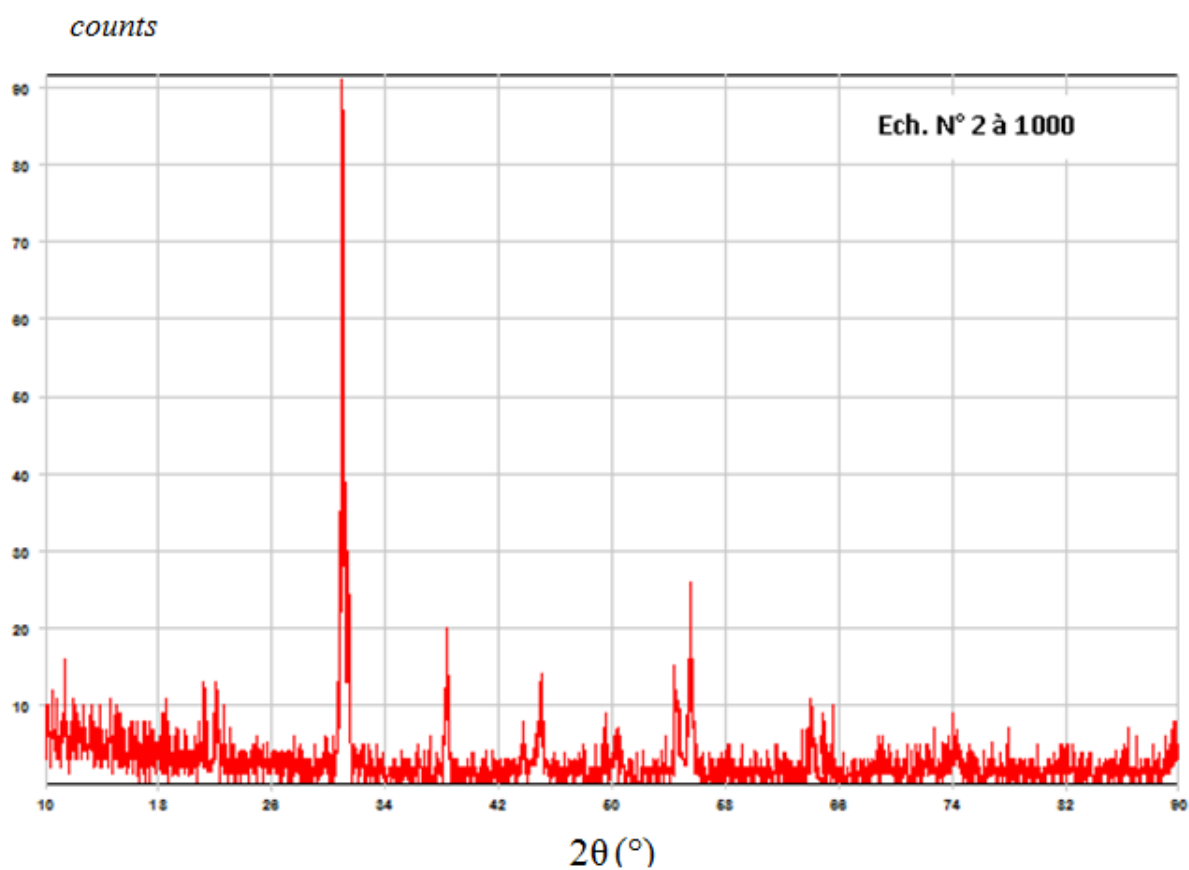
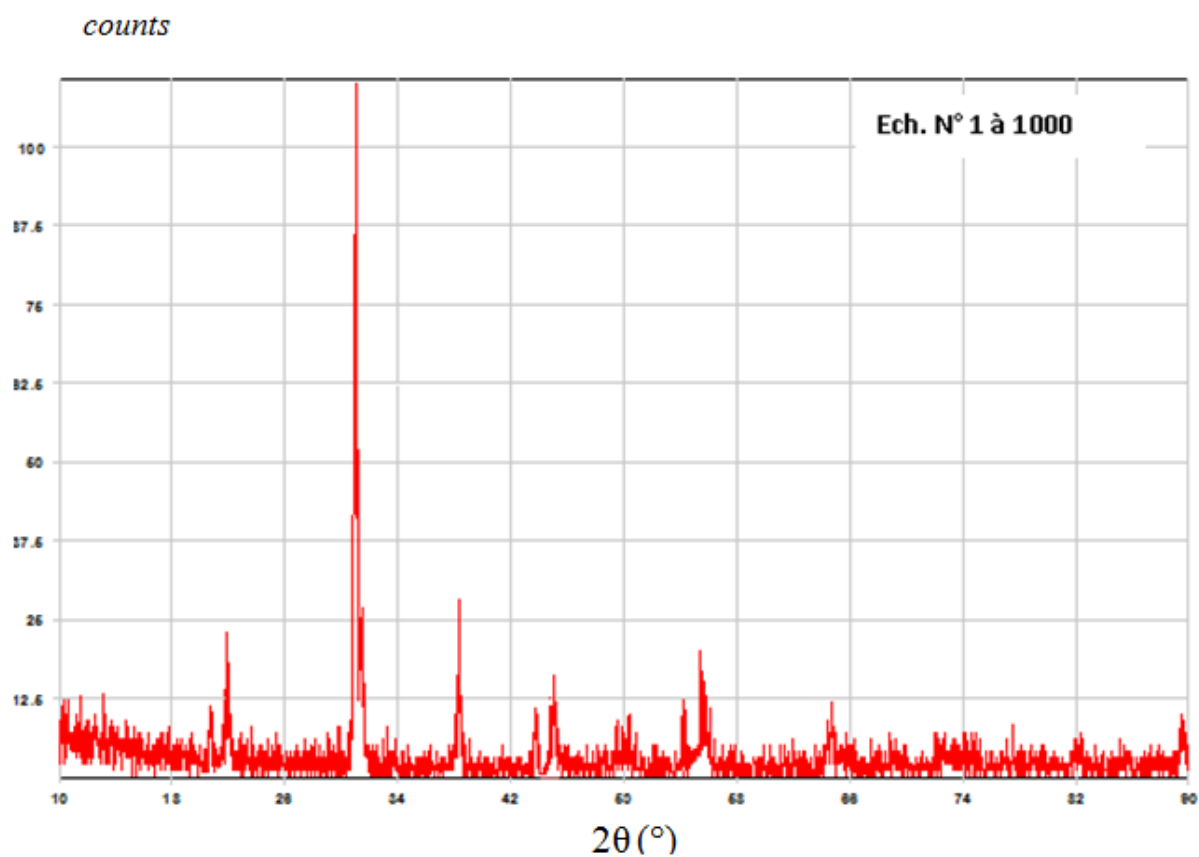
Les composés de  $\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3 + x \% \text{P}_2\text{O}_5$  qui sont frittés à différentes températures de frittage, sont soigneusement broyés, puis analysés par diffraction des rayons X pour établir les phases cristallographiques: tétragonale, rhomboédrique et tétragonale-rhomboédrique. Les échantillons frittés ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D500 utilisant le rayonnement  $K_{\alpha}$  du cuivre ( $\lambda_{\text{Cu } K_{\alpha 1}} : 1.54056 \text{ \AA}$ ).

Les diagrammes de diffraction sont enregistrés dans le domaine angulaire  $4^{\circ} < 2\theta < 90^{\circ}$  qui semble être suffisant pour l'identification des différentes phases. La diffraction des rayons X sur tous nos échantillons de PZT-CCT est effectuée à température ambiante.

La figure III.3 rassemble les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres frittées à 1000, 1050 et 1100 °C. Ces diffractogrammes permettent d'identifier les phases présentes à différentes températures de frittage et leur évolution avec le taux de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

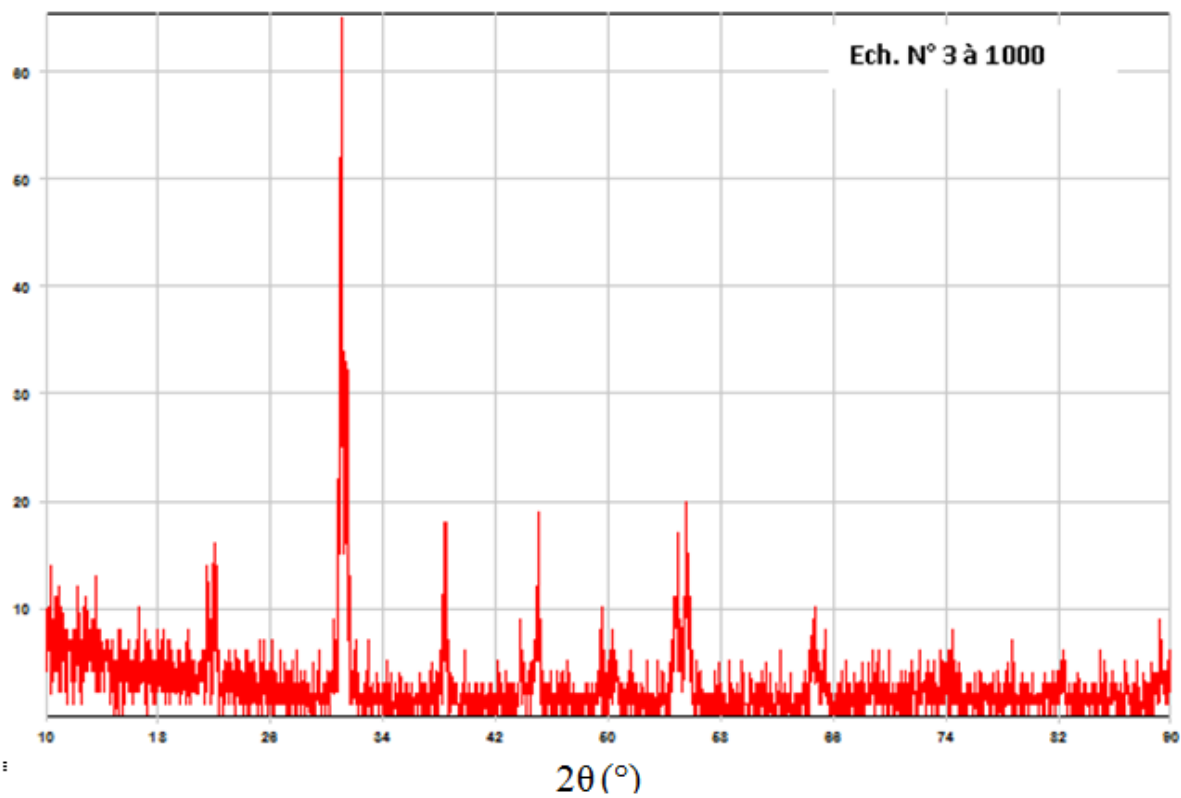
Sur ces diffractogrammes on remarque la présence des pics caractérisant la structure pérovskite et nous pouvons identifier la phase tétragonale pour les échantillons non dopés et dopés avec 2, 10 et 12 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$  et frittés à différentes températures de frittage, elle est caractérisée par deux pics simples correspondant aux plans cristallins « 002 » et « 200 » compris entre  $43^{\circ}$  et  $45^{\circ}$  ( $2\theta$ ). Pour les échantillons dopés avec 4, 6 et 8 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$

présentant une coexistence des deux structures tétragonale et rhomboédrique, dont les pics principaux correspondent aux plans cristallins « 002 », « 200 » pour la phase tétragonale et « 200 » pour la phase rhomboédrique qui apparaît autour de  $2\theta = 43^\circ$  et  $45^\circ$ .

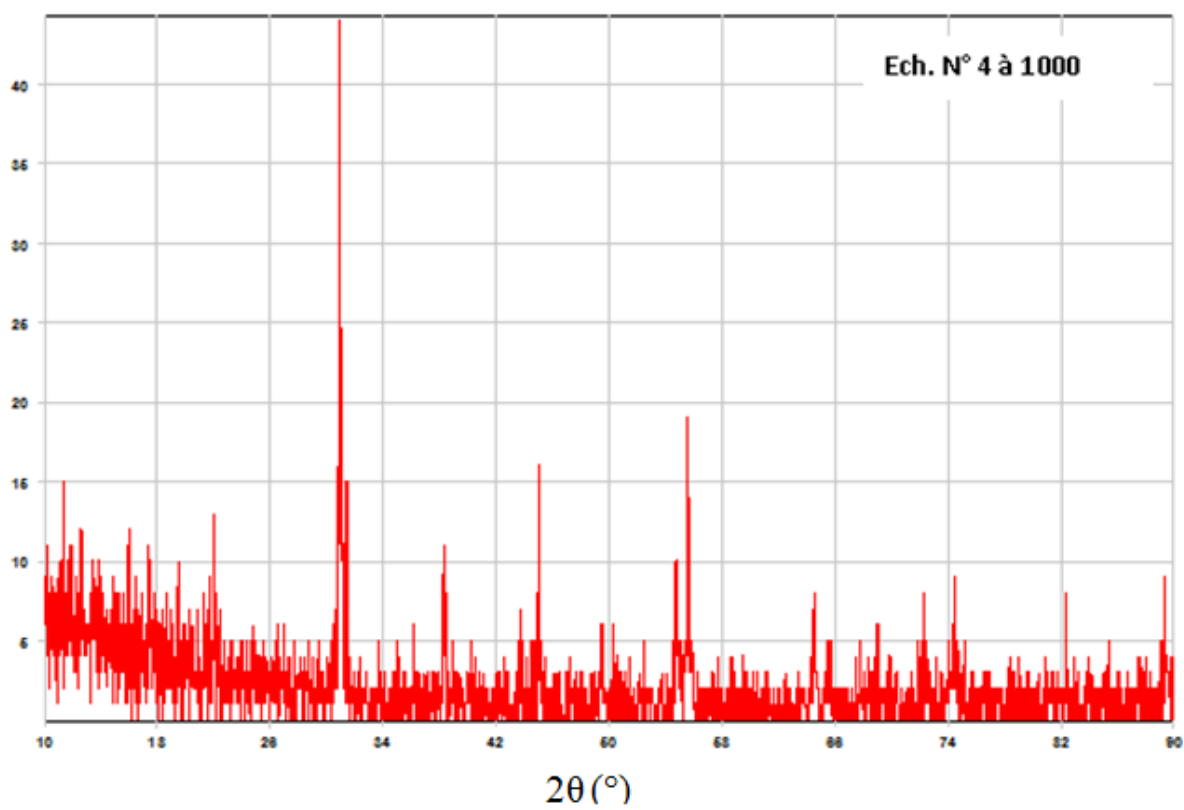




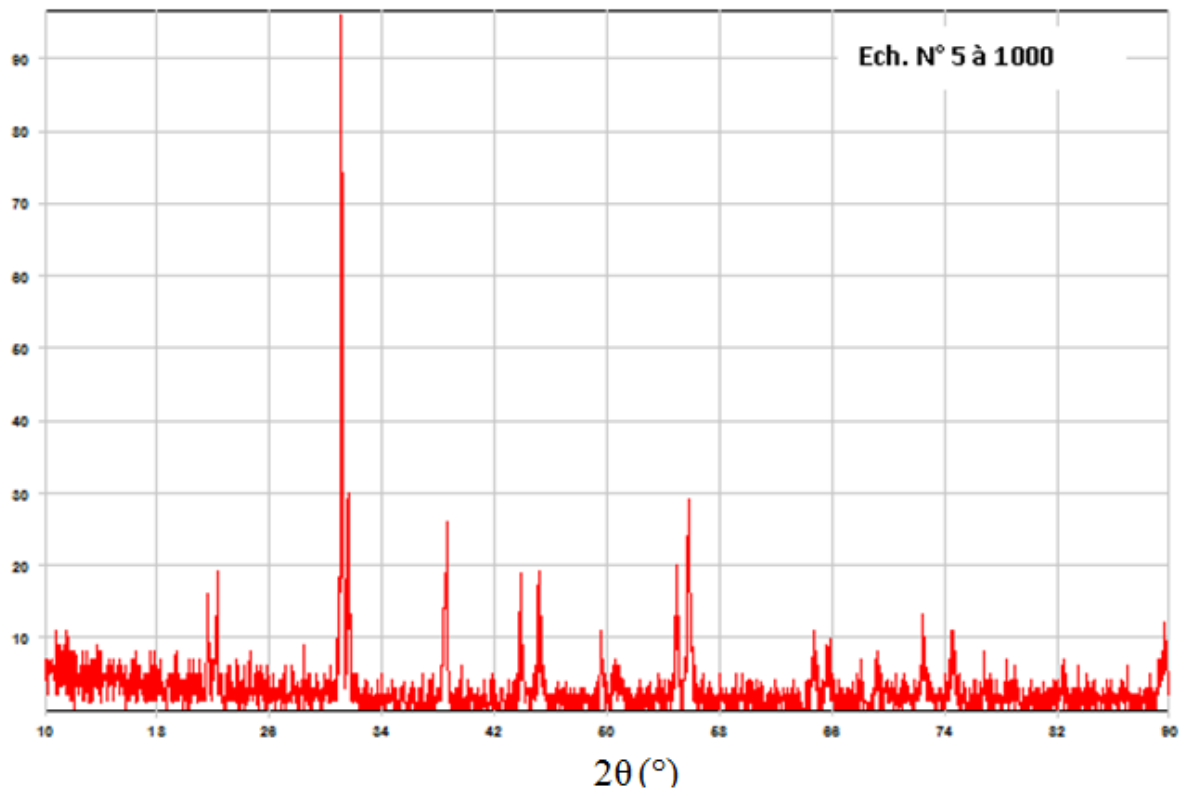
*counts*



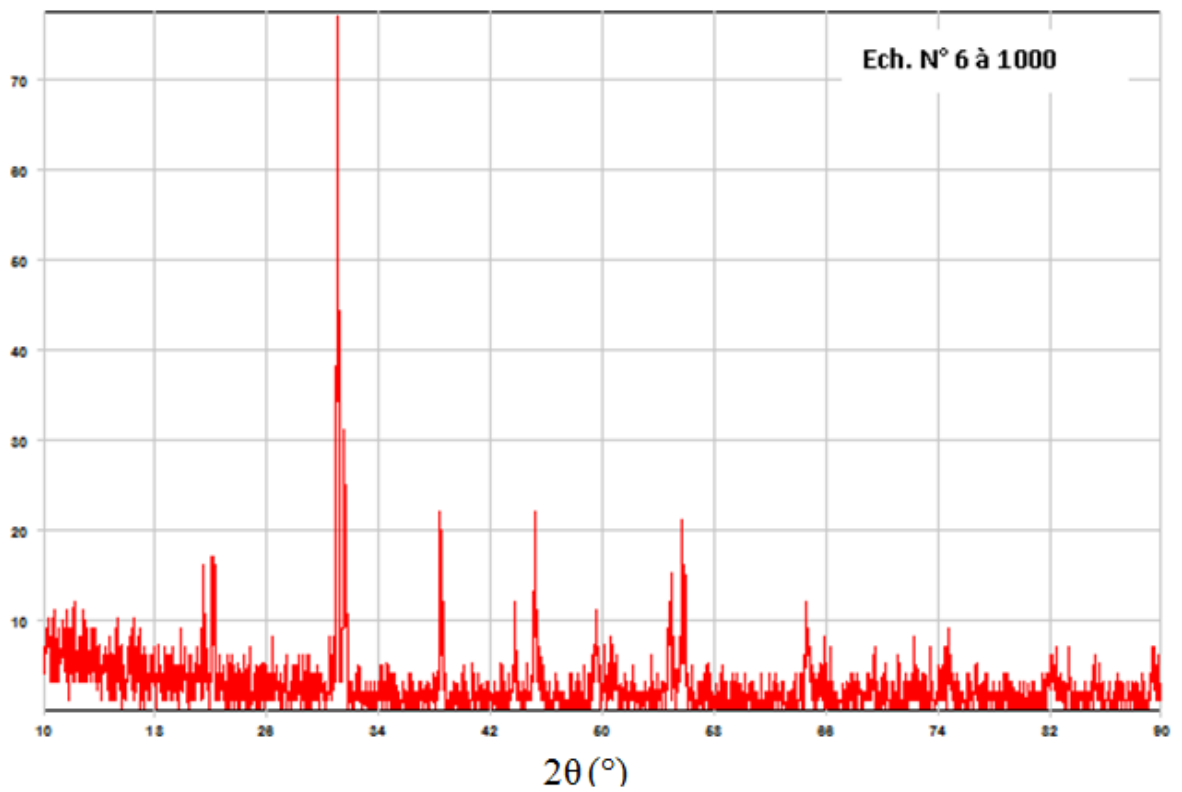
*counts*



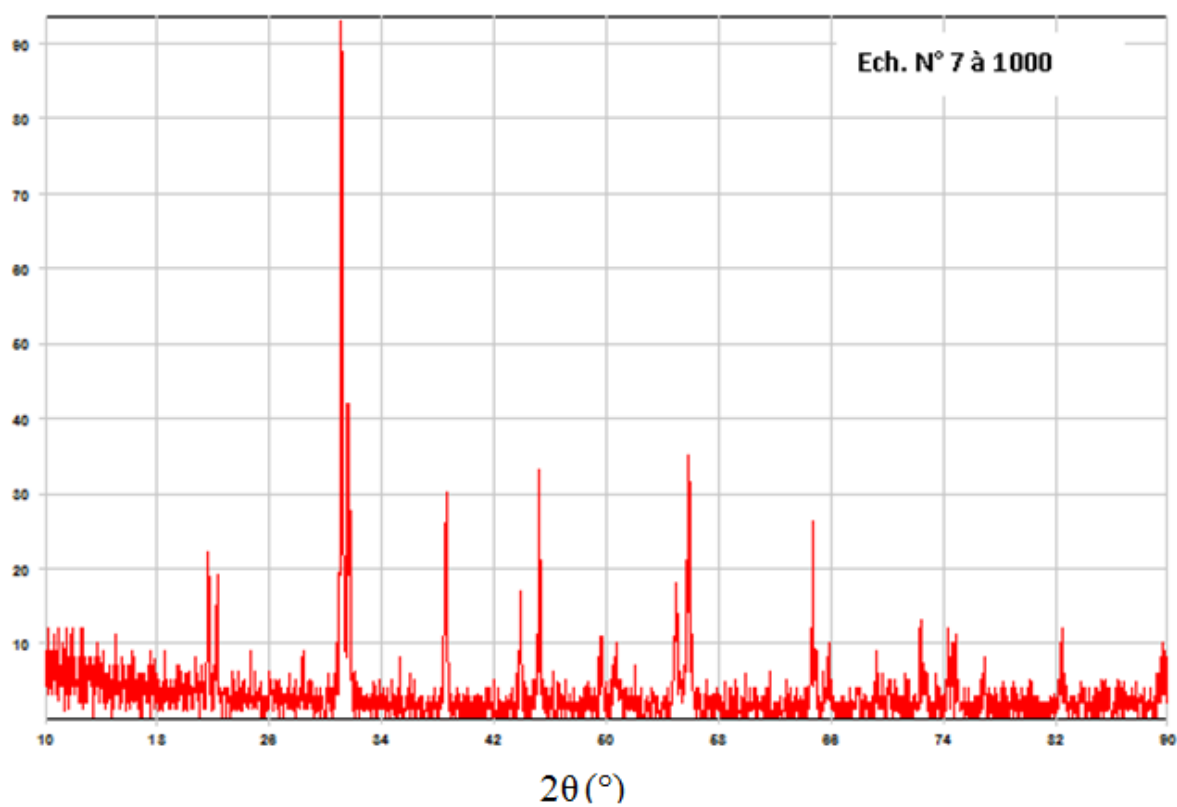
counts



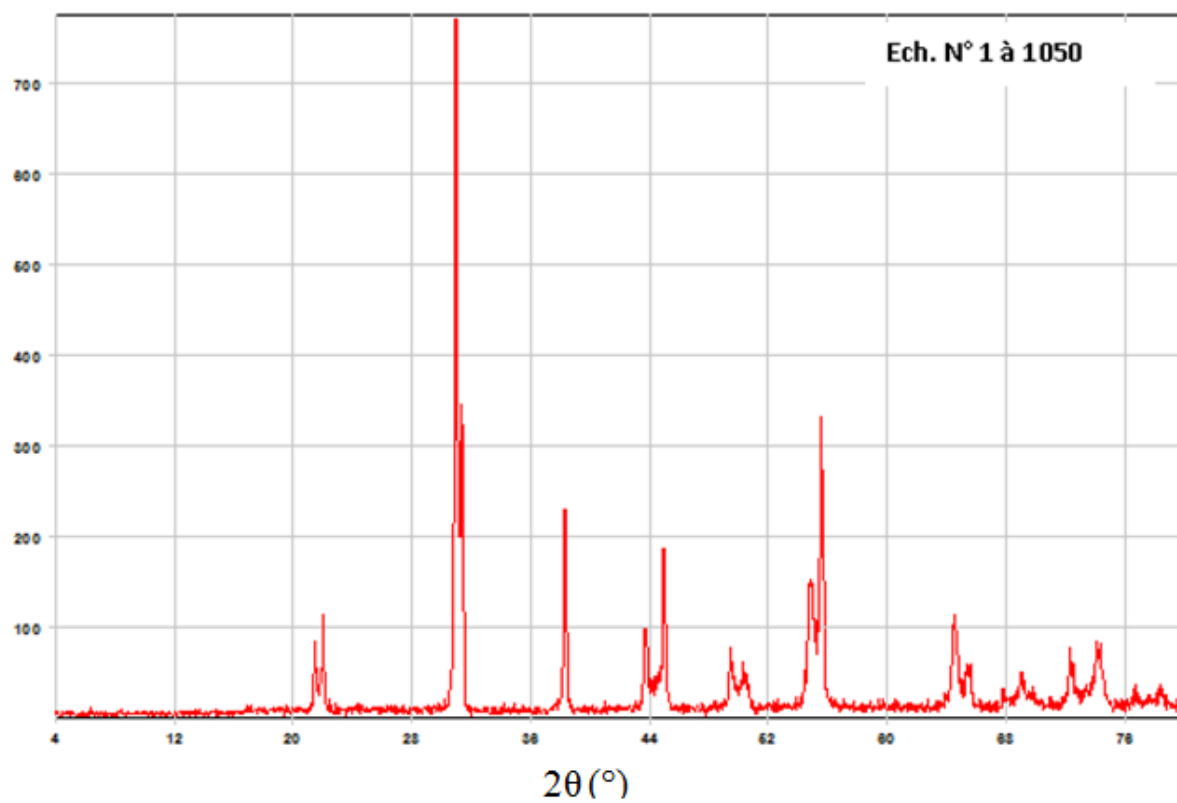
counts

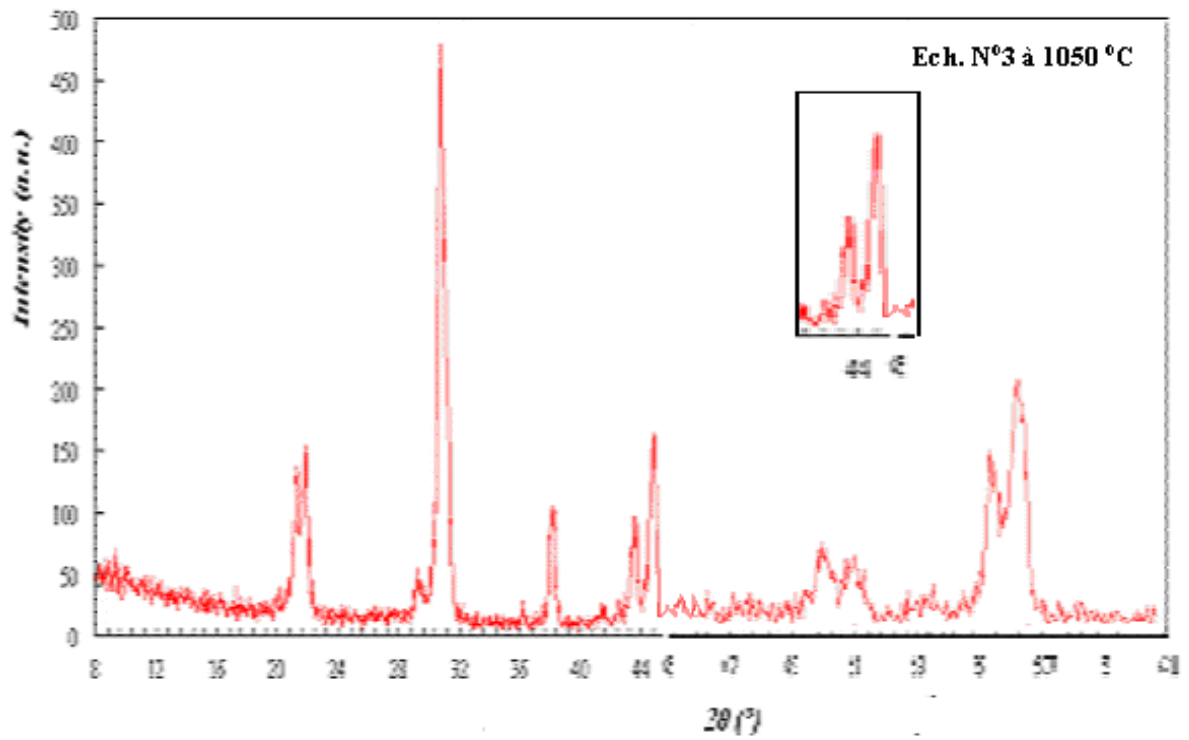
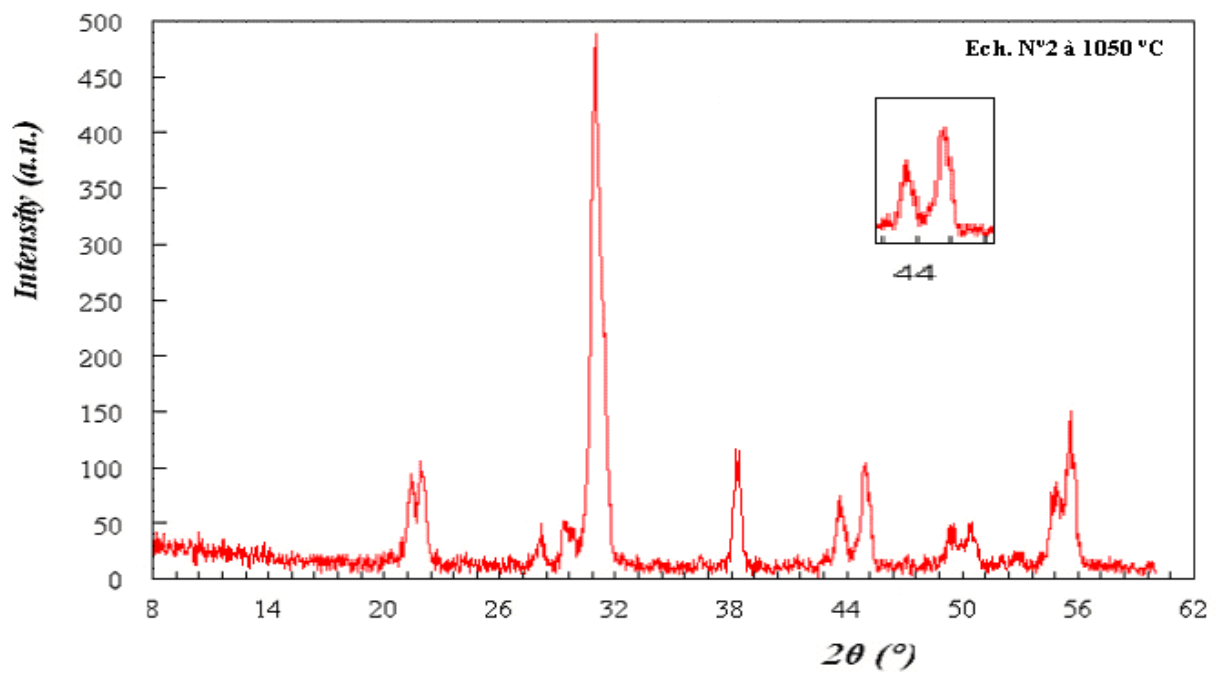


*counts*

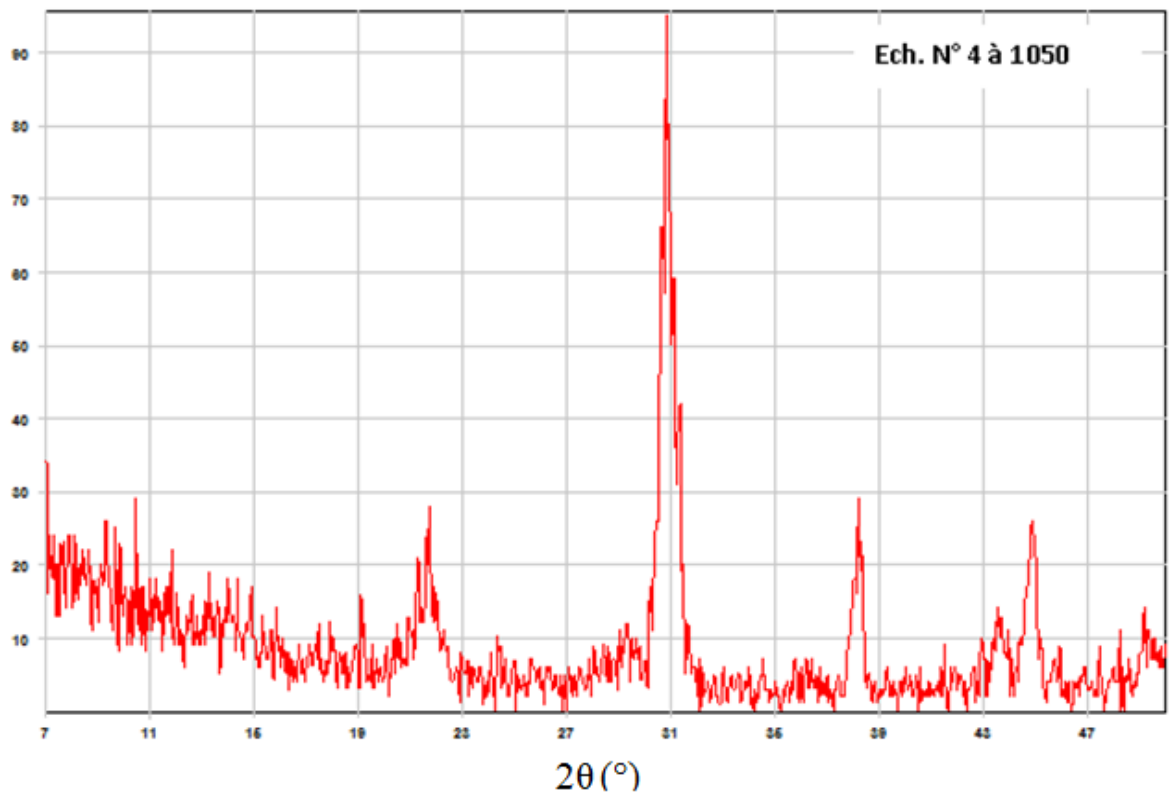


*counts*

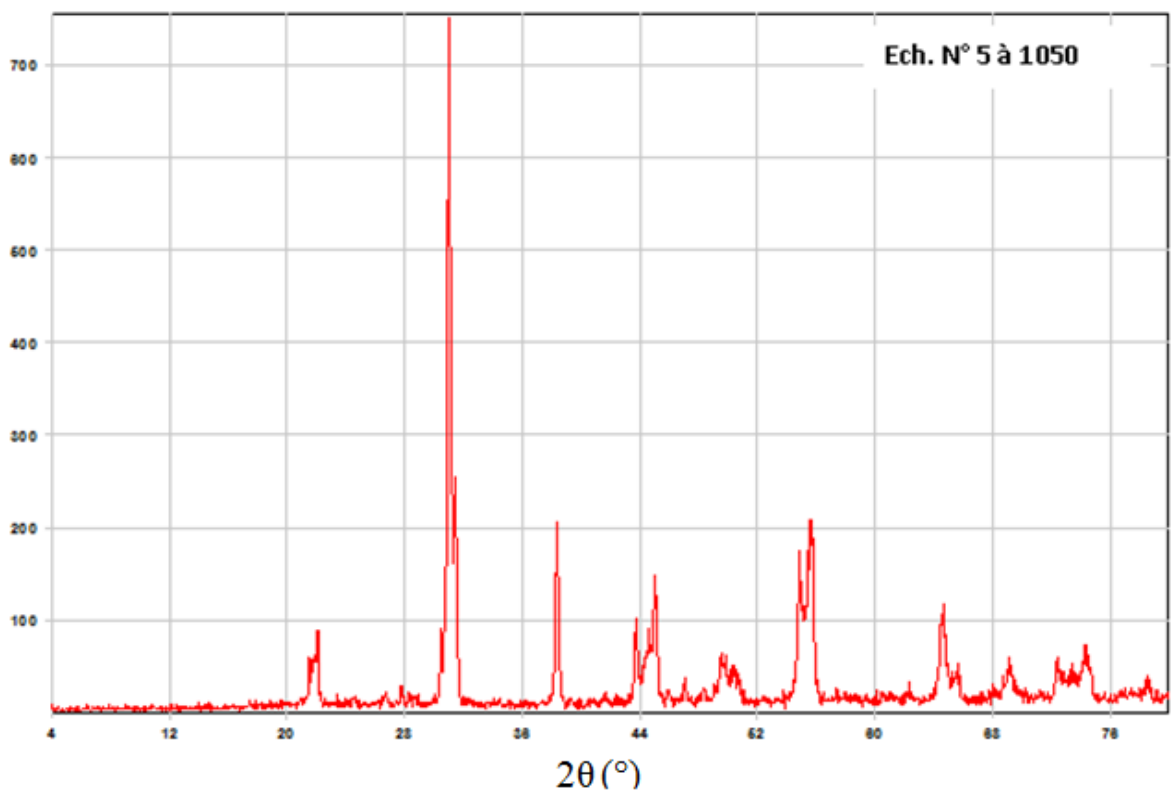




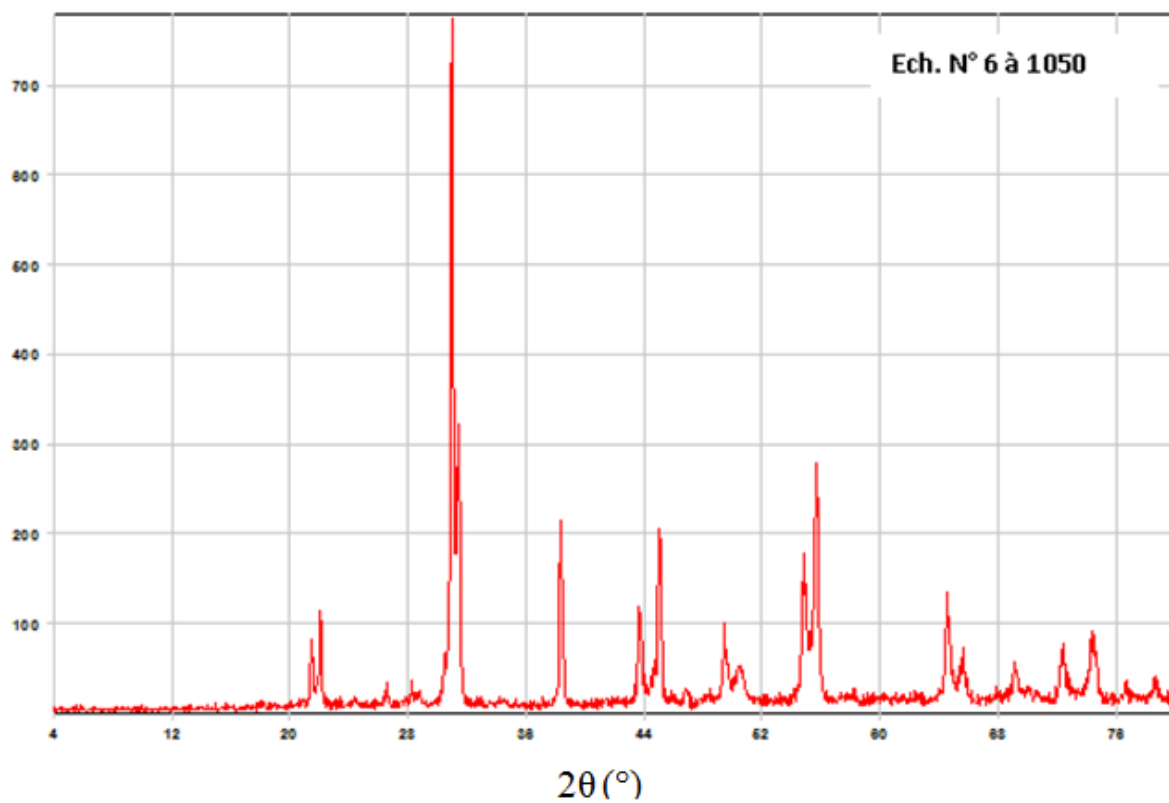
*counts*



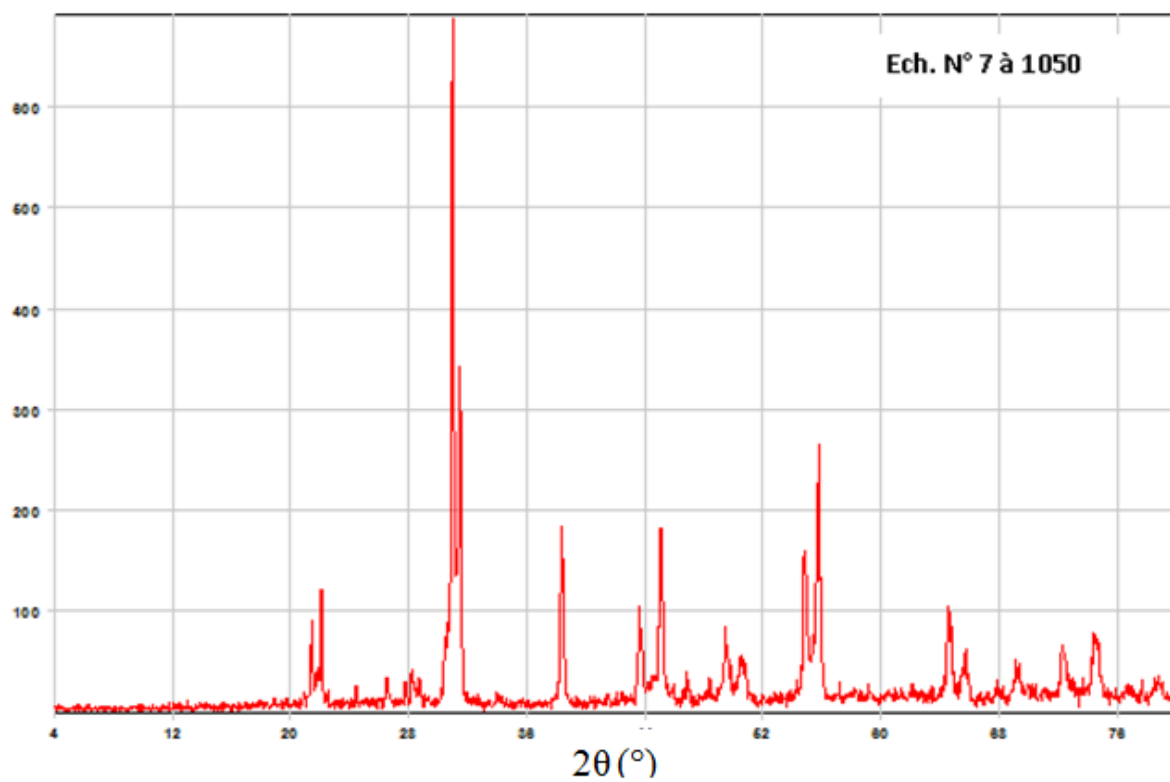
*counts*



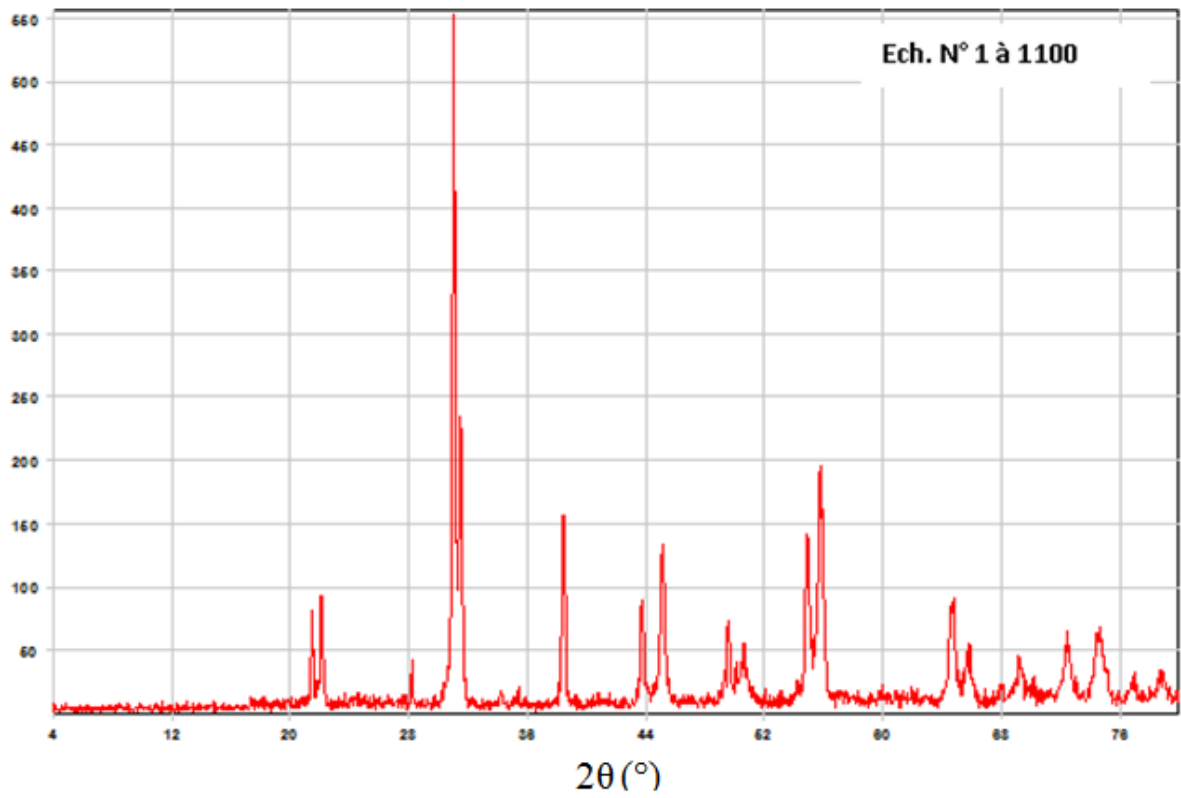
*counts*



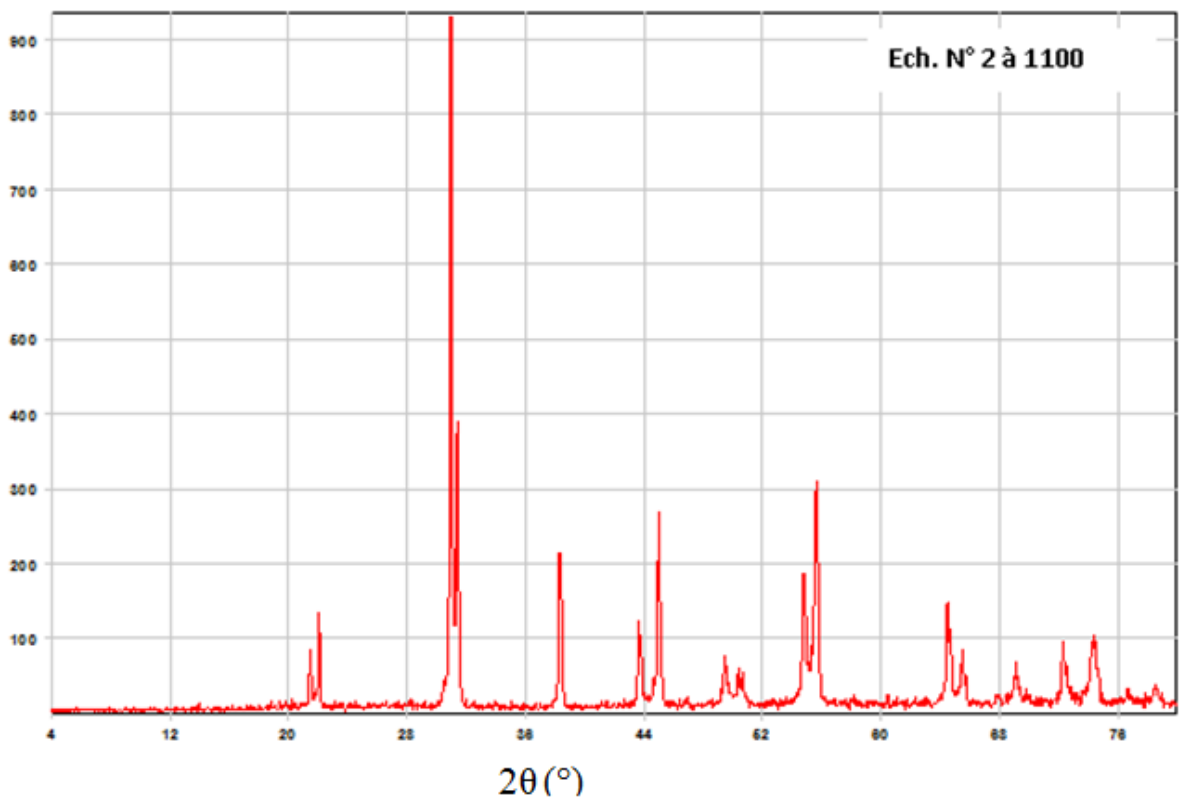
*counts*



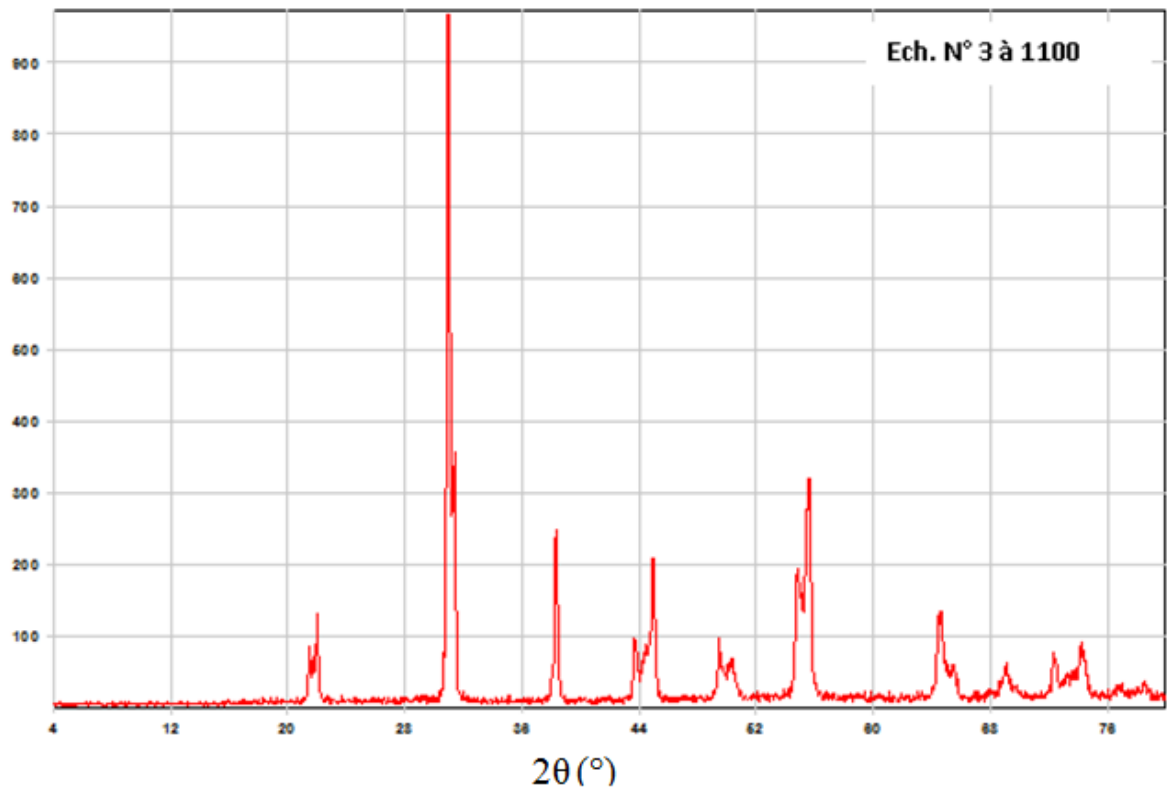
*counts*



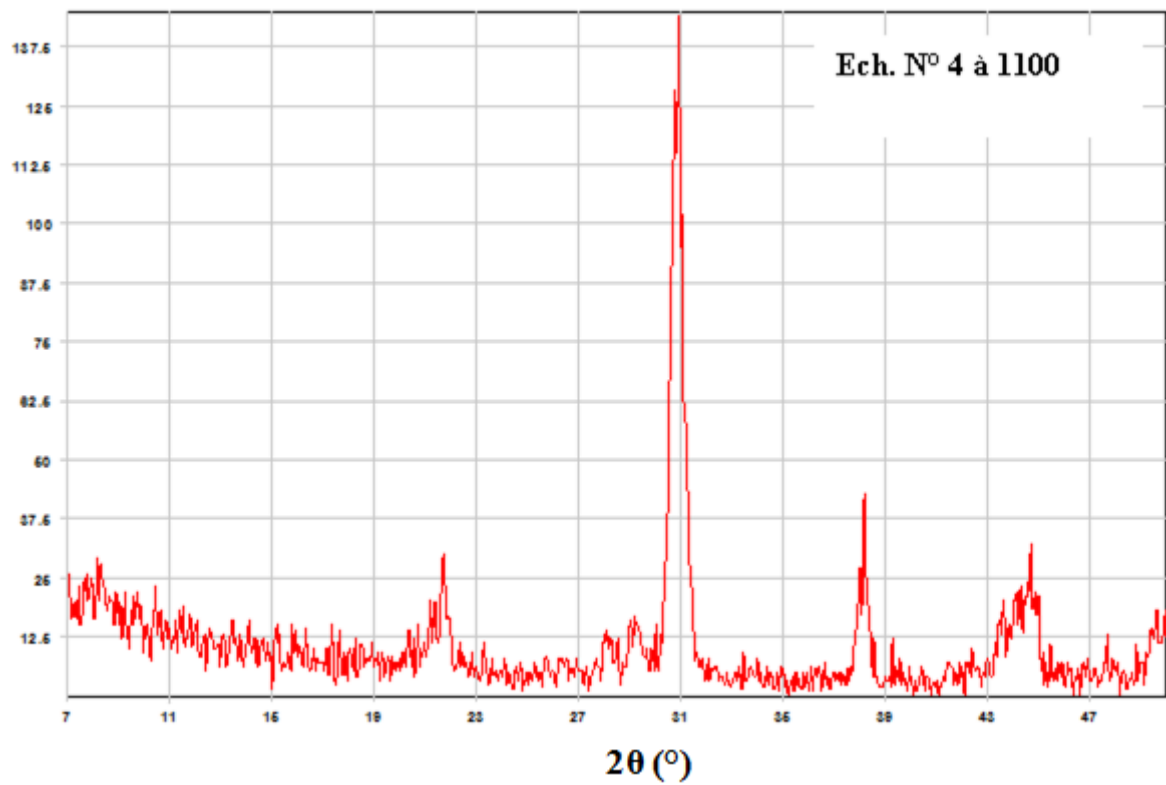
*counts*



*counts*

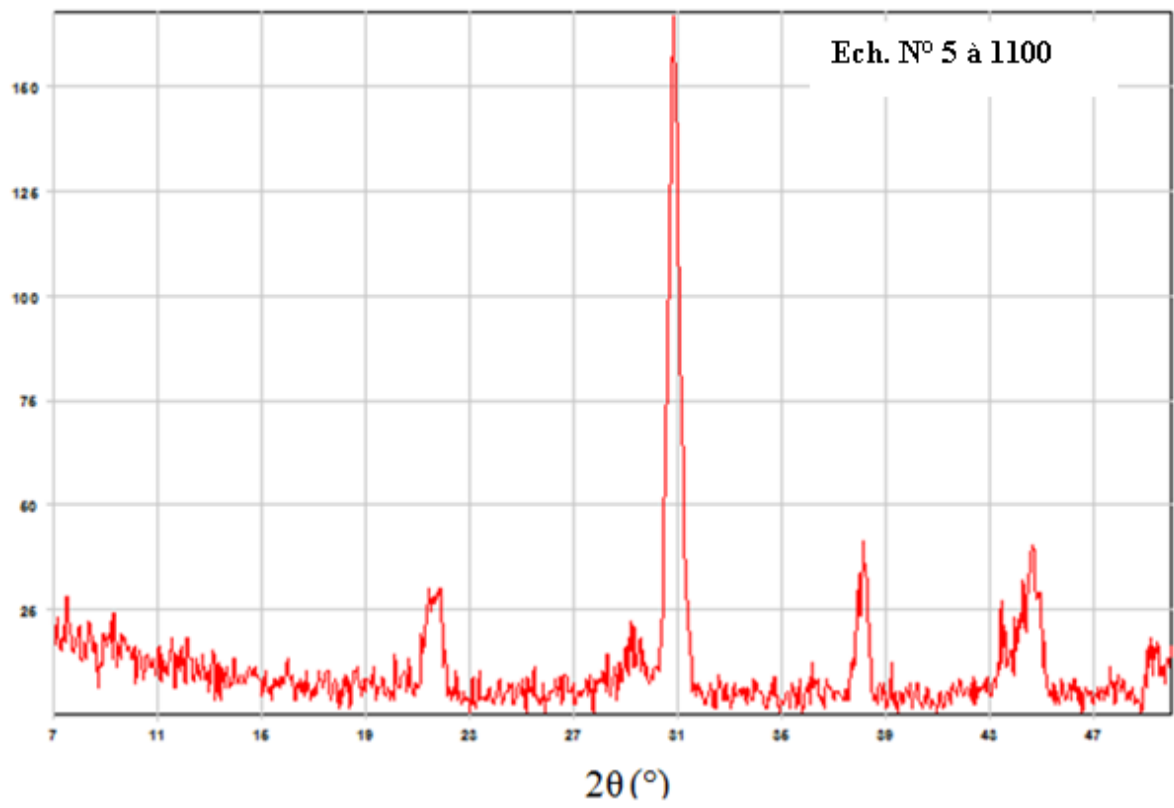


*counts*

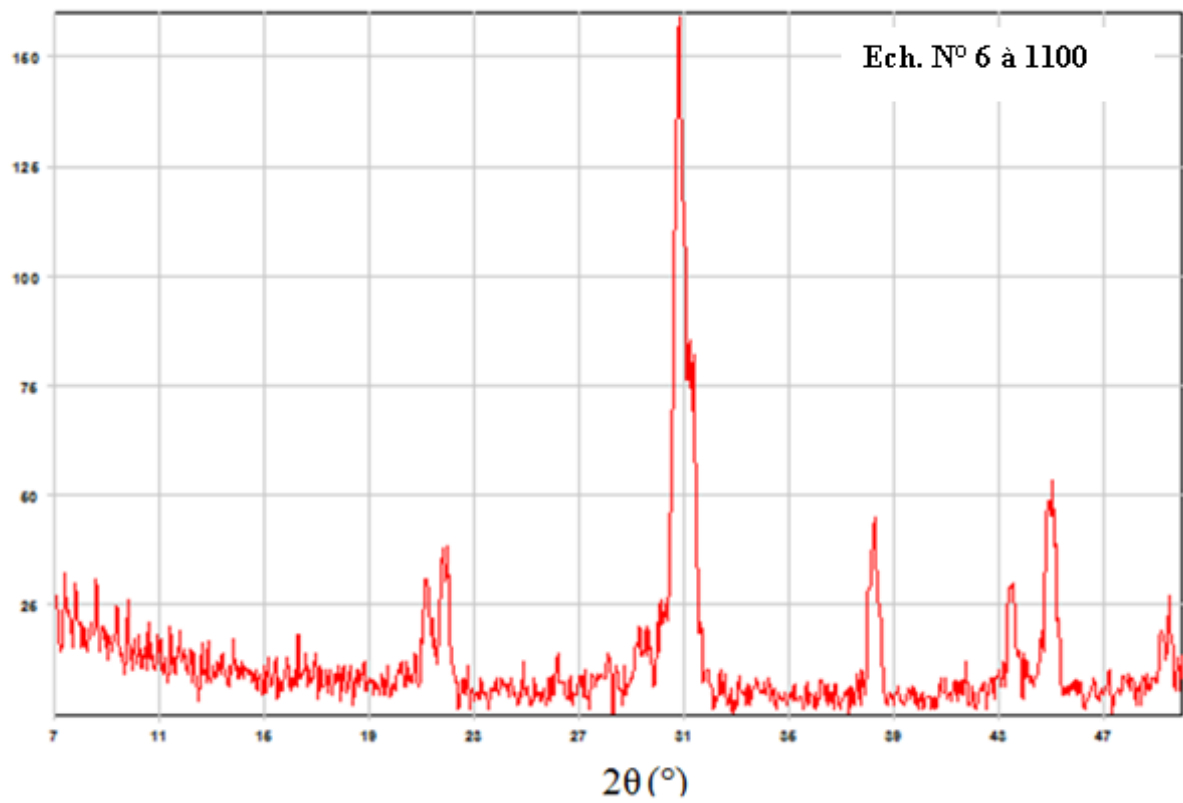


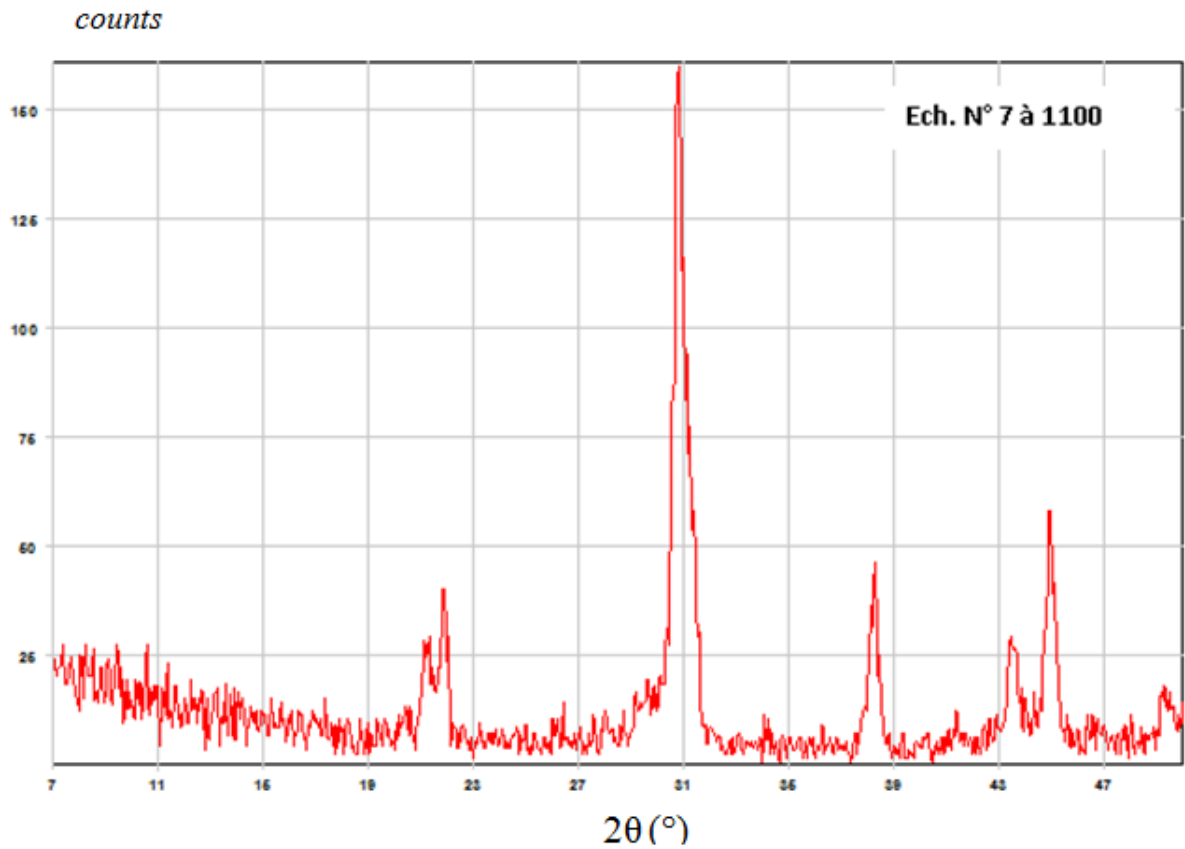


*counts*



*counts*





**Figure III.3: Diagrammes de DRX pour les échantillons frittés à 1000, 1050 et 1100 °C.**

A partir de cette figure on remarque aussi que Les pics de diffraction des rayons X des poudres frittées à 1050 °C sont plus larges que ceux des poudres frittées à 1000 et 1100 °C. Cela indique une augmentation de la taille des cristallites à cette température de frittage. On peut également noter un léger déplacement des raies de diffraction vers les grands angles et par conséquent une diminution du paramètre de maille à cette température. Le Tableau III.3 résume les phases cristallographiques à 1000, 1050 et 1100 °C pour nos échantillons.

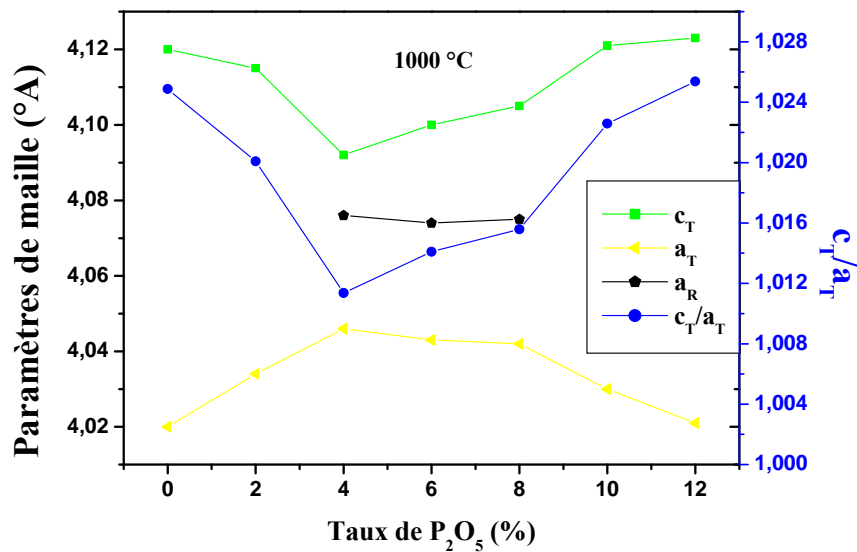
**Tableau III.3: Nature des phases cristallographiques à 1000, 1050 et 1100 °C.**

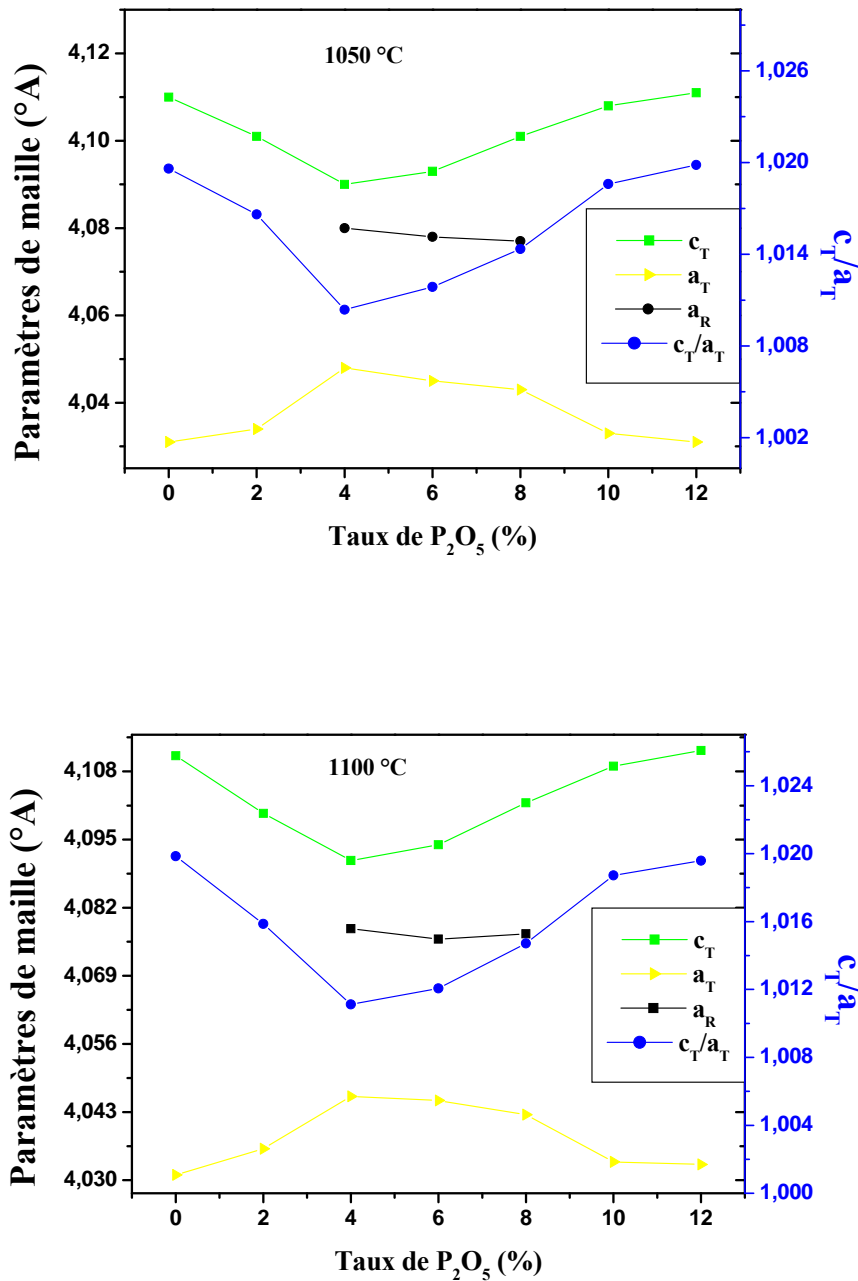
*T: tétragonale, R: rhomboédrique, T+R: phase morphotropique.*

N° \ T (°C)	1000	1050	1100
1	T	T	T
2	T	T	T
3	T+R	T+R	T+R
4	T+R	T+R	T+R
5	T+R	T+R	T+R
6	T	T	T
7	T	T	T

### 3.1.1.2. Evolution des paramètres de maille en fonction du taux de dopant

L'analyse radiocristallographique a été réalisée pour sept compositions dopées et non dopées de la solution  $\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3 + x \% \text{P}_2\text{O}_5$  qui a été frittée à 1000, 1050 et 1100 °C. Les paramètres de maille  $a_T$ ,  $c_T$  et le rapport  $c_T/a_T$  de la structure tétragonale ainsi que le paramètre  $a_R$  de la structure rhomboédrique des PZT ont été calculés à partir des angles de diffraction ( $2\theta$ ), la figure III.4 résume les résultats de cette analyse.





*Figure III.4: Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction du taux de phosphore frittés à 1000,1050 et 1100 °C.*

D'après cette figure on remarque que ces paramètres sont très sensibles aux variations du taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et de température de frittage. Le paramètre  $a_T$  croît jusqu'à 4% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et diminue ensuite pour les compositions  $x \geq 10$  %, tandis que le paramètre  $c_T$  et le rapport  $c_T/a_T$  décroissent avec l'augmentation du taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> jusqu'à 4 %; cette valeur constitue la limite de la phase quadratique et la phase de transformation morphotropique (FMP) qui

présentent une coexistence des deux phases quadratique et rhomboédrique et ensuite augmentent pour les compositions  $x \geq 10 \%$ . Cette valeur constitue la limite des phases de transformation morphotropique (**FMP**) et quadratique. Dans la phase rhomboédrique le paramètre  $a_R$  marque une légère diminution quand:  $8 \% \geq x \geq 4 \%$ . A température ambiante, les échantillons frittés à 1000, 1050 et 1100 °C, la solution solide  $\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3 + x \% \text{P}_2\text{O}_5$  cristallise donc soit dans le système quadratique pour les compositions  $2 \% \geq x \geq 10 \%$  soit dans la phase morphotropique (**FMP**) qui présentent une coexistence des deux phases quadratique et rhomboédrique  $8 \% \geq x \geq 4 \%$ .

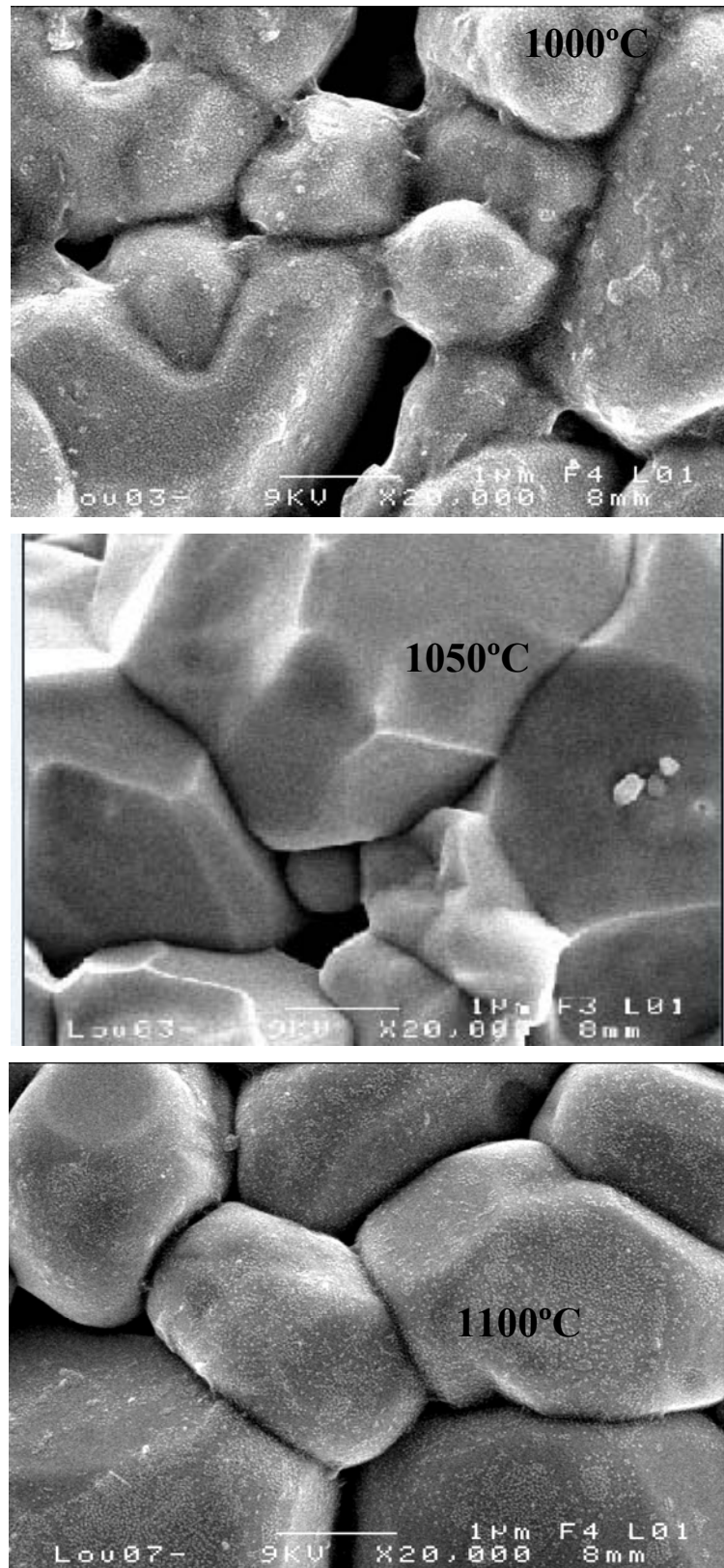
### 3.1.2. Microscopie électronique à balayage

#### 3.1.2.1. Taille des grains

La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la forme et la taille des grains. Cette technique permet d'estimer la distribution granulométrique, la taille moyenne des grains après frittage et d'évaluer qualitativement la présence ou l'absence de porosité. La figure III.5 présente les photographies prises par le microscope électronique à balayage (MEB) pour la composition  $\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$  dopée par 4 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$  à différentes températures de frittage (1000, 1050 et 1100 °C).

A première vue, les échantillons semblent homogènes et il ne semble pas y avoir de grains de la phase pyrochlore qui sont identifiables par leur forme pyramidale [11].

La taille moyenne des grains augmente avec l'augmentation de la température de frittage de 2  $\mu\text{m}$  à 1000 °C jusqu'à 2.671 2  $\mu\text{m}$  à 1050 °C pour former une solution plus dense (taille moyenne plus grande et distribution granulométrique plus large) et donc non poreuse. Puis cette taille diminue légèrement à 1100 °C pour atteindre la valeur de 2.51  $\mu\text{m}$ . Dans les PZT dopés en site A et en site B la compensation de charge peut se produire par diminution du nombre de lacunes d'oxygène. L'addition de  $\text{P}_2\text{O}_5$  mène donc aux diminutions des lacunes d'oxygènes qui entraînent le grossissement des grains pendant le frittage.

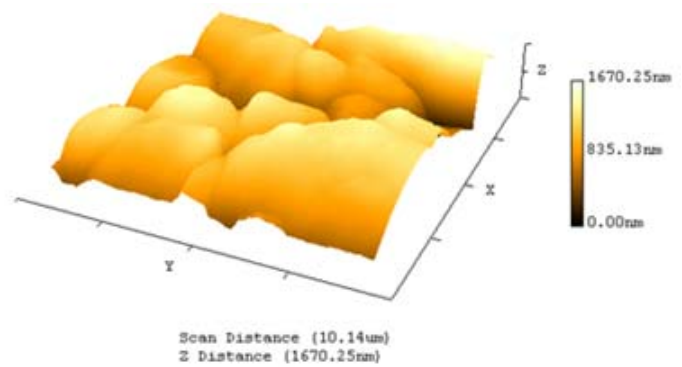
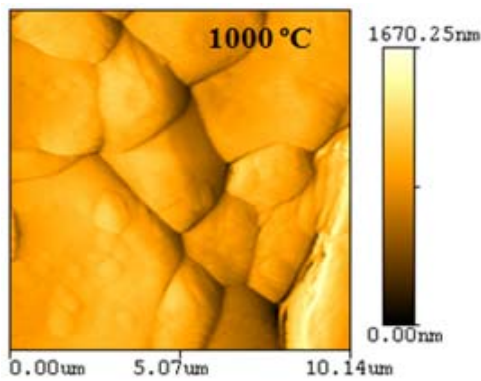


*Figure III.5: Photographies prises par le microscope électronique à balayage pour la composition -  $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$  dopée par 4 % de  $P_2O_5$  à différentes températures de frittage.*

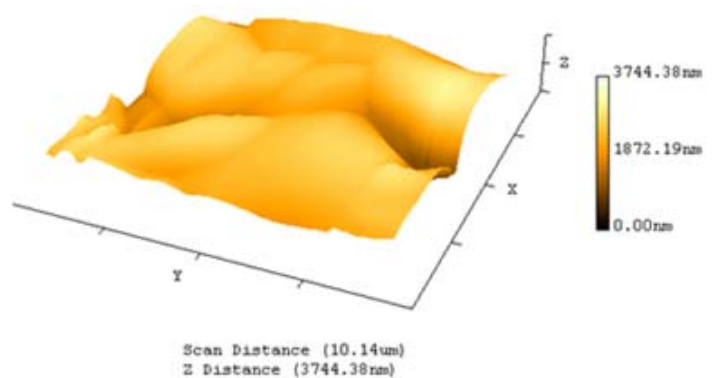
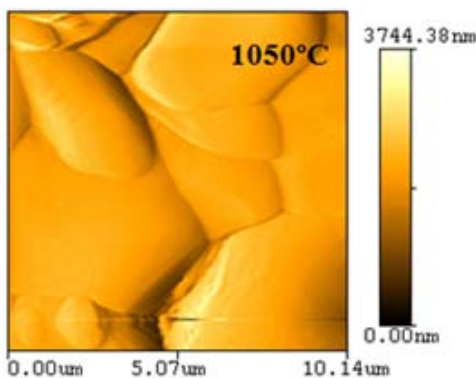
### 3.1.3. Spectroscopie d'adsorption atomique

La microscopie à force atomique est une technique permettant d'obtenir des images tridimensionnelles et d'étudier d'autres phénomènes à l'échelle nanométrique indépendamment de la nature (minérale, oxyde...etc).

La figure III.6 montre la morphologie de PZT-CCT, en deux et trois dimensions aux différents taux de dopage en phosphore: a) 4 %, b) 6 % et b) 8 % en masse associée aux différentes températures de frittage (1000, 1050 et 1100 °C) pendant 2 heures. Les analyses ont été réalisées sur des surfaces au plus égal  $10.14 \mu\text{m} \times 10.14 \mu\text{m}$ . L'observation de la surface met en évidence la présence de gros grains avec des contours nettement marqués.

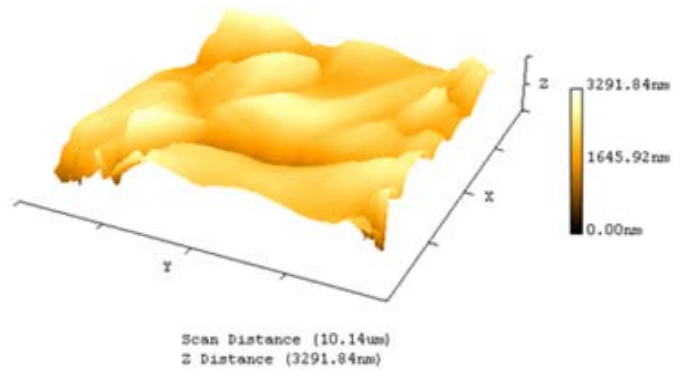
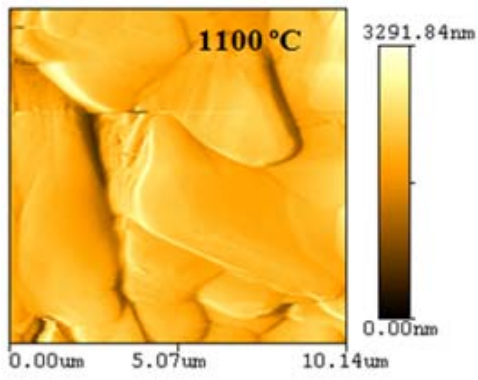


(a)

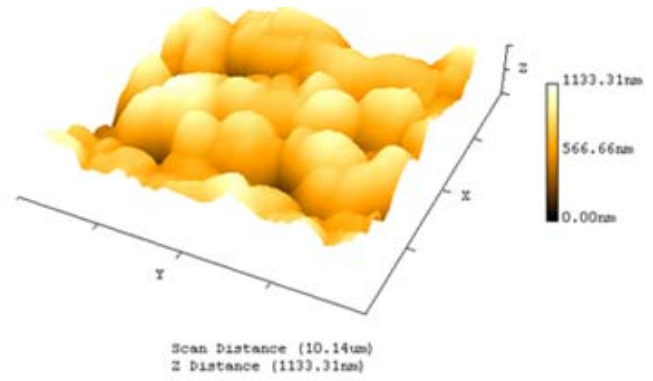
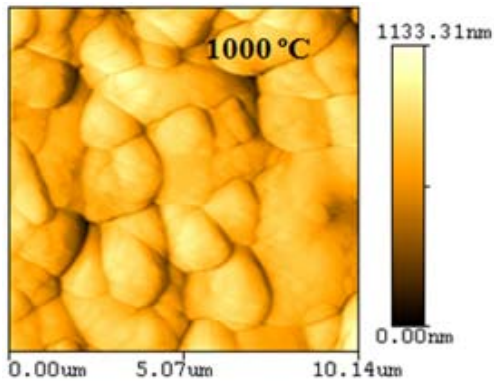


(a)

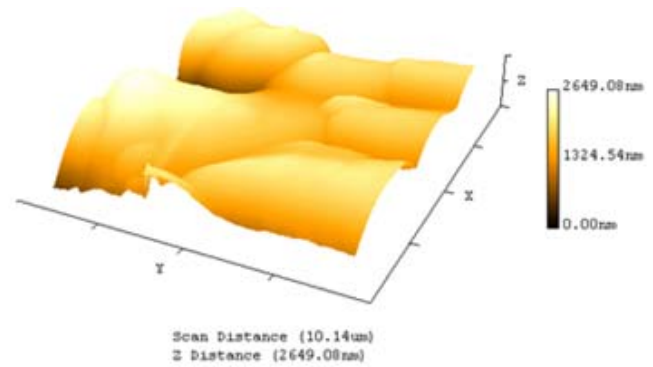
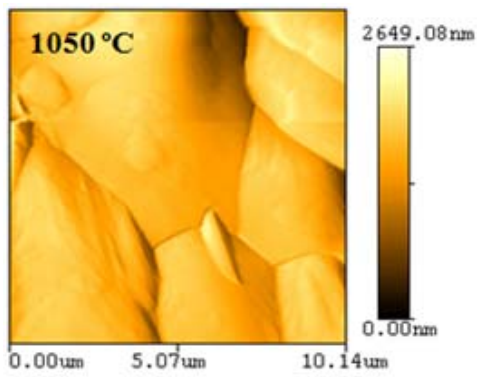




(a)

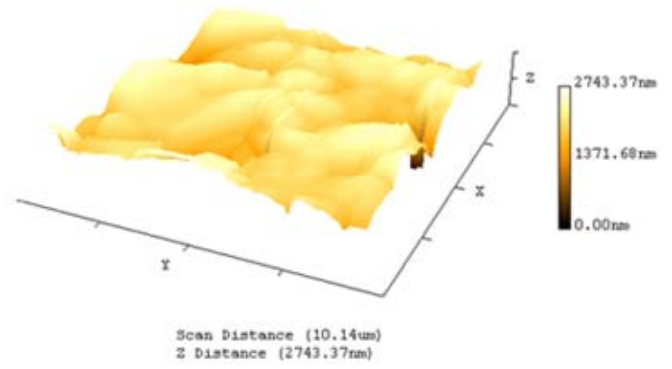
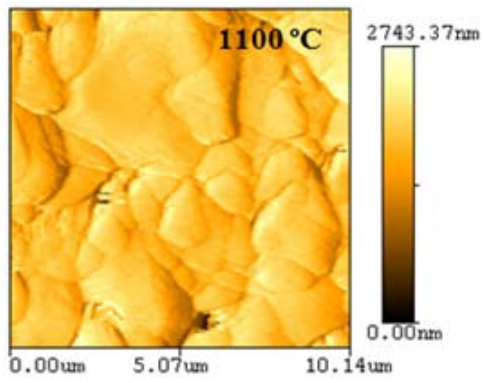


(b)

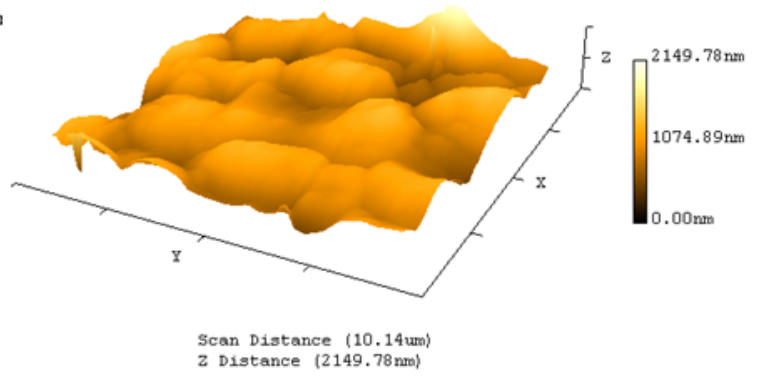
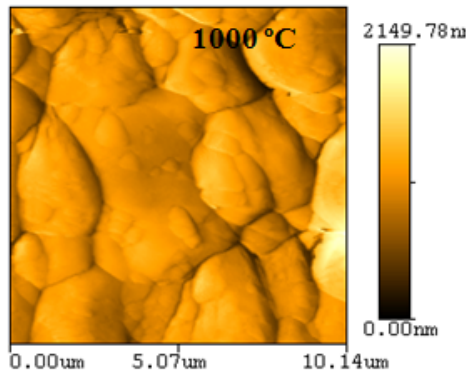


(b)

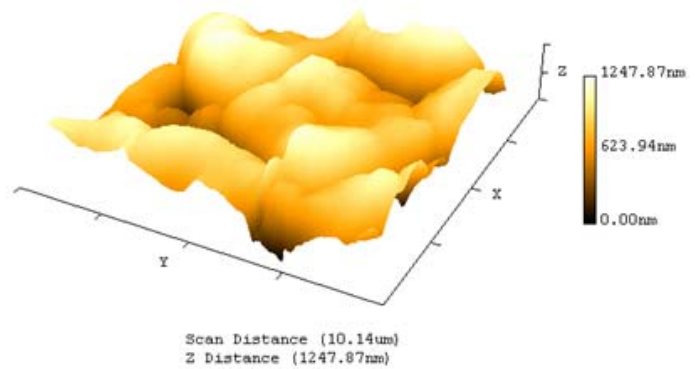
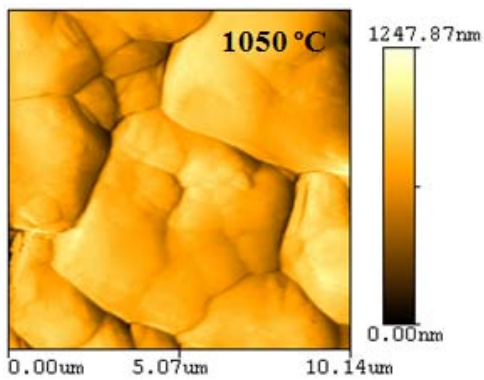




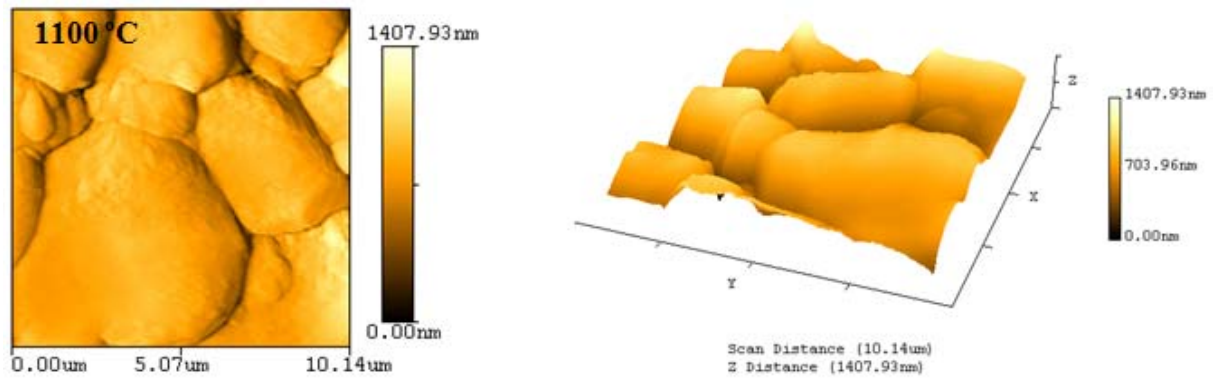
(b)



(c)



(c)



(c)

**Figure III.6: Images AFM topographiques à gauche et en 3D à droite de PZT-CCT dopés avec  $P_2O_5$ : a) 4 %, b) 6% et c) 8% frittés à 1000, 1050 et 1100 °C.**

A partir de ces images, on constate que la taille moyenne des grains augmente fortement avec l'augmentation de la température de frittage ce qui est une des caractéristiques d'un matériau céramique. Cette taille augmente jusqu'à ce qu'elle atteigne des valeurs maximales à une température de frittage de 1050 °C pour l'ensemble des échantillons a, b et c. Puis cette taille diminue légèrement à 1100 °C (Tableau III.4).

Cette évolution peut s'expliquer, entre autres, par la coalescence des nodules entre eux et une meilleure cristallisation qui est généralement accompagnée d'un grossissement de grains avec l'évolution de la température de frittage.

Des joints de grains sont également observables de la même façon que sur des surfaces de nos échantillons obtenus par réaction à l'état solide. Les tailles des grains sont calculées à partir de plusieurs images de topographies obtenues par AFM suivant chaque température de frittage et du taux de dopage afin de vérifier la reproductibilité de ces résultats. Le tableau III.4 regroupe les tailles moyennes des grains pour l'ensemble des échantillons (a, b et c) frittés à 1000, 1050 et 1100 °C.

**Tableau III.4: Evolution de la taille moyenne des grains pour PZT-CCT dopé avec P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : a) 4 %, b) 6% et c) 8% en fonction de la température de frittage.**

<b>Echantillon</b>	<b>1000 °C</b>		<b>1050 °C</b>		<b>1100 °C</b>	
<b>A</b>	2,24	(µm)	2,80	(µm)	2,51	(µm)
<b>B</b>	2,10	(µm)	2,71	(µm)	2,26	(µm)
<b>C</b>	2,17	(µm)	2,64	(µm)	2,36	(µm)

Les céramiques se densifient avec la température (Tableau III.4) ce qui indique un frittage efficace à 1050 °C. C'est ainsi que l'échantillon dopé par 4 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> présente une meilleure cristallisation.

Les images de la figure III.6 montrent aussi l'évolution de la rugosité moyenne (Rms) en fonction du taux de dopage: la rugosité des échantillons frittés à 1000 °C passe de 176,9788 nm pour l'échantillon dopé par 4 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à une rugosité moyenne de 252,7602 nm pour l'échantillon dopé par 6 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur de 240,51 nm pour l'échantillon dopé par 8 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Pour les échantillons frittés à 1050 °C, la rugosité passe de 147,22 nm pour l'échantillon dopé par 4 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à une rugosité moyenne de 164,54 nm pour l'échantillon dopé par 6 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, puis une légère diminution pour atteindre une valeur de 208,07 nm pour l'échantillon dopé par 8 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Les échantillons frittés à 1100 °C, leur rugosité passe de 205,212 nm pour l'échantillon dopé par 4 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à une rugosité moyenne de 402,7422 nm pour l'échantillon dopé par 6 % puis une légère diminution pour atteindre une valeur de 361,145 nm pour l'échantillon dopé par 8 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Comme le montrent les observations AFM, la rugosité varie légèrement pour l'échantillon dopé avec 4 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et fritté à différentes températures de frittage elle atteint une valeur minimale de 164,54 nm à 1050 °C ce qui donne lieu à une surface plus dense. Ceci traduit le fait que la cristallisation a atteint ses limites.

En résumé, l'addition de phosphore peut avoir un effet bénéfique sur l'état de surface des PZT-CCT. Elle permet, entre autres, d'éliminer leur porosité ; elle favorise l'effet de la cristallisation par une meilleure densification de la structure.

### 3.1.4. Détermination de la densité

#### 3.1.4.1. Évolution de la densité en fonction de la température de frittage

La densité du système PZT-CCT est étudiée en fonction de la température de frittage (figure III.7). Cette étude est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage optimale.

La température de frittage optimale est déterminée à partir du diagramme de la densité en fonction de la température de frittage  $d = f(T)$ . A partir de cette figure, on observe que la densité varie pour l'ensemble des courbes: la densité est minimale à une température de frittage de 1000 °C pour tous les échantillons sauf ceux dopés par 8 %, 10 % et 12 % de  $P_2O_5$ , elle commence à croître jusqu'à atteindre une valeur maximale à une température de frittage de 1050 °C, puis elle diminue, ce qui signifie que la température optimale de frittage est de 1050 °C.

L'augmentation de la densité implique une diminution du nombre et des dimensions des pores, donc le volume de la maille diminue et par conséquent la structure devient plus compacte. La température de frittage optimale dépend de plusieurs facteurs tels que: l'addition des impuretés, la vitesse de frittage, le temps de maintien ainsi que la quantité de  $PbZrO_3$  ajoutée pour minimiser la volatilisation de  $PbO$ .

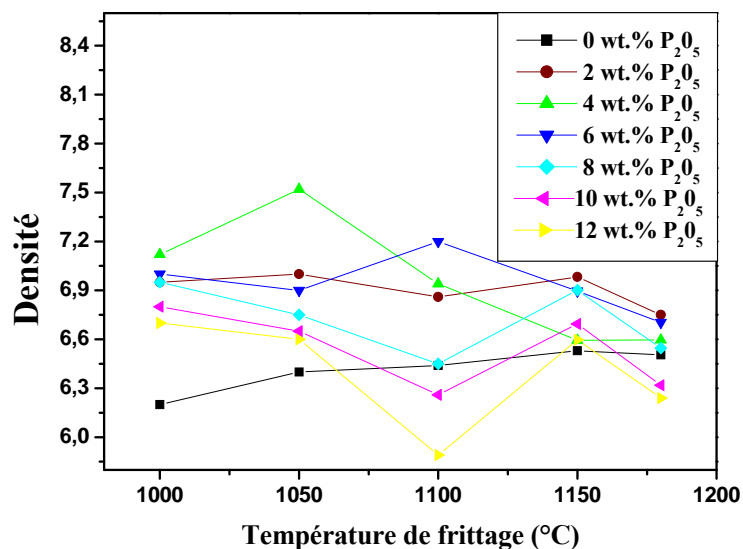
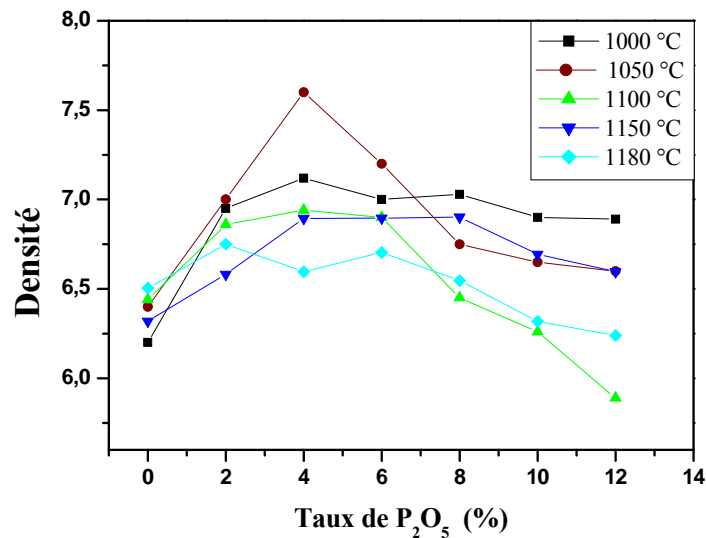


Figure III.7: Évolution de la densité en fonction de la température de frittage.

### 3.1.4.2. Évolution de la densité en fonction du taux de dopant

La figure III.8 représente l'évolution de la densité, des différents échantillons de PZT-CCT frittés à 1000, 1050, 1100, 1150 et 1180 °C en fonction du taux de  $P_2O_5$  ajouté.

D'après cette figure, la composition dopée par 4 % de  $P_2O_5$  a une valeur maximale de densité à la température de frittage 1050 °C, pour cette composition et à cette température la densité est 7.6 (94 % de la densité théorique).



*Figure III.8: Évolution de la densité en fonction du taux de dopage à différentes températures de frittage.*

## 3.2. Caractérisation diélectrique et piézoélectrique

Pour réaliser les mesures diélectriques et piézoélectrique, les pastilles obtenues après le frittage sont métallisées à l'aide d'une couche mince de la pâte d'argent sur les deux faces et séchées à 60 °C pendant 45 minutes, puis ces composés sont soumis à un traitement thermique à 750 °C pendant 30 minutes.

### 3.2.1. Etude des propriétés diélectriques

Lorsqu'on prend uniquement en considération les propriétés diélectriques on choisit de préférence un matériau non polaire car cela permet d'obtenir une haute résistivité, une forte constante diélectrique et une faible perte diélectrique. Ces mesures ont été réalisées à l'aide

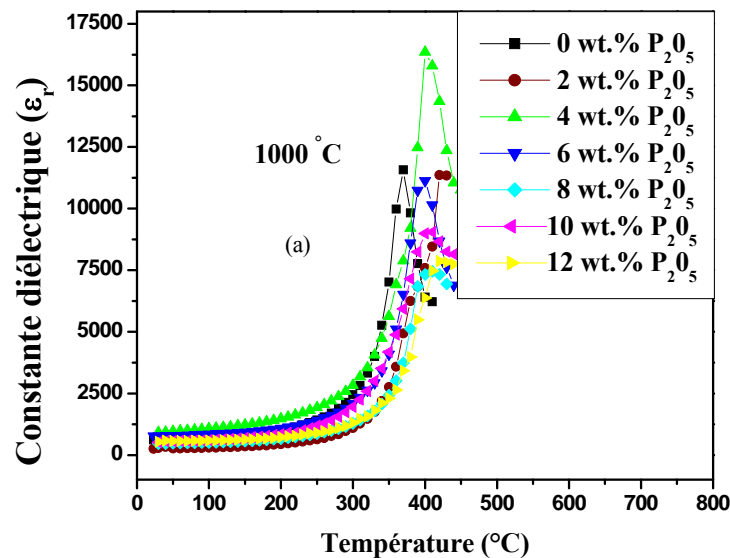
d'un analyseur multifréquences LCR mètre combiné à un four programmable (25 °C à 1200 °C) avec une vitesse de chauffage de 2 °C/min et à une fréquence de 1kHz.

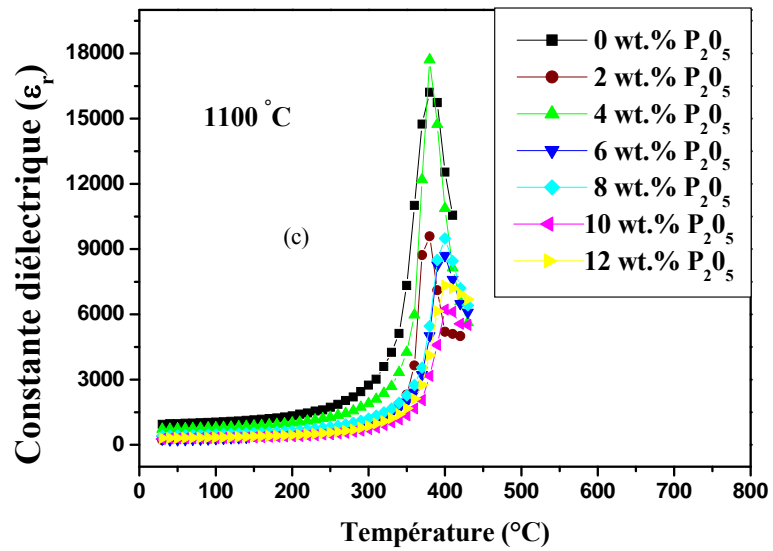
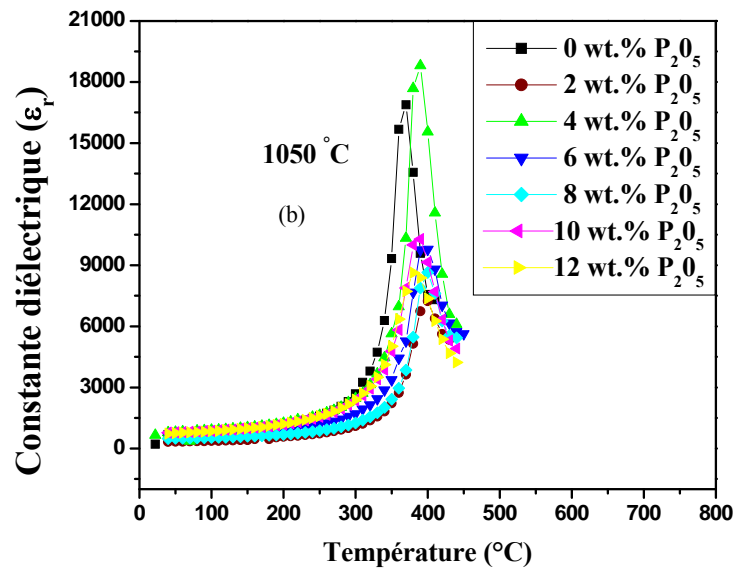
### 3.2.1.1. La constante diélectrique ( $\epsilon_r$ )

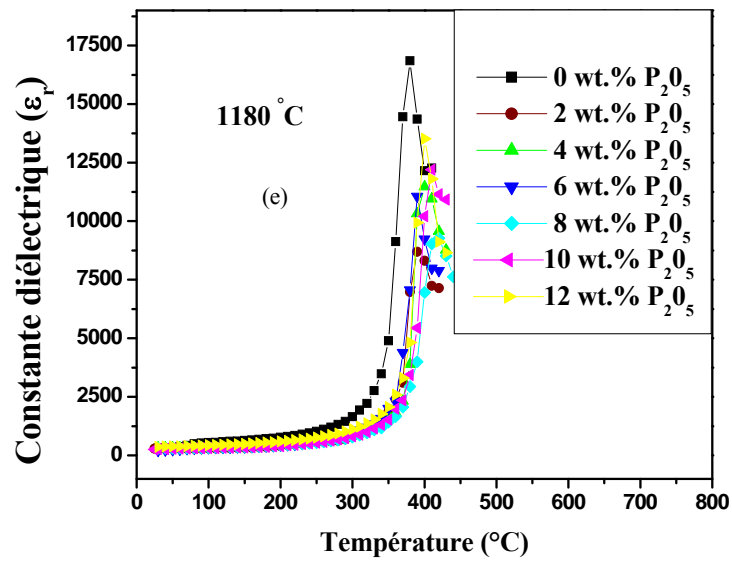
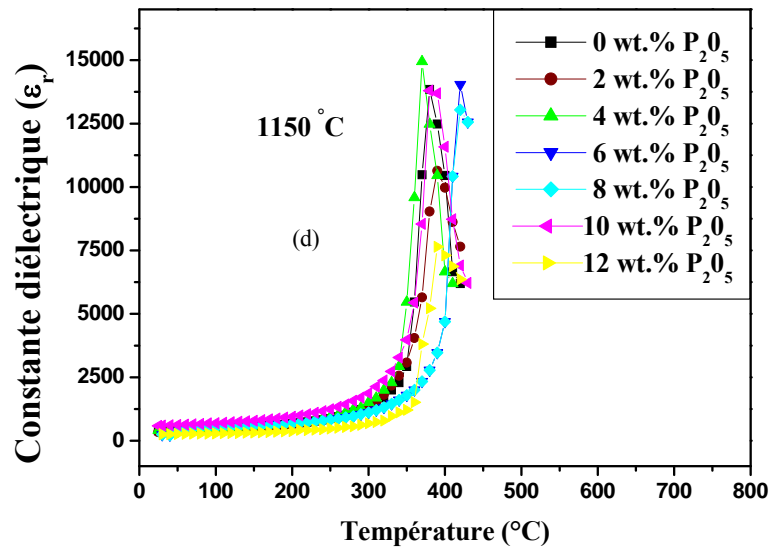
#### a. Variation de $\epsilon_r$ en fonction de la température

Les courbes de la figure III.9 (a, b, c, d et e) montrent la variation de la constante diélectrique en fonction de la température. D'après les allures de cette figure, on remarque que les différents échantillons gardent pratiquement la même forme quelque soit la température de frittage, elles diffèrent les unes des autres seulement par la position de leur sommet.

La constante diélectrique  $\epsilon_r$  augmente avec la température dans le domaine de la ferroélectricité, elle passe au maximum qui correspond à la température de Curie, ensuite elle décroît dans la zone où la céramique n'est plus ferroélectrique. Notons que l'échantillon dopé avec 4 % de  $P_2O_5$  et fritté à 1050 °C présente une valeur de la constante diélectrique allant jusqu'à 18808.190 à la température de transition de 390 °C et à la fréquence de mesure de 1kHz, c'est à dire au point où la densité est maximale puis elle diminue.







*Figure III.9: Variation de la constante diélectrique en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons: a) 1000 °C, b) 1050 °C, c) 1100 °C, d) 1150 °C et e) 1180 °C.*



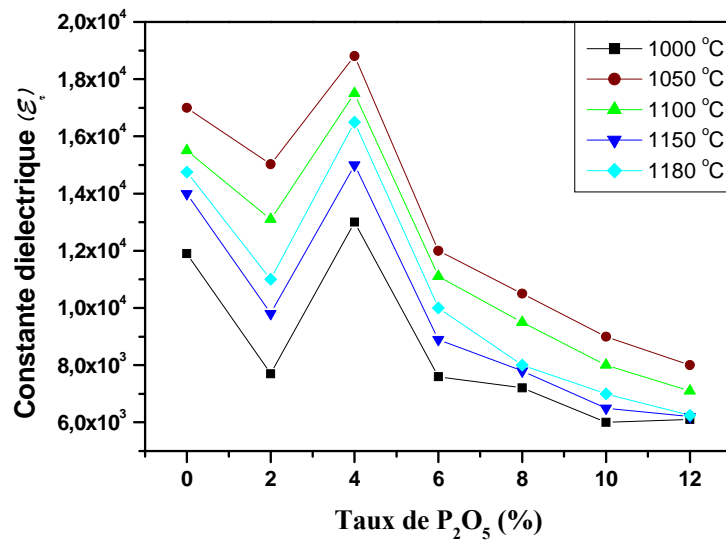
En dessous de la température de transition ( $T_c$ ), la distorsion de la structure pérovskite, sous l'influence de la température, est accompagnée d'un déplacement relatif des ions. Ceci engendre la majeure partie de la polarisation spontanée à l'échelle de la maille. Ainsi, les ions  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  et  $Pb^{2+}$  n'occupent plus respectivement le centre et les sommets de la maille, ils sont décalés dans l'une des directions principales du réseau cristallin. Ceci donne lieu à une polarisation spontanée de plus en plus importante jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur maximale à  $T_c$ . Ces évolutions de la polarisation avec  $T_c$  permettent d'expliquer la valeur de  $\epsilon_r$  à cette température.

#### **b. Variation de $\epsilon_r$ en fonction du taux de dopant à différentes température de frittage**

L'évolution de la constante diélectrique en fonction du taux de dopant à différentes température de frittage pour l'ensemble des échantillons est représentée par la figure III.10.

D'après cette figure, on constate que l'échantillon dopé avec 4 % de  $P_2O_5$  présente de meilleures valeurs de la constante diélectrique comparable à d'autres valeurs des compositions et atteint une valeur maximale à  $1050^\circ C$ , en revanche l'introduction de (2 %, 6 %, 8 %, 10 % et 12 %) de  $P_2O_5$  diminue la valeur de la constante diélectrique pour la même fréquence de mesure.

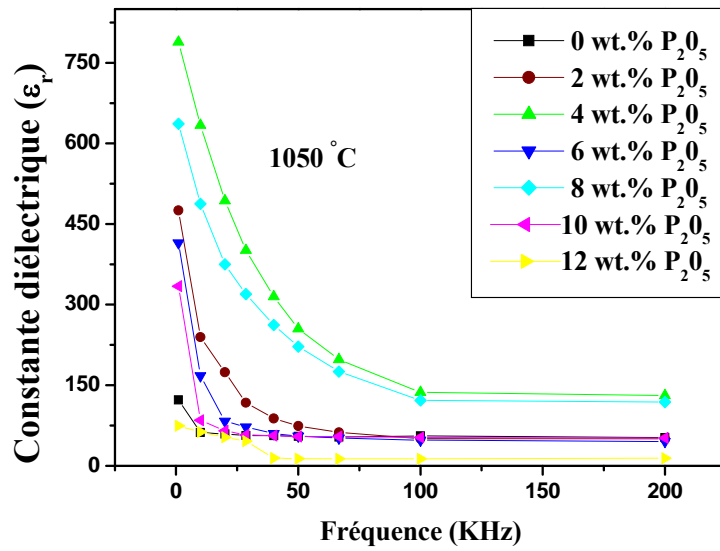
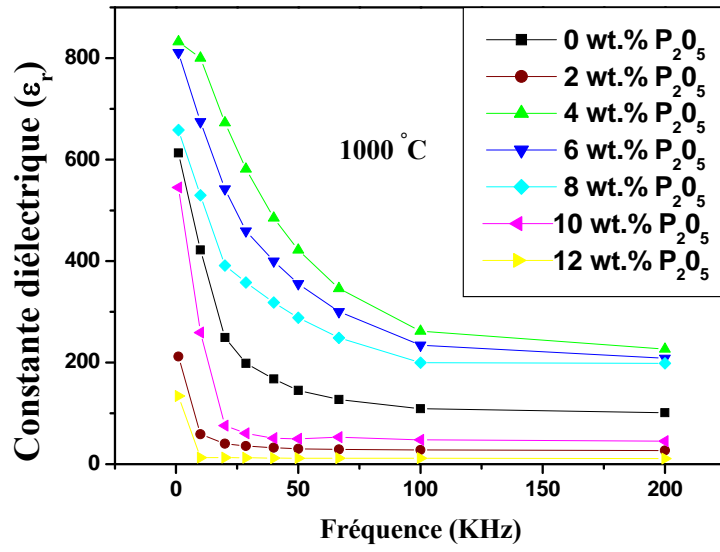
Ce maximum d'activité diélectrique peut être expliqué par la présence de plusieurs directions de polarisation spontanée relative à l'existence des deux structures rhomboédrique et tétragonale [12-14].

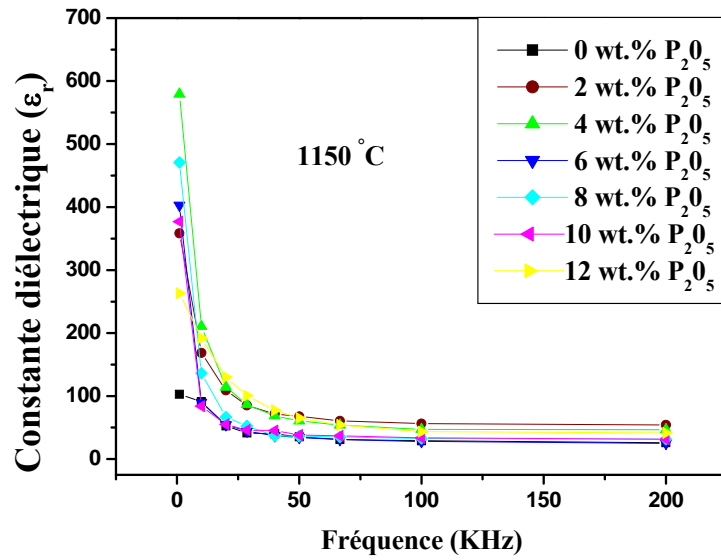
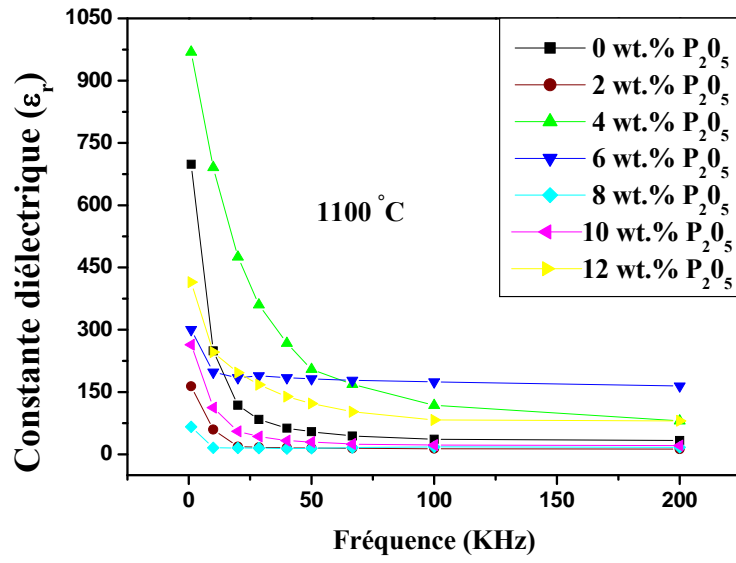


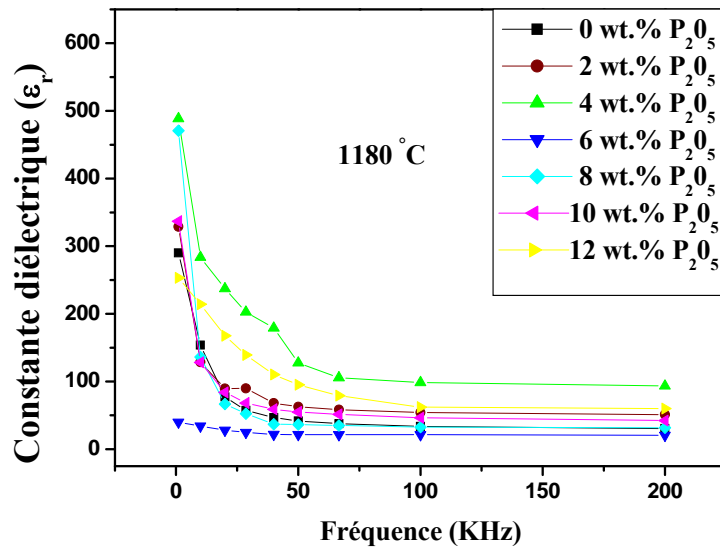
*Figure III.10: Variation de la constante diélectrique en fonction du taux de dopant à différentes températures de frittage.*

### c. Variation de $\epsilon_r$ en fonction de la fréquence

L'effet de la fréquence sur la constante diélectrique pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes températures de frittage (1000, 1050, 1100, 1150 et 1180 °C) est présenté sur la Figure III.11.







**Figure III.11: Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour l'ensemble des échantillons aux différentes températures de frittage.**

A partir de cette figure, on constate que  $\epsilon_r$  montre une diminution quand la fréquence augmente pour l'ensemble des échantillons, puis montre une stabilité à partir de 70 KHz à 200 KHz, cette diminution due à l'existence de différents types de polarisations [15, 16].

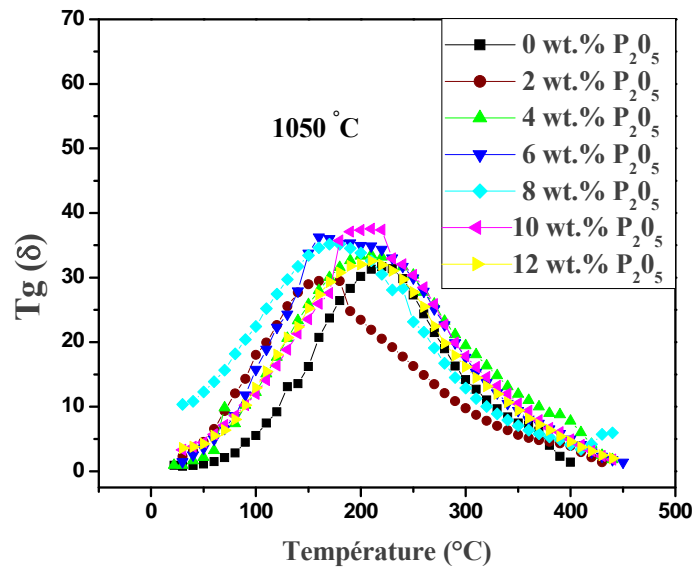
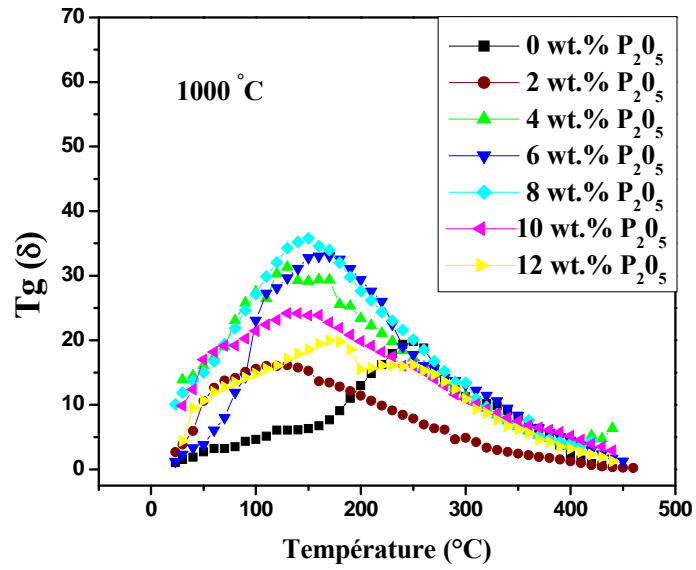
D'après ces résultats, on peut considérer la céramique PZT-CCT dopée avec P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comme une céramique douce (se dépolairise facilement) et il peut être utilisé aux hautes fréquences dans la technologie de transmission.

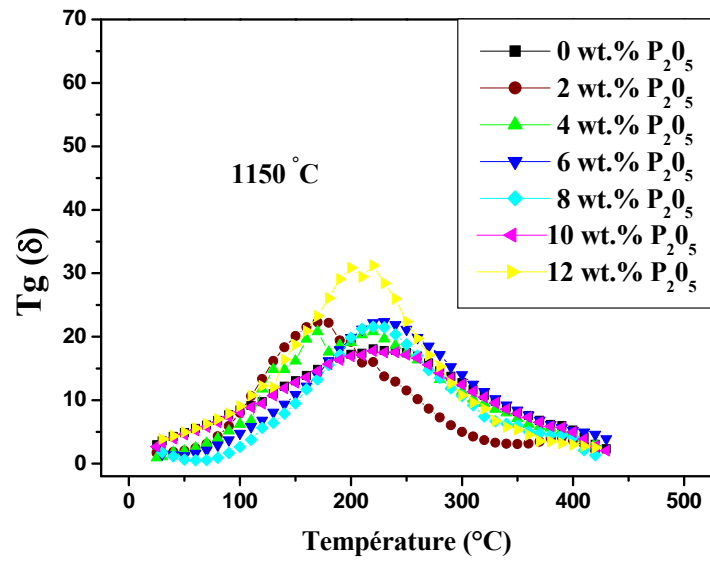
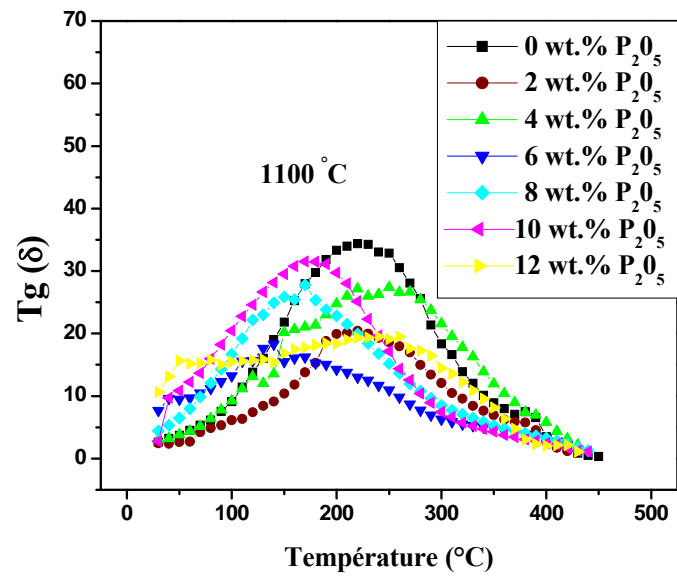
### 3.2.1.2. L'angle des pertes diélectriques (tg $\delta$ )

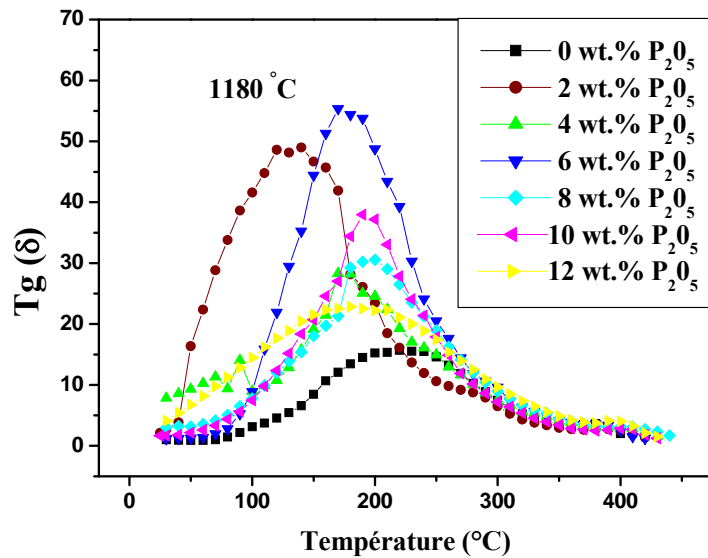
#### a. Evolution de tg $\delta$ en fonction de la température

Ce facteur qui varie selon la température et la fréquence, joue un rôle important particulièrement dans les circuits à hautes fréquences. La figure III. 12 montre la variation de l'angle des pertes diélectriques en fonction de la température. D'après cette figure l'angle des pertes croît avec l'augmentation de la température jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur maximale qui traduit un maximum de pertes diélectriques du mélange, qui sont dues au mouvement des moments dipolaires, puis diminue. Cette diminution causée par l'augmentation de la température entraîne une détérioration des propriétés du matériau.

La température correspondant au pic de dissipation ( $T_d$ ) est inférieure à celle de la constante diélectrique pour une même fréquence.







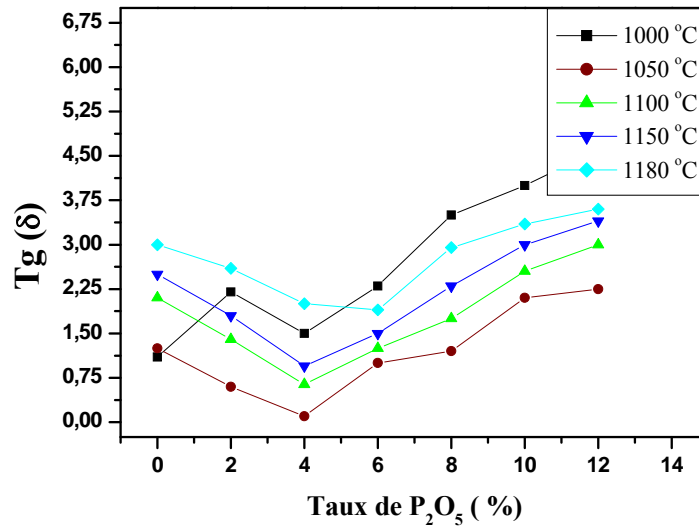
*Figure III.12: Variation de l'angle des pertes diélectriques en fonction de la température et du pourcentage de dopants pour l'ensemble d'échantillons frittés à: 1000, 1050, 1100, 1150 et 1180 °C.*

**b. Variation de  $\text{tg } \delta$  en fonction du taux de dopant à différentes température de frittage**

La variation de l'angle des pertes diélectriques en fonction du taux de dopant à différentes températures de frittage pour l'ensemble des échantillons est représentée par la figure III.13.

D'après cette figure, l'angle de perte diélectrique décroît avec l'augmentation du taux de  $\text{P}_2\text{O}_5$  à différentes température de frittage jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur minimale de 0.942 % pour l'échantillon dopé avec 4 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$  à une température de 1050 °C. Ceci confirme, une fois de plus, que l'échantillon dopé avec 4 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$  est plus dense que les autres échantillons et 1050 °C, représente la température de frittage optimale. A partir de cette température les pertes diélectriques croissent avec l'augmentation de la température de frittage où les pertes deviennent importantes.





*Figure III.13: Variation de l'angle des pertes diélectrique en fonction du taux de dopant à différentes températures de frittage.*

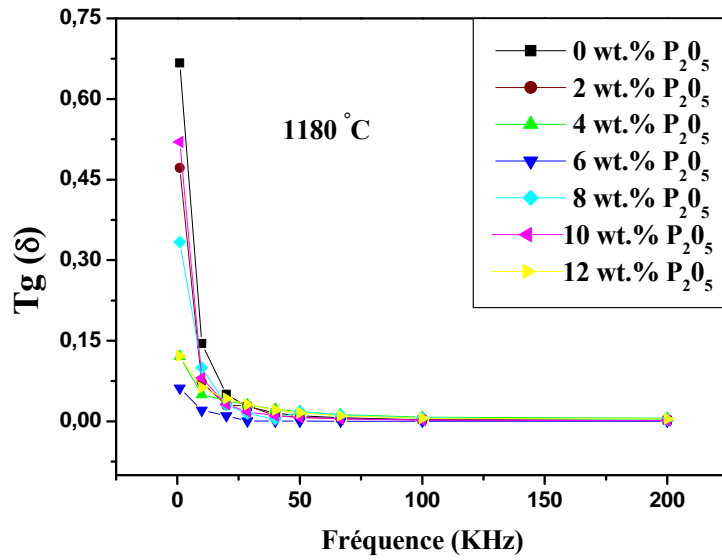
### c. Variation de l'angle des pertes en fonction de la fréquence

La figure III.14 présente la variation du facteur de dissipation pour l'ensemble des échantillons en fonction de la fréquence des différentes températures.

Sur cette figure, on peut observer très clairement que les valeurs du facteur de dissipation diminuent au fur et à mesure que la fréquence augmente. Elles deviennent presque négligeables à partir de 80 kHz, ceci caractérise un comportement normal pour les ferroélectriques en général [17, 18].





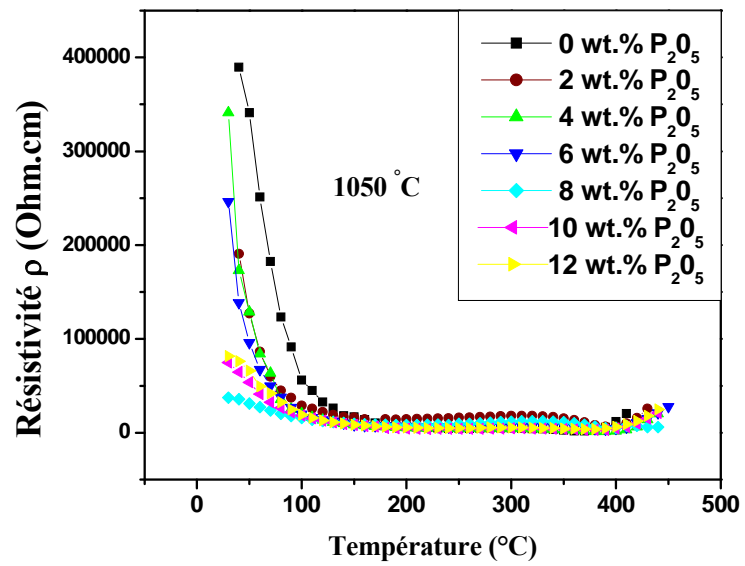
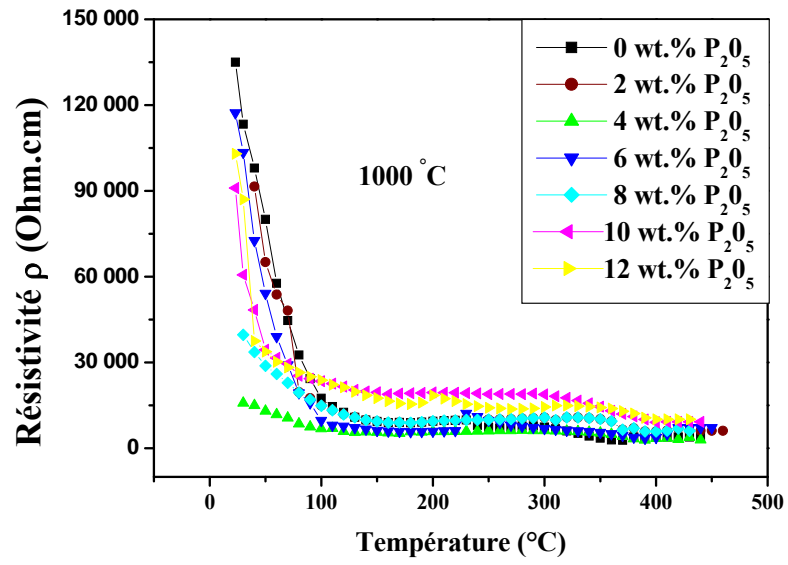


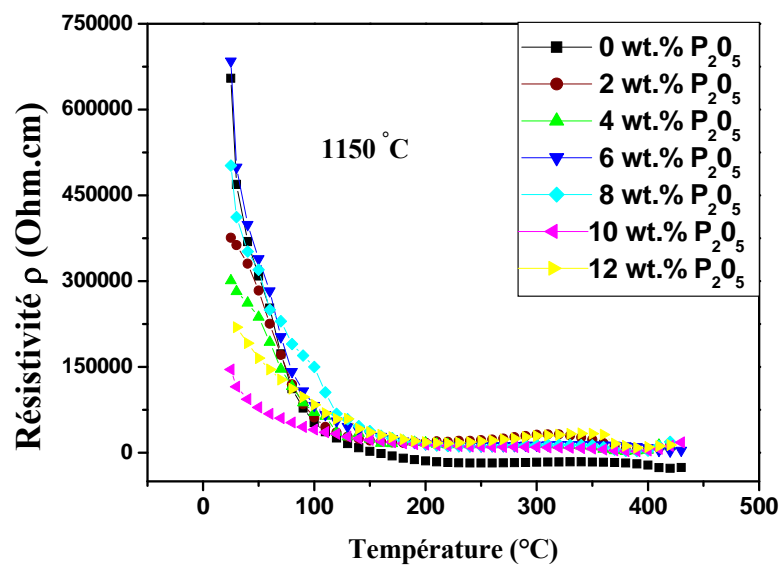
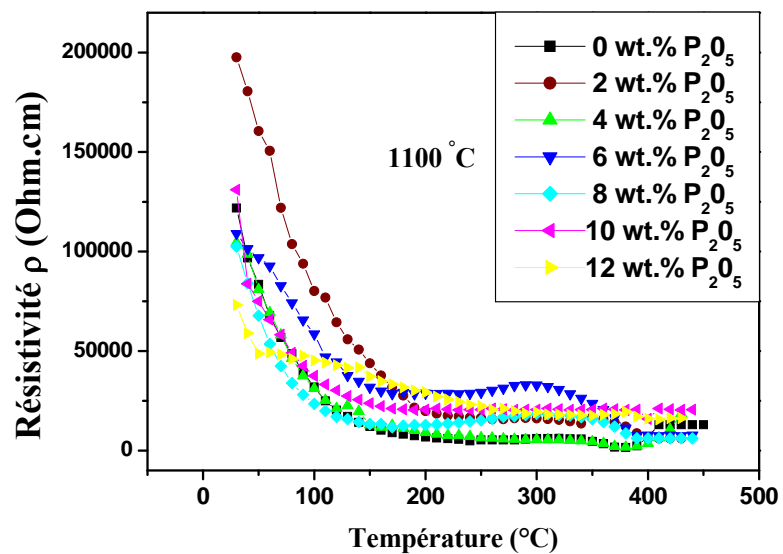
*Figure III.14: Evolution de l'angle des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour l'ensemble des échantillons aux différentes températures de frittage.*

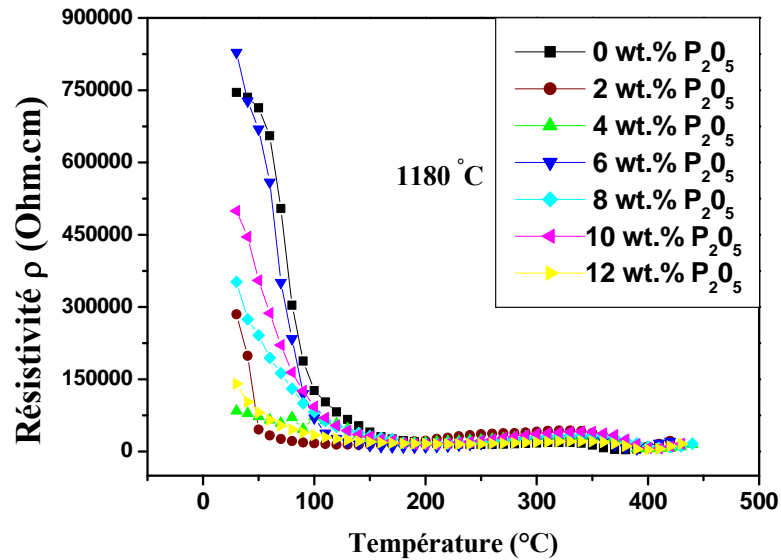
### 3.2.1.3. La résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité électrique ( $\gamma$ )

#### a. Evolution de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température

L'étude de la variation de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons frittés à (1000, 1050, 1100, 1150 et 1180 °C) sont illustrées sur la figure III.15 et III.16.



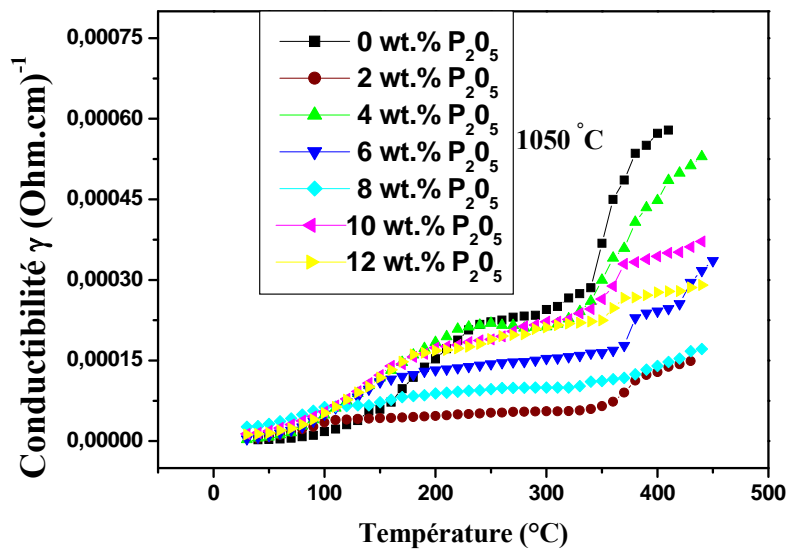
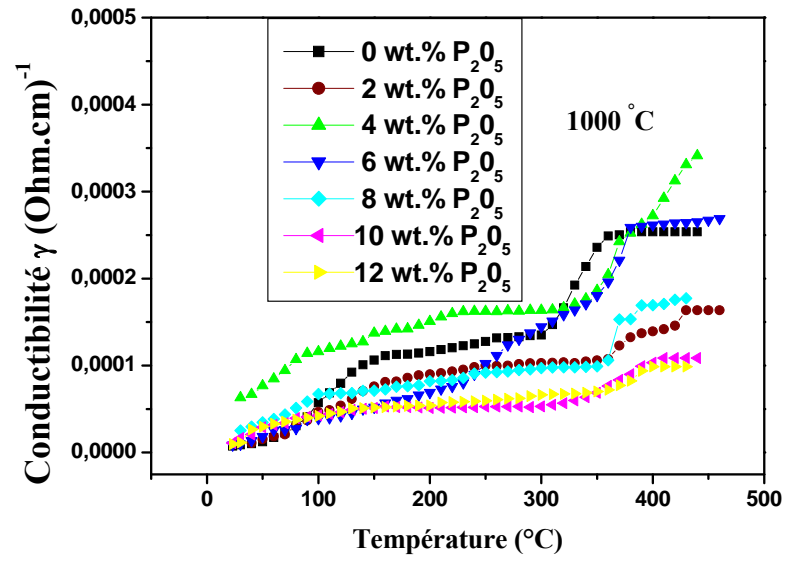




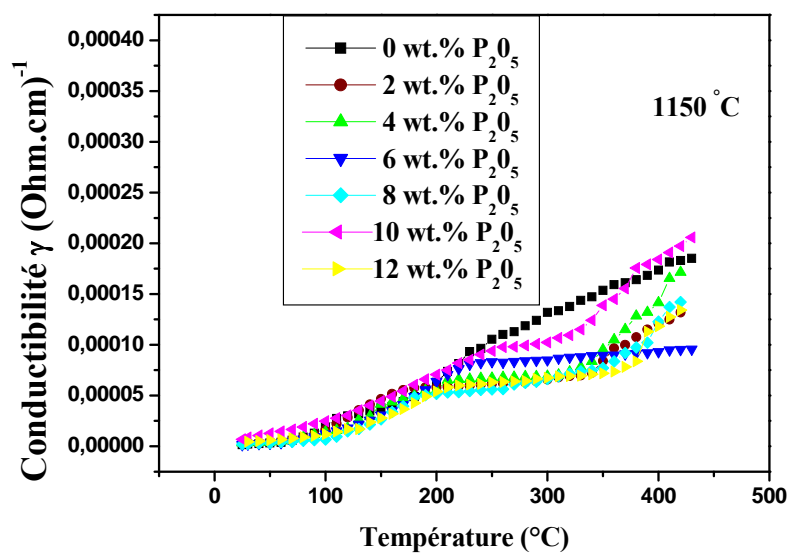
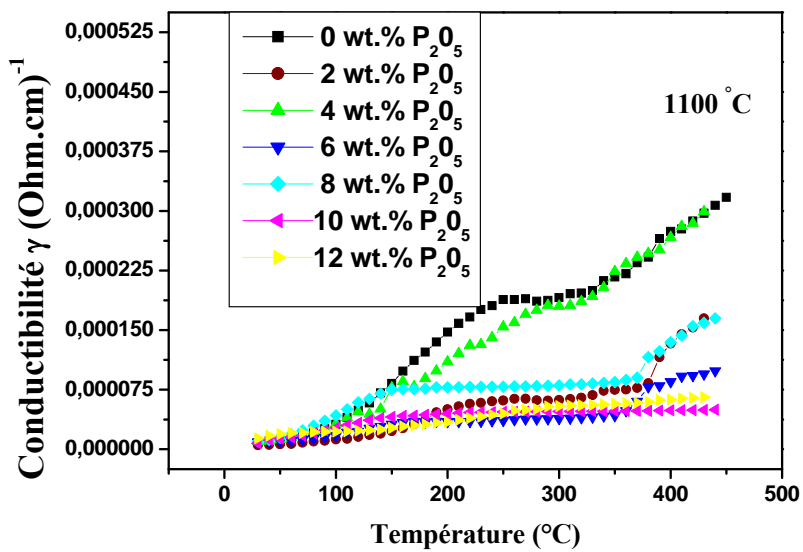
**Figure III.15: Variation de la résistivité en fonction de la température pour les échantillons frittés à 1000, 1050, 1100, 1150 et 1180 °C.**

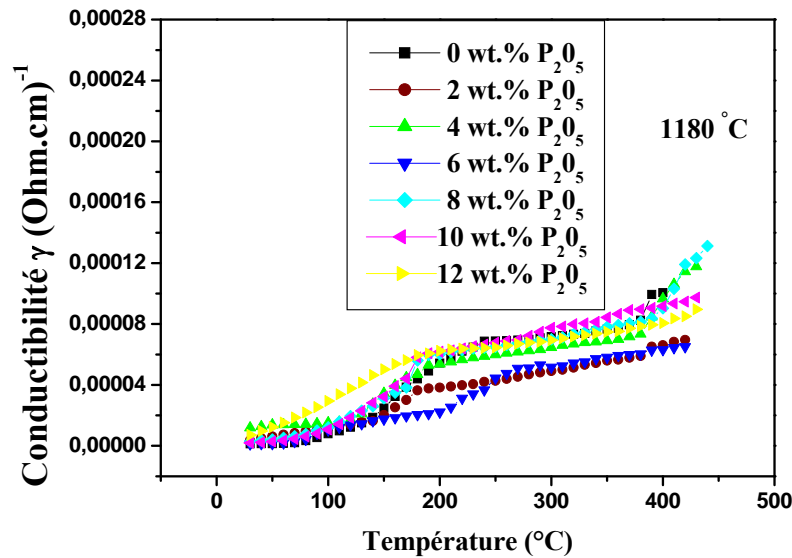
Les courbes de cette figure montrent qu'il y a une relation relative entre la variation de la température et les deux facteurs électriques (résistivité et conductibilité). Plus la température croît la résistivité de chaque échantillon décroît de plus en plus (figure III.15). Elle diminue à 1kHz pour l'échantillon fritté à 1050 °C et dopé avec 4 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de  $35 \times 10^{+4}$  ( $\Omega$ .cm) lorsque  $T = 50$  °C jusqu'à ce qu'il atteigne la valeur  $0.09 \times 10^{+4}$  ( $\Omega$ .cm) à 350 °C. Ceci est dû au fait qu'à haute température l'énergie thermique peut être suffisante pour rompre quelques liaisons ioniques ou covalentes et entraîne une certaine mobilité des ions. Ainsi la présence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entraîne des effets sur la diminution de la résistivité du matériau et par conséquent augmente sa conductibilité (figure III.16). Ceci est dû au non stœchiométrie du matériau après le dopage qui engendre l'apparition des sites vacants (en Pb ou en O). Ces derniers augmentent le nombre de charges dans le matériau ce qui décroît la résistivité du matériau.

En revanche, la conductibilité électrique varie en sens inverse de la résistivité, elle croît avec l'augmentation de la température (figure III.16). Elle peut atteindre une valeur maximale de  $7.5 \times 10^{-4}$  ( $\Omega$ .cm)<sup>-1</sup> à une température de 350 °C.









*Figure III.16: Variation de la conductibilité en fonction de la température pour les échantillons frittés à 1000, 1050, 1100, 1150 et 1180 °C.*

### 3.2.2 La rigidité électrique

La mesure de la rigidité électrique a été faite pour tous nos échantillons frittés à différentes températures (1000, 1050, 1100, 1150 et 1180 °C), par application d'une haute tension qui augmente progressivement de 0 à 6 kV jusqu'au claquage.

La rigidité électrique de l'ensemble des échantillons varie entre 2.5 KV/mm et 3.5 KV/mm.

### 3.2.3 Etude des propriétés piézoélectriques

Pour étudier les propriétés piézoélectriques des échantillons obtenus, il faut polariser ces échantillons. Cette étape consiste à placer l'échantillon dans un bain d'huile de silicone de façon à prévenir tout arc électrique.

Les céramique PZT-CCT pures et dopées au phosphore, sont polarisées à une température ambiante sous un champ électrique externe d'environ 3 KV/mm avec un palier durant 3 minutes environ.

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

### 3.2.3.1. Le facteur de couplage électromécanique planaire $K_p$

#### a. Évolution de $K_p$ en fonction du taux de dopant

L'influence de dopage sur le facteur de couplage électromécanique planaire  $K_p$  est présentée sur la figure III.17. Ce facteur traduit l'aptitude d'une céramique à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique. La courbe de la figure III.17 montre que ce facteur est très sensible à la variation de la composition : il augmente avec l'augmentation du taux de  $P_2O_5$  jusqu'à atteindre une valeur maximale à  $P_2O_5 = 4\%$  ( $K_p = 0,73$ ) puis il diminue. Cette augmentation est due au fait que pendant la polarisation du matériau, le degré d'alignement des domaines augmente ( $K_p$  augmente) et devient plus élevé dans la région de coexistence des phases tétragonale et rhomboédrique [19,20]. Cette prétention a été soulignée et confirmée par Dantsiger et Fesenko [21].

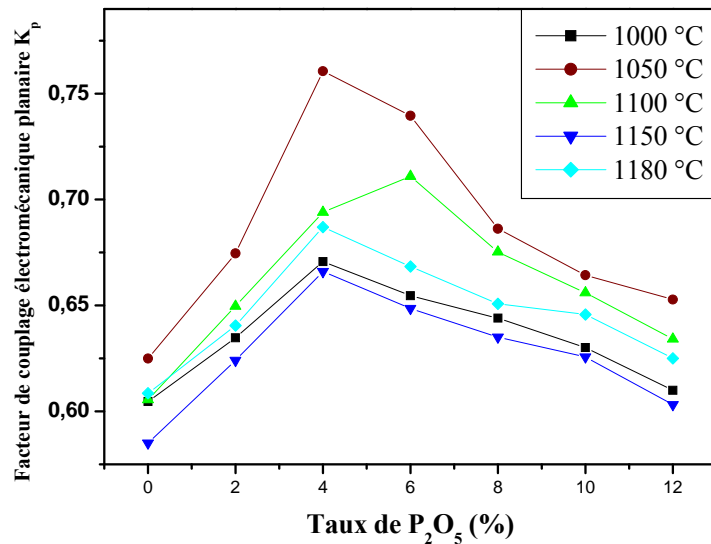


Figure III.17: Évolution de  $K_p$  en fonction du taux de dopant.

### b. Évolution de $K_p$ en fonction de la température de frittage

La variation du  $K_p$  en fonction de la température de frittage est illustrée par la figure III.18.

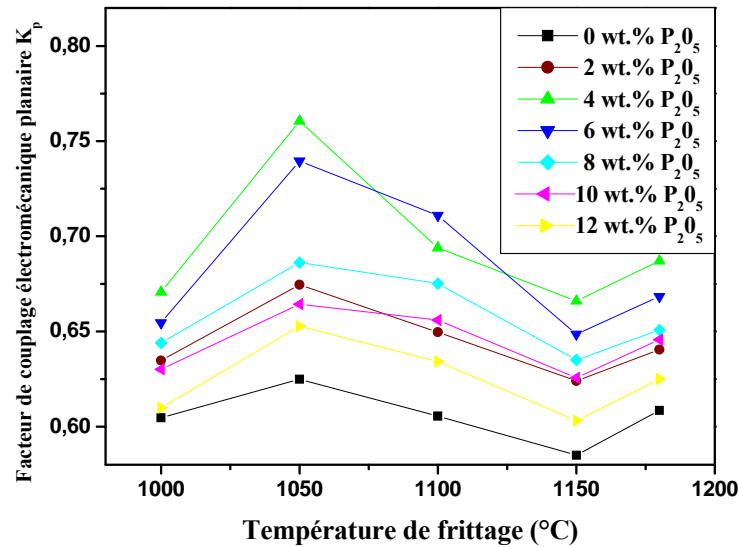


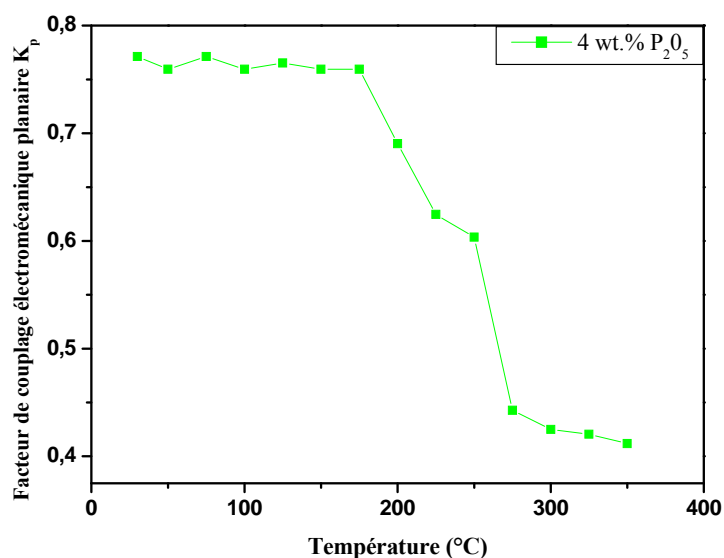
Figure III.18: Évolution de  $K_p$  en fonction de la température de frittage.

Le facteur  $K_p$  augmente avec l'augmentation de la température de frittage, il atteint un maximum de 0,73 à la température de frittage 1050 °C puis il diminue. On peut voir que 1050 °C est la température de frittage choisie pour cette étude (la température de frittage optimale).

### c. Évolution de $K_p$ en fonction de la température

La figure III.19 montre l'évolution du facteur de couplage  $K_p$  de l'échantillon dopé avec 4 % de  $P_2O_5$  en fonction de la température.

D'après cette courbe on remarque que lorsque la température est inférieure à 150 °C, le facteur de couplage augmente légèrement et garde presque une même valeur. A partir de 170 °C on observe une diminution de ce facteur, cette diminution est due au fait que l'augmentation de la température favorise la mobilité des ions, ceci engendre un bouleversement progressif des moments dipolaires qui s'orientent au hasard.



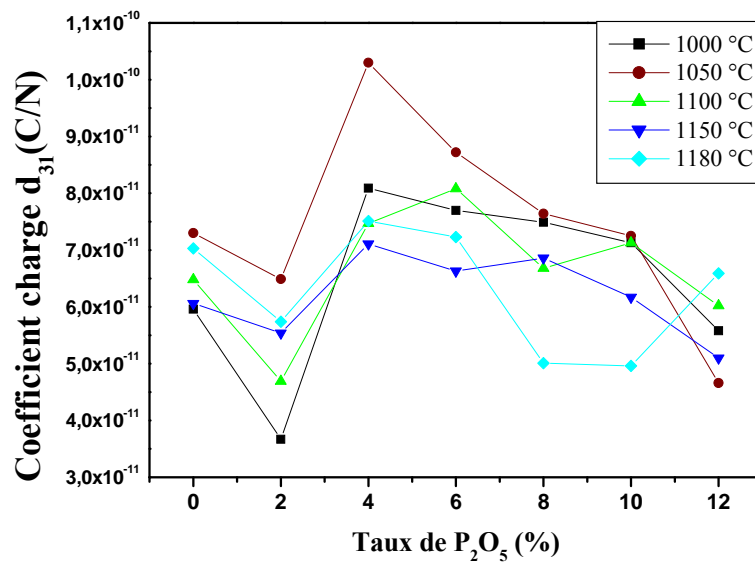
*Figure III.19: Evolution de  $K_p$  en fonction de la température pour une composition dopée avec 4 % de  $P_2O_5$  et frittée à  $1050^\circ C$ .*

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

#### a. Évolution de $d_{31}$ en fonction du pourcentage de dopant

La figure III.20 montre l'évolution du coefficient piézoélectrique de charge  $d_{31}$ , en fonction du taux de dopant et à différentes températures de frittage. On observe clairement que ce coefficient augmente avec l'augmentation du taux de dopage puis il diminue. Il prend une valeur maximale de  $10.3436 \times 10^{-11}$  C/N à la composition incluse dans la FMP (l'échantillon dopé avec 4 % de  $P_2O_5$ ).

A la région de transition (T+R), la piézoélectricité atteint sa valeur maximale. Ceci est dû aux interactions piézoélectriques des cinq domaines existants ( $71^\circ$ ,  $109^\circ$ ,  $180^\circ$  pour la phase rhomboédrique et  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  pour la phase tétragonale) [14].



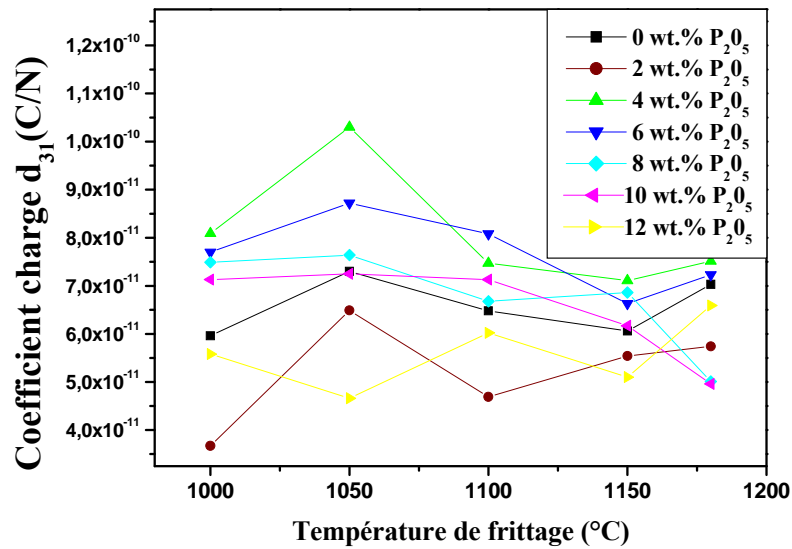
*Figure III.20: Evolution du coefficient piézoélectrique de charge  $d_{31}$  en fonction du taux de dopant.*

### **b. Évolution de $d_{31}$ en fonction de la température de frittage**

L'effet de la température de frittage sur la variation du coefficient piézoélectrique de charge  $d_{31}$  pour l'ensemble des échantillons est représenté sur la figure III.21.

D'après ces courbes, on remarque que ce coefficient de charge  $d_{31}$  augmente avec l'augmentation de la température de frittage, il atteint le maximum pour l'échantillon dopé avec 4% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $10.3436 \times 10^{-11}$  C/N) à la température de frittage 1050 °C, température de frittage optimale, puis diminue.

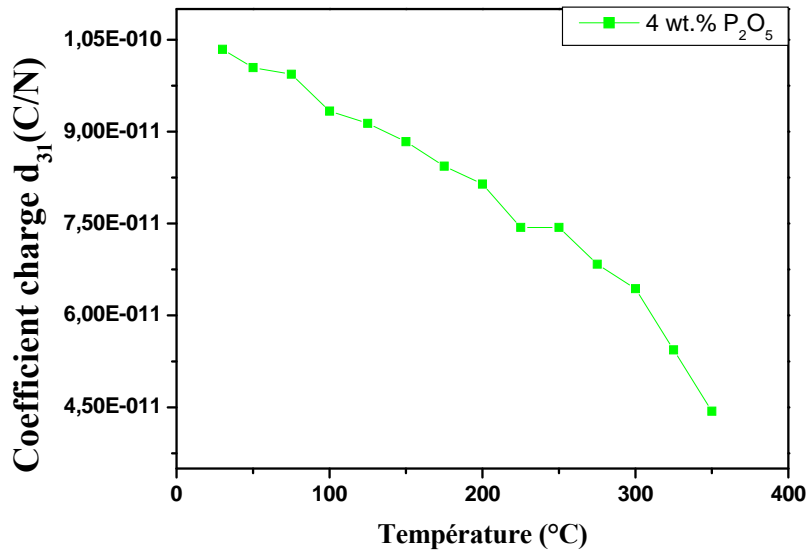
Cette augmentation du coefficient  $d_{31}$  est expliquée par l'augmentation de la taille des grains durant le frittage à haute température [22].



*Figure III.21: L'évolution du coefficient piézoélectrique de charge  $d_{31}$  en fonction de la température de frittage.*

### c. Évolution de $d_{31}$ en fonction de la température

La figure III.22 donne l'évolution du coefficient piézoélectrique de charge  $d_{31}$  en fonction de la température pour la composition dopée avec 4 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et frittée à 1050 °C. On remarque que ce coefficient décroît au fur et à mesure que la température augmente. Cette diminution est dûe aux agitations thermiques qui sont responsables du désordre dans le matériau.



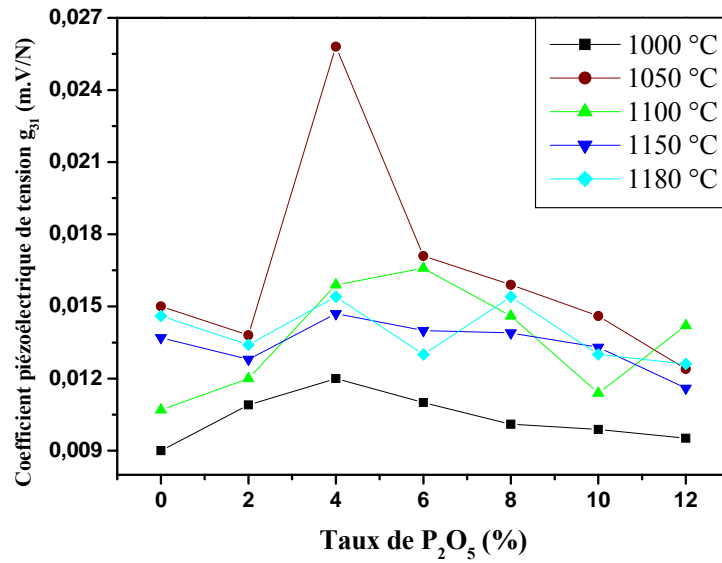
*Figure III.22: Evolution du coefficient piézoélectrique de charge  $d_{31}$  en fonction de la température pour une composition dopée avec 4 % de  $P_2O_5$  et frittée à 1050 °C.*

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

#### a. Évolution de $g_{31}$ en fonction du taux de dopant

La variation du taux de  $P_2O_5$  influe sur le coefficient piézoélectrique de tension  $g_{31}$ , cette dépendance est illustrée sur la figure III. 23. Plus le taux de  $P_2O_5$  croît, le coefficient  $g_{31}$  croît jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur maximale de  $25 \times 10^{-3}$  mV/N pour l'échantillon dopé avec 4 % de  $P_2O_5$  puis il diminue d'une façon continue.



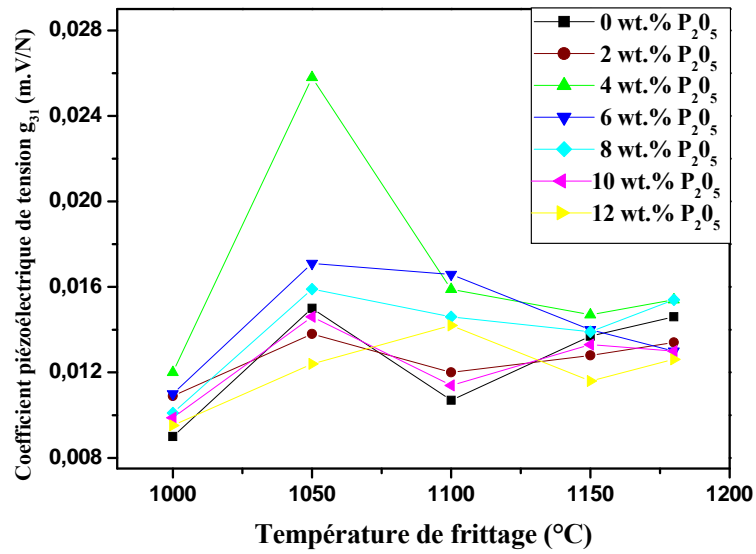


*Figure III.23: Evolution du coefficient piézoélectrique de tension  $g_{31}$  en fonction du taux de dopant.*

#### **b. Évolution de $g_{31}$ en fonction de la température de frittage**

La figure III.24 montre l'évolution du coefficient piézoélectrique de tension  $g_{31}$  en fonction de la température de frittage. D'après cette figure, on remarque que ce coefficient augmente avec l'augmentation de la température de frittage et il atteint le maximum pour l'échantillon dopé avec 4 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $25 \times 10^{-3}$  mV/N) à la température de frittage 1050 °C puis il diminue.

Cette augmentation peut être expliquée par l'augmentation de la taille des grains [23].

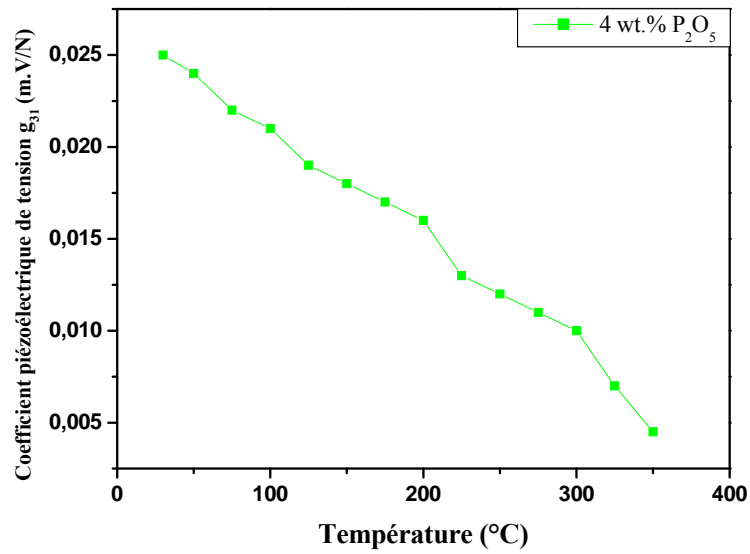


*Figure III.24: Evolution du coefficient piézoélectrique de tension  $g_{31}$  en fonction de la température de frittage.*

### c. Évolution de $g_{31}$ en fonction de la température

La figure III.25 donne l'évolution du coefficient de tension  $g_{31}$  en fonction de la température. On remarque que ce coefficient diminue quand la température augmente.

De manière générale les coefficients piézoélectriques évoluent contrairement en fonction de la température ce qui entraîne une diminution des propriétés piézoélectriques des compositions.



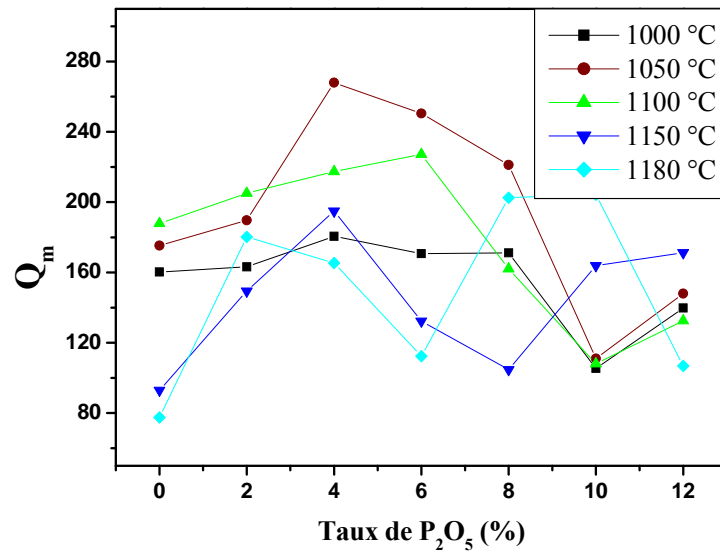
*Figure III.25: Evolution de  $g_{31}$  en fonction de la température pour une composition dopée avec 4 % de  $P_2O_5$  et frittée à  $1050^\circ C$ .*

### 3.3. Etude des propriétés mécaniques

#### 3.3.1. Le facteur de qualité mécanique $Q_m$

##### a. Évolution de $Q_m$ en fonction du taux de dopant

La variation du facteur de qualité mécanique  $Q_m$  en fonction de la composition est illustrée sur la figure III.26. On constate que ce facteur évolue de façon similaire au coefficient piézoélectriques ( $K_p$ ,  $d_{31}$ ,  $g_{31}$ ). Il atteint une valeur maximale de 263.5178 pour une composition dopée avec 4 % de  $P_2O_5$  puis il diminue.



*Figure III.26: Evolution de  $Q_m$  en fonction du taux de dopant.*

Le facteur de qualité mécanique est défini en tant que réciproque du frottement interne. Le frottement interne dans la céramique piézoélectrique est dû à l'interaction entre le mouvement de mur de domaine et les domaines. Les sites vacants en Pb favorisent le mouvement des murs de domaine et augmentent le frottement interne à l'intérieur de la céramique diminuant ainsi le facteur de qualité mécanique [24].

#### **b. Évolution de $Q_m$ en fonction de la température de frittage**

La variation du facteur de qualité mécanique  $Q_m$  en fonction de la température de frittage est illustrée sur la figure III.27. Le facteur de qualité mécanique  $Q_m$  augmente avec l'augmentation de la température de frittage, il atteint le maximum pour l'échantillon dopé avec 4 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (263.5178) à la température de frittage 1050 °C puis il diminue.

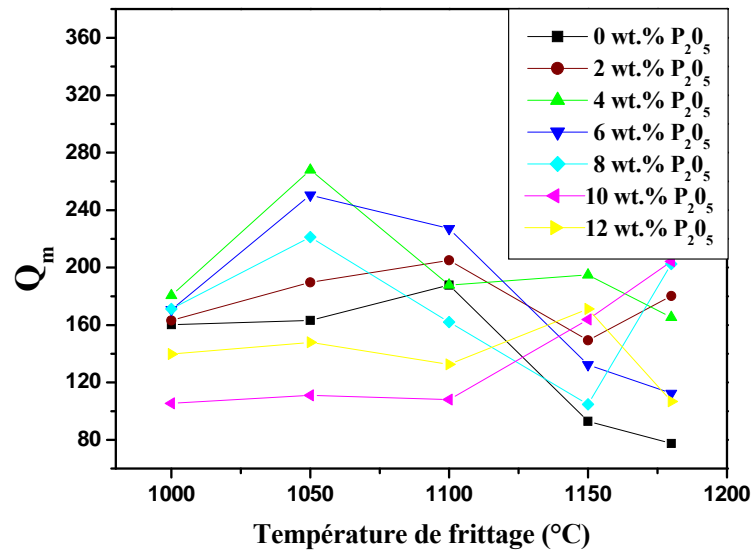


Figure III.27: Evolution de  $Q_m$  en fonction de la température de frittage.

### c. Évolution de $Q_m$ en fonction de la température

L'influence de la température sur le facteur de qualité mécanique  $Q_m$  est présentée sur la figure III.28. Cette courbe montre que l'augmentation progressive de la température est suivie d'une diminution continue du facteur  $Q_m$ .

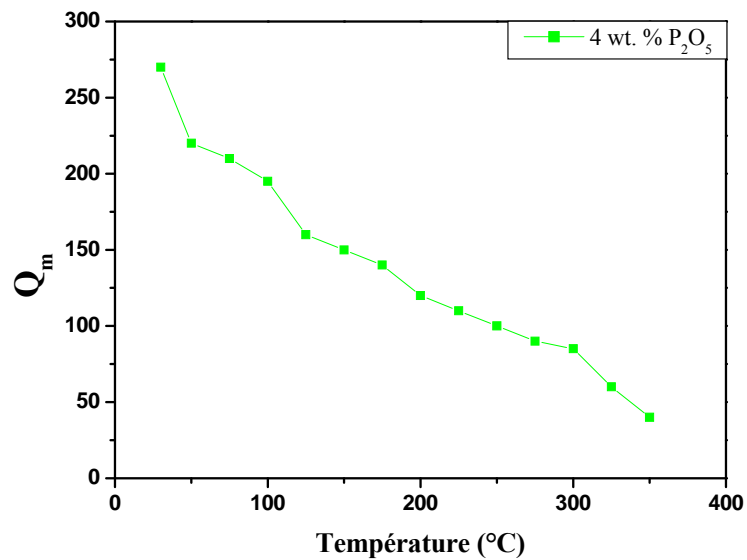


Figure III.28: Evolution de  $Q_m$  en fonction de la température pour une composition dopée avec 4 % de  $P_2O_5$  et frittée à  $1050^\circ C$ .

### 3.3.2. Le module de Young E

#### a. Evolution du module de Young E en fonction du taux de dopant

L'évolution du module de Young E pour tous les échantillons frittés à différentes température de frittage est représentée sur la figure III.29.

Cette courbe montre une diminution progressive du module de Young E avec l'augmentation du taux de  $P_2O_5$  jusqu'à atteindre une valeur minimale de  $1.2794 \times 10^{11}$  N/m<sup>2</sup> pour l'échantillon dopé avec 4 % de  $P_2O_5$ . Au delà de cette valeur on constate une augmentation de ce module.

La diminution de ce facteur pourrait être expliquée par les forces d'attraction qui empêchent la vibration des dipôles [25].

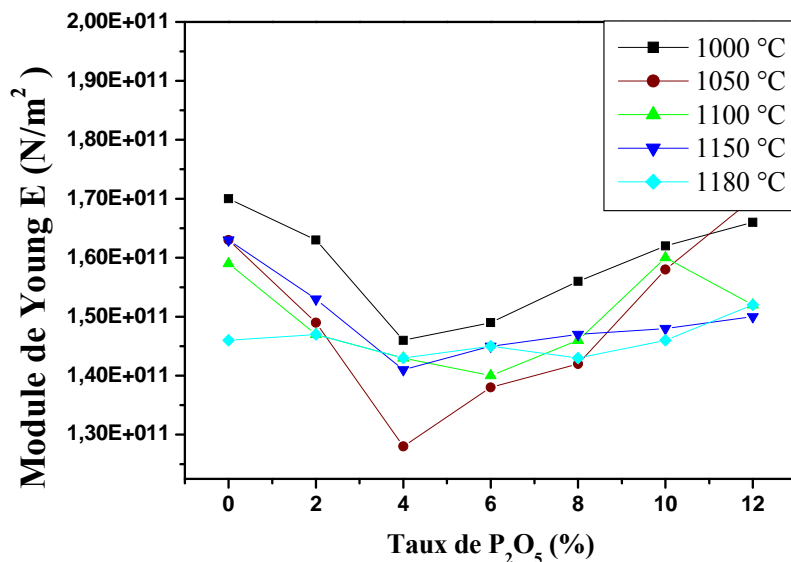
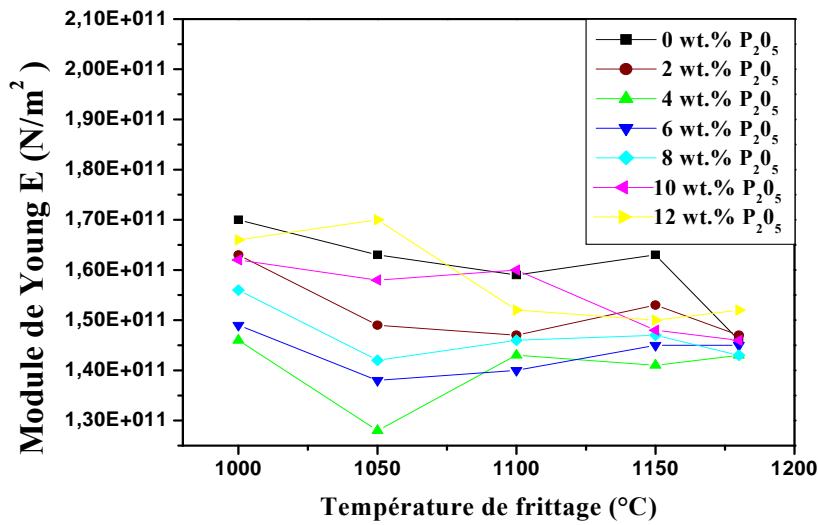


Figure III.29: Evolution du module de Young en fonction du taux de dopant.

#### b. Variation du module de Young E en fonction de la température de frittage

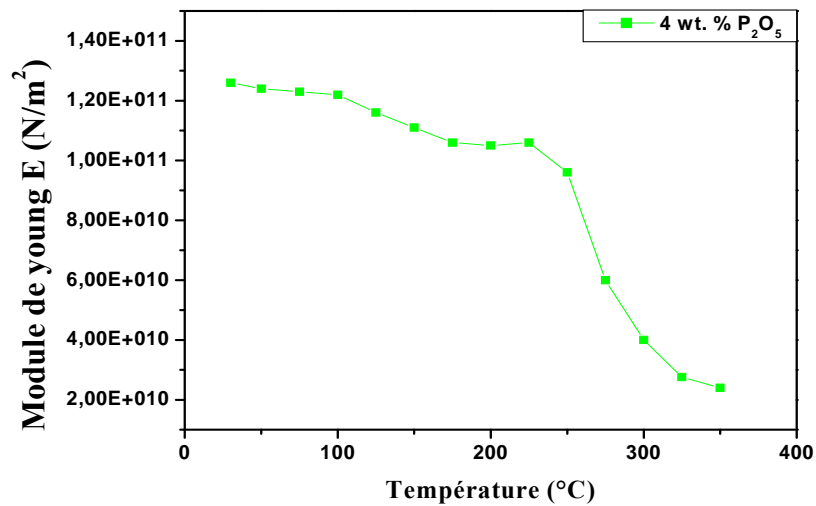
La figure III.30 montre la variation du module de Young en fonction de la température de frittage. Cette courbe indique qu'il y a une diminution de ce module avec l'augmentation de la température de frittage, il atteint le minimum à la température de frittage de 1050 °C puis une augmentation de ce module avec l'augmentation de la température de frittage.



**Figure III.30: Evolution du module de Young en fonction de la température de frittage.**

**c. Evolution du module de Young E en fonction de la température**

La figure III.31 montre la variation du module de Young en fonction de la température. Cette courbe indique qu'il y a une forte diminution de ce module avec l'augmentation de la température, cette dégradation de ce module est due à la rupture de quelques liaisons dans le matériau.



**Figure III.31: Evolution du module de Young en fonction de la température pour une composition dopée avec 4 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, frittée à 1050 °C.**

## 4. Conclusion

L'influence  $P_2O_5$  sur la solution céramique PZT-CCT a été étudiée, cette étude semble nécessaire de tirer quelques conclusions et confirmer certaines hypothèses que nous avons avancées.

A l'aide des différentes méthodes de caractérisation physico-chimique (DRX, MEB et AFM), nous avons montré l'existence de notre composé, élaboré par la voie solide, d'une frontière morphotropique de phase pour les échantillons dopés par 4 %, 6 % et 8 % de  $P_2O_5$ .

L'effet de la température de frittage sur la densité et la porosité a été étudié afin d'atteindre la température de frittage optimale qui correspond au produit le plus dense et le moins poreux, à partir de cette étude nous avons confirmé que la température 1050 °C est la température de frittage optimale qui correspond à un produit de meilleure qualité.

L'étude des propriétés diélectriques, piézo-électriques et mécaniques de notre composé à l'état solide, en fonction de la température, nous permet d'avoir des valeurs élevées de la constante diélectrique, du facteur de qualité mécanique, du coefficient piézoélectrique de charge, du coefficient piézoélectrique de tension et du facteur de couplage électromécanique planaire à  $P_2O_5 = 4\%$ . En revanche, le module de Young a une valeur minimale.

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

Les résultats de mesure des propriétés diélectriques et piézoélectriques de ce matériau sont rapportés dans le tableau III.5.

**Tableau III.5: Résultats de mesure des propriétés diélectriques et piézoélectriques pour PZT-CCT dopé avec 4 % de  $P_2O_5$  et fritté à 1050 °C.**

Propriétés	d	$\epsilon_r$ à $T_{Curie}$	$T_C$ (°C)	$g_{31}$ (mV/N.10 <sup>-3</sup> )	$d_{31}$ (10 <sup>-10</sup> .C/N)	$Q_m$	$k_p$ (%)	E (10 <sup>11</sup> .N/m <sup>2</sup> )
Valeurs	7.6	18800	390	25.46	1,03436	263,5178	0,7 3	1,27947



## Références bibliographiques

- [1] **H. Huang and P. Hing**, *The relationship between the mechanical properties and microstructure of sintered PZT*. *J. Mater. Proce. Tech.*, Vol. 89-90, (1999), 538-543.
- [2] **L.B. Kong, J. Ma, H.T. Huang, W. Zhu and O.K. Tan**, *Lead zirconate titanate ceramics derived from oxide mixture treated by a high-energy ball milling process*, *Elsevier Science*, Vol. 50, (2001), 129-133.
- [3] **O. Babushkin, T. Lindback, J.C. Luc and J. Leblais**, *Reaction Sequence in the Formation of Perovskite  $Pb(ZrO_{0.48}Ti_{0.52})O_3$ - $Pb(Nb_{2/3}Ni_{1/3})O_3$  Solid Solution: Dynamic Heat-Treatment*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 18, (1998), 737.
- [4] **H.J. Lee and S. Zhang**, *Perovskite Lead-Free Piezoelectric Ceramics*, *Springer New York*, (2012), 291-309.
- [5] **S.K. Mishra, D. Pandey and A.P. Singh**, *Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of  $Pb(Zr,Ti)O_3$  ceramics*, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 69, (1996), 1707-1709.
- [6] **J. H. Yoo, J. I. Hing and W. Cao**, *Piezoelectric bimorph coupled to thin metal plate as cooling fan for electronic devices*, *Sensors and actuators*, Vol. 79, (2000), 8-19.
- [7] **H.R. Rukmini, R.N.P. Choudhary and D.L. Habhakara**, *Sintering temperature dependent ferroelectric phase transition of  $Pb_{0.91}(La_{1-z/3}Li_z)_{0.09}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{0.9775}O_3$* , *Journal of physicsd and chemistry of solids*, Vol. 61, (2000), 1735- 1743.
- [8] **A. Boutarfaia**, *Investigations of co-existence region in lead zirconate-titanate solid solution: X-ray diffraction studies*, *Ceram. Inter.*, Vol. 26, (2000), 583-587.
- [9] **H. Chen, J. Long and Z. Meng**, *Effect of Zr/Ti ratio on the properties of PMMN-PZT ceramics near the morphotropic phase boundary*, *Materials Science and Engineering*, (2003), 1-3.

- [10] **A. Boutarfaia, C. Boudaren, A. Mounsser and S.E. Bouaoud**, *Study of transition line of PZT ceramics by X-ray diffraction*, *Ceramics international*, Vol. 21, (1995), 391-394.
- [11] **Z. Kighelman**, *films minces relaxeur-ferroélectriques à base de Pb (Mg<sub>1/3</sub> Nb<sub>2/3</sub>) : élaboration, propriétés diélectriques et électromécaniques*, Thèse de doctorat Ecole polytechniques de Lausanne, (2001), 156.
- [12] **B. Guiffard**, *Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluore*, Thèse de doctorat, Lyon (1999).
- [13] **E. Boucher**, *Elaboration et caractérisation de céramique PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique*. Thèse de doctorat, Lyon (2002).
- [14] **A. Tawfik and M. Barket**, *Counter current compensation of double doped Pb(Zr<sub>1-x</sub> Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> piezoelectric ceramics*, *Interceram*, Vol. 40 N° 4, (1991), 231.
- [15] **Z. He, J. Ma, R. Zhang and T. Li**, *PZT-based materials with bilayered structure: preparation and ferroelectric properties*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 23, (2003), 1943-1947.
- [16] **Y. Xu**, *Ferroelectric materials and their applications*, North-Holland, Amsterdam, (1991).
- [17] **Z. He, J. Ma, R. Zhang and T. Li**, *Fabrication and characterization of bilayered Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> based ceramics*, *materials Letters*, Vol. 56, (2002), 1084-1088.
- [18] **Z. He, J. Ma and R. Zhang**, *Investigation on the microstructure and ferroelectric properties of porous PZT ceramics*, *Ceramics International*, Vol. 30, (2004), 1353-1356.
- [19] **L. Qian and al.**, *Microstructural characteristics and electrical properties of xPb(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>(0.1-x)Pb(Mn<sub>1/3</sub>Sb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>0.9Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> high power piezoelectric ceramics*, *Mat. Sc. Eng.*, Vol. 163, (2009), 145-150.
- [20] **H. Lian-Xing and L. Cheng-En**, *Effects of addition of MnO on piezoelectric properties of lead zirconate titanate*, *J. Mat. Sc.*, Vol. 35, (2000), 2477 - 2480.

[21]M.M.S. Pojucan, M.C.C. Santos, F.R. Pereira, M.A.S. Pinheiro and M.C. Andrade, *Piezoelectric properties of pure and  $(\text{Nb}^{5+} + \text{Fe}^{3+})$* , *Ceramics International*, Vol. 36, (2010), 1851–1855.

[22]C.A. Randall, N. Kim, J.P. Kucera, W. Cao and T.R. ShROUT, *Domain–Grain Size Relation in Morphotropic Phase Boundary,  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$* , *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 81, (1995), 145–148.

[23]K. Okazaki and K. Nagata, *Effect of Grain Size and Porosity on Electrical and Optical Properties of PLZT Ceramics*, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 56, N° 2, (1973), 82-86.

[24]W. Long, W. Chung-Chuang, W. Tein-Shou and L. His-Chuan, *Piezoelectric properties of modified PZT ceramics*, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, Vol. 16, (1983), 2813-2821.

[25]A. Boutarfaia and S.E. Bouaoud, *Tetragonal and Rhombohedral Phase Co-Existence in the System:  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$* , *Ceramics International*, Vol. 22, N° 4, (1996), 281-286.

# *Conclusion générale*

## *Conclusion générale*

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation d'une nouvelle céramique PZT-CCT et d'étudier l'influence de  $P_2O_5$  sur la morphologie, la structure et les propriétés physiques (propriétés diélectriques, piézoélectriques et mécaniques) de ce matériau en fonction de la température de frittage.

Pour atteindre notre objectif, l'étape: élaboration de notre propre matériau nous a été très fructueuse dans la mesure où elle nous a permis la parfaite maîtrise des compositions chimiques ainsi que les tailles des grains des matériaux. Par ailleurs, la méthode "élaboration par voie solide" est facile à mettre en œuvre vu les moyens et le savoir faire du laboratoire.

Les compositions élaborées sont des céramiques de type PZT, à une formule chimique de type:  $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$ , dopées au phosphore par substitution au couple ( $Zr^{4+}/Ti^{4+}$ ) dans les sites (B) de la structure pérovskite ( $ABO_3$ ) à 2, 4, 6, 8, 10 et 12 % en masse et frittées à (1000, 1050, 1100, 1150 et 1180 ). L'objectif principal de cette étude, est de déterminer le taux de dopant et la température optimale qui donnent une céramique plus dense avec d'excellentes propriétés physiques. Plusieurs analyses ont été utilisées pour l'identification morphologique et structurale telles que: la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM). Des mesures électriques en fonction de plusieurs paramètres ont été réalisées par des méthodes simples directes mais précises.

Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit:

- ✓ L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) confirme la pureté de nos échantillons et montre la coexistence des phases tétragonale-rhomboédrique (T+R) pour des échantillons dopés avec 4 à 8 % de  $P_2O_5$ . Par contre les échantillons non dopés et dopés avec 2, 10 et 12 % de  $P_2O_5$  se sont cristallisés dans une phase tétragonale.
- ✓ Les observations au microscopie à balayage (MEB) et au microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisées pour étudier l'influence des dopants et des différentes températures de frittage sur la morphologie de la poudre du nouveau matériau céramique. Les poudres sont constituées de grains de forme sphérique dont la taille est de l'ordre du micron. L'ajout progressif de  $P_2O_5$  fait grossir les grains et diminuer la surface spécifique de la poudre du nouveau matériau. Ce grossissement a atteint le maximum pour l'échantillon dopé avec 4 % de  $P_2O_5$  à une température de frittage de 1050 °C.

- ✓ L'effet de la température de frittage sur la densité et la porosité a été étudié afin d'atteindre la température de frittage optimale. Cette température (1050 °C) correspond à la valeur maximale de la densité, donc la valeur minimale de la porosité correspond aussi au produit de meilleure qualité.
- ✓ Du point de vue propriétés diélectriques, les valeurs de permittivités diélectriques relatives, comprises entre 18000 et 19000 (à température de Curie). L'étude des valeurs de  $\epsilon_r$ , en fonction de la composition, a permis de conclure que la composition offrant les plus fortes valeurs de  $\epsilon_r$  est PZT-CCT est dopées avec 4 % de  $P_2O_5$ . C'est ainsi que cette composition montre une valeur minimale de l'angle de perte diélectrique de 0.942 % . La variation de la résistivité en fonction de la fréquence a été étudiée et a montré que la présence de  $P_2O_5$  entraîne des effets sur la diminution de la résistivité du matériau et par conséquent augmente sa conductibilité pour une température de frittage 1050 °C.
- ✓ Le facteur de qualité mécanique, le coefficient piézoélectrique de charge, le coefficient piézoélectrique de tension et le facteur de couplage électromécanique planaire présentent des valeurs maximales pour un taux de dopant de 4 % de  $P_2O_5$  à 1050 °C. En revanche, le module de Young a une valeur minimale.

A partir de ces résultats expérimentaux, on constate que l'addition d'une basse quantité de  $P_2O_5$  dans la céramique PZT-CCT améliore la densification même à une température trop basse. En même temps, celle-ci présente des propriétés diélectriques et piézoélectriques maximales.

Dans la perspective d'améliorer la température de densification, la diminution de la température de frittage en présence d'additifs ne doit pas être accompagnée d'une dégradation des propriétés diélectriques et piézoélectriques.

## *Summary*

In this work, we studied the influence of  $P_2O_5$  on the crystal structure, the microstructure and the dielectric and piezoelectric properties of a new ceramic material of the general formula:  $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$  and of structure perovskite.

The samples chosen for this study were prepared by a conventional oxide mixing technique. A thermal treatment was applied on these samples at different temperatures (1000, 1050, 1100, 1150 and 1180 °C). Various techniques of characterization were used for this study such as the X-ray diffraction, the scanning electron microscopy, the atomic force microscopy and electrical measurements. The results indicate that all the ceramics have a perovskite phase of tetragonal and rhombohedral symmetry. The sintering temperature of piezoelectric PZT-CTC can be reduced after the addition of phosphorus without compromising the dielectric properties. The density agglomerated of 94 % of the theoretical density to been gotten for the addition of 4 wt. % of  $P_2O_5$  after the agglomeration to 1050 °C. Above or below 4 wt. %, show a lower densification. Ceramics sintered at 1050 °C with 4 wt. %  $P_2O_5$  achieve excellent properties, which are as follows:  $k_p = 0.73$ ,  $\rho = 0.09 \times 10^4$  ( $\Omega \cdot cm$ ),  $\epsilon_r = 18800$ ,  $\tan\delta = 0.0094$  and  $T_c = 390^\circ C$ .

**Key words:** PZT, Dielectric properties, Ferroelectric properties, Piezoelectricity, Electronic materials, Methods physico-chemical of analysis, Dielectric.