

N° Série:/2009

Université Mohamed Kheider – Biskra



Faculté des Sciences et Sciences de l'Ingénieur
Département de Chimie Industrielle



MEMOIRE

Présenté pour obtenir le Diplôme de **Magister** en

CHIMIE INDUSTRIELLE
Option: GENIE DES PROCEDES

Par

Fedia BEKIRI

THEME

**Effet de Nd_2O_3 sur la structure et les propriétés
diélectriques et piézoélectriques
de la solution solide :**



Soutenue le : / /2009 devant la commission d'examen

Jury :

Mr. Chaouki BOUDERNE	Pr, Université de Constantine,	Président
Mr. Ahmed BOUTARFAIA	Pr, Université d'Ouargla,	Directeur de Thèse
Mr. Bachir ZOUCOUNE	Pr, Université de Oum el Bouaghi,	Examineur
Mr. Boubaker BOUDINE	M.C, Université de Constantine,	Examineur
Mr. Mohamed BOUDRAA	M.C, Université de Constantine,	Examineur



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

ANNEXE

Propriétés piézoélectriques, diélectriques et mécaniques

d'un matériau ferroélectrique :

Conversion électromécanique :

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

Equations piézoélectriques :

La piézoélectricité est le résultat d'un couplage entre l'énergie électrique et l'énergie mécanique d'un matériau. Lorsque l'effet pyroélectrique est négligeable. Les équations piézoélectriques relient un variable mécanique (déformation S ou contrainte T) et une variable électrique (induction électrique D ou champ électrique E). ainsi nous obtenons un système linéaire de 8 équations:

Variables indépendantes	Grandeurs électriques	Grandeurs électriques
E, T	$D = dT + \epsilon^T E$	$S = s^E T + d^t E$
D, T	$E = \beta^T - gT$	$S = s^D T + g^t D$
E, S	$D = \epsilon^S E + eS$	$T = c^E S - e^t E$
D, S	$E = b^S D - hS$	$T = c^D S - h^t D$

Tableau A.1. Equations piézoélectriques

[]^t est la transposé de la matrice [].

()^x indique que la grandeur est considérée à X constant ou nul.

ANNEXE

Abréviation	Définition	Type d'énergie	Taille des matrices
D (C/m²)	Déplacement électrique ou induction	ELECTRIQUE	(3,1)
ε (F/m)	Permittivité électrique		(3,3)
β (m/F)	Constante d'imperméabilité diélectrique		(3,3)
E (v/m)	Champ électrique		(3,1)
T (N/m²)	Contrainte mécanique	MECANIQUE	(6,1)
s (m²/N)	Compliance ou susceptibilité élastique		(6,6)
c (N/m²)	Raideur ou constante élastique		(6,6)
S (m/m)	Déformation relative		(6,1)
g (V.m/N ou m²/C)	Coefficient piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la contrainte et le champ résultant à induction constante ou nulle.	PIEZOÉLECTRIQUE	(3,6)
h (V/m ou N/C)	Coefficient piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la déformation et le champ résultant à induction constante ou nulle.		(3,6)
d (C/m ou m/V)	Constante piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la charge et la déformation à champ constant ou nul.		(3,6)
e (C/m² ou N/V.m)	Coefficient piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la charge et la déformation à champ constant ou nul.		(3,6)

Tableau A.2. Glossaire des symboles dans la piézoélectricité

ANNEXE

L'ordre des tenseurs et leurs nombres impliquent qu'un grand nombre de constantes scalaire sont nécessaires pour décrire le phénomène piézoélectrique mais les symétries permettent de réduire ce nombre. La mise sous forme matricielle des coefficients élastiques, piézoélectriques et diélectrique donne le système ci-dessous pour un matériau hexagonal de classe 6mm (c'est-à-dire possédant un axe de symétrie sénaire et six plans de symétrie).

$$\left(\begin{array}{cccccc} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (C_{11}-C_{12})/2 \end{array} \right) \begin{array}{l} \text{Matrice des coefficients élastiques} \\ \text{(Identique pour } C^E, C^D, S^E \text{ et } S^D). \end{array}$$

$$\left(\begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{31} & 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \begin{array}{l} \text{Matrice des coefficients piézoélectriques} \\ \text{(Identique pour } d, e, g \text{ et } h). \end{array}$$

$$\left(\begin{array}{ccc} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{11} \end{array} \right) \begin{array}{l} \text{Matrice des coefficients diélectriques} \\ \text{(Identique pour } \varepsilon^S, \varepsilon^T, \beta^S \text{ et } \beta^T). \end{array}$$

ANNEXE

Propriétés physiques associées à la ferroélectricité :

Polarisation :

La polarisation P est, par définition, le moment dipolaire par unité de volume :

$\vec{P} = 1/V \sum q_n \vec{r}_n$, où V est le volume de la maille cristalline et \vec{r}_n est le vecteur position de la $n^{\text{ième}}$ charge q_n dans la maille cristalline.

Susceptibilité diélectrique :

La susceptibilité diélectrique χ du matériau relie le champ macroscopique \vec{E} à l'intérieur du matériau et la polarisation \vec{P} par : $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$

Permittivité diélectrique :

La permittivité diélectrique ϵ par rapport au vide est définie par: $\epsilon = \frac{\epsilon_0 E + P}{\epsilon_0 E} = 1 + \chi$.

Pour un cristal non cubique, la réponse diélectrique est décrite par les composantes du tenseur de susceptibilité ou du tenseur de permittivité diélectrique :

$$\vec{P}_\mu = \chi_{\mu\nu} \epsilon_0 \vec{E}_\nu \text{ et } \epsilon_{\mu\nu} = 1 + \chi_{\mu\nu}$$

Références bibliographiques

- [1] **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, Université de Lyon, (2002).
- [2] **L. Ben Amor**, “*Détermination des propriétés diélectriques et piézoélectriques des céramiques : $x\text{PbZrO}_3\text{-yPbTiO}_3\text{-zPb}(\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Nb}_{3/5})\text{O}_3$* ”, Thèse de Magister. Université de Biskra, (2005).
- [3] **Seung-Eek, Park et al**, *J.Am. Ceram.Soc.*, 80[2]407-12(1997).
- [4] **E. Jaren and P. Duran**, “*Mechanism of the solid state formation of Lead Zirconate Titanate*”, *Journal de physique. Colloque CL, supplement au n° 2, tome 47 Février*, (1986) page CL – 537.
- [5] **K. Kazuyuki et al**, “*Determination of the compositional fluctuation in the perovskite ternary system $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$* ”, *Am.Ceram.Soc.* 71[10] C-444-C-446 (1988).
- [6] **Z. He et J. Ma**, “*Densification and grain growth during interface reaction controlled sintering of alumina ceramics*”, *Ceramics International*, vol 27, p 261-264, (2001).
- [7] **G. Cizeron**, “*Le frittage sous son aspect physico-chimique*”, *L'industrie Céramique*, vol 611, n°10, p713-729, (1968).
- [8] **C.Huber**, “*Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau ferroélectrique accordable pour applications hyperfréquences*”, Thèse de doctorat. Université de BORDEAU I,(2003)

[9] **T. Takenaka, A. S. Bhalla and L. E. Cross**, “Dielectric, piezoelectric properties of Lead Zirconate- Lead Zinc Niobate ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 [6] (1989) 1016-1023.

[10] **Z. Shasha, Hao Wu, S. Qingchi**, “Study on PSN–PZN–PZT quaternary piezoelectric ceramics near the morphotropic phase boundary”, *Materials Science and Engineering B* 123 (2005) 203–210.

[11] **F. Kahoul**, “Synthèse et élaboration d’un nouveau matériau de céramiques : $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{(1-y)})\text{O}_{3-x}\text{Sm}(\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})\text{O}_3$ ”, Thèse de Magister. Université de Biskra, (2007).

[12] **W. P. Mason et H. Jaffe**, “Methods for measuring piezoelectric, Elastic, and dielectric coefficients of crystals and ceramics”. *Proceeding I. R. E*, p 921, (1954).

[13] **L. Seveyra**, “Elaboration et caractérisation de films épais piézoélectriques sur alumine, silicium, acier inoxydable”, Thèse de doctorat. Université de Lyon, (2005).

[14] **K. Okazaki**, *Ceram. Engrinening for Dielectrics*, Tokyo, (1969).

[15] **Z. Necira**, “Etude structurale et physique des céramiques à base d’oxyde de type PZT”, Thèse de Magister. Université de Biskra (2005).

[16] **A. Aydi**, “Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $\text{MSnO}_3\text{–NaNbO}_3$ ($M = \text{Ba}, \text{Ca}$)”, Thèse de doctorat. Université de Bordeaux, (2005).

[17] **J. L. Martin, A. Gevrge**, “*Caractérisation expérimentale des matériaux*”, tome II, (1998).

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

[19] **K. Kakegawa, J. Mohri, H. Takahashi et al**, “*A composition fluctuation and properties of $Pb(Zr,Ti)O_3$* ”, *Solide State commun*, Vol 24 n° 11 p 769-772,(1977).

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

[21] **S. takahashi, S. Hirose, K. Uchino**, “*Stability of PZT piezoelectric ceramics under vibration Level change*”, *J. Am. Ceram. Soc.* 77[9] 2429-2432 (1994).

[22] **H. Ouchi, K. Carl and K. H. Hardtl**, *Phys. Stat. Sol. (a) S.* p 87 (1971).

Références bibliographiques

- [1] **L.B. kong, J. Ma, H.T. Huang, W.Zhu et O. K. Tan**, “Lead Ziconate Titanate ceramics derived from oxide mixture treated by high-energy ball milling process”, *Elseiver science 50 (2001)129-133*.
- [2] **C. Huber**, “Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences ”, *Thèse de doctorat. Université Bordeaux, (2003)*.
- [3] **L. Smart, E. Morre**, “Introduction à la chimie du solide ”, *Masson Editeur (1997) pp 294*.
- [4] **D. Kobor**, “Synthèse, dopage et caractérisation de monocristaux ferroélectriques type PZN-PT par la méthode de flux ”, *Thèse de doctorat. Université de Lyon, (2005)*.
- [5] **M. Bullo**, “Modélisation et commande du moteur piézoélectrique à onde progressive ”, *Thèse de doctorat. Université de Lausanne, (2005)*.
- [6] **C. Million**, “contribution à l’étude de procédés de réalisation de structure métal/ PZT/métal sur silicium pour microsystemes piézoélectriques ” *Thèse de doctorat. Université de Lyon, (2003)*.
- [7] **C. Cibert**, “Films minces d’oxyde et de nitrure d’aluminium pour applications hyperfréquences ; synthèse par PLD et PECVD et caractérisations ”, *Thèse de doctorat. Université de Limoges, (2007)*.
- [8] **J. M. Haussonne**, “Céramiques pour l’électronique et l’électrotechnique ”, *Presses polytechniques et universitaires, romandes. (2002) P 35-37*.

- [9] **L. Eyraud**, “*Diélectriques solides anisotropes et ferroélectricité*”, Paris (1967) pp 183.
- [10] **B. Guiffard**, “*Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT*”, Thèse de doctorat. Université de Lyon, (1999).
- [11] **C. Kittel, B. A, Ph. D**, “*Physique de l’état solide*”, 5^e édition DUNODE, Paris, (1983).
- [12] **Y. Xu**, “*Ferroelectric materials and their applications*”, Amsterdam: North – Holland, 392, (1991).
- [13] **J. Fousek, V. Janovek**, *J. Appl. Phys.*, Vol 40:1, p135, (1969).
- [14] **Y. Luspín, Y. J. L et al**, *J. Phys. C*, Vol 13, p3761, (1980).
- [15] **G. Arlt**, “*The influence of microstructure on the properties of ferroelectric ceramics*”, *Ferroelectrics*, 104, 217-27 (1990).
- [16] **A. E. Glazounov, H. Kunge, J-T.Reszat, M. J. Hoffmann**, *J Am, Ceram. Soc*, 84- (12) 29- 2921 (2001).
- [17] **T.Ogawa**, “*Domain structure of ferroelectric ceramics*”, *ceramic international*, (2000).
- [18] **P. Gerthse, K. H. Hardtl, N. A. Schmidt**, *J. App. Phys.*, Vol. 51 N o2, P. 1131-1134, (1980).
- [19] **H-S. Lee**, “*Etude et réalisation de sources acoustiques de puissance en composition piézoélectrique 1.3 pour applications thérapeutiques*”, thèse de doctorat, université de Lyon, (2003).

- [20] **A. J. Moulson, J. M. Herbert**, “*Electroceramics*”, New York: Chapman and Hall Press, P 276, (1990).
- [21] **B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe**, “*Piezoelectric ceramics*”, Academic Press, P136-, London, (1971). (1997).
- [22] **G. Sebald**, “*Nouveaux monocristaux à forte conversion piézoélectrique : croissance, modélisation et caractérisation*”, Thèse de doctorat. Université de Lyon, (2004).
- [23] **C. B. Jurca**, “*Synthèse et caractérisation de pérovskites doubles magnéto-résistives dérivées de Sr_2FeMoO_6* ”, Thèse de doctorat. Université de Paris, (2004).
- [24] **Jaffe, B., Roth, R. S, Marzullo, S.**, “*Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid solution ceramic ware*”, *J. Appl.*, 1954, vol.25, pp 809-813.
- [25] **J. K., M. Leonard, C. Tantigate, and A. Safari**, “*Effect of composition on the electromechanical properties of $(1-x)Pb(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})O_3 - xPbTiO_3$* ”, *Ceramics. J. Am. Ceram. Soc.* 80 [4] 957 – 964
- [26] **Barbulescu, A., Baebulescu, E., Barb, D.**, “*Phase transition in PZT solid solutions, ferroelectrics*”, 1983, vol.47, pp 221-230.
- [27] **Barbulescu, A., Baebulescu, E., Barb, D.**, “*On the ferroelectric structural phase transitions in solid solutions*”, *phys, stat, Sol. (a)*73, 1982, pp 603-609.
- [28] **Mishra, S. K, Singh, A. P, Pandey, D.**, “*Thermodynamic nature of phase transitions in PZT ceramics near the morphotropic phase boundary*”, *I. tructura studies. Philos. Mag.*, 1997, vol.76, n°2, pp 213-226.
- [29] **Mishra, S. K, Singh, A. P, Pandey, D.**, “*Thermodynamic nature of phase transitions in PZT ceramics near the morphotropic phase boundary*”, *I. tructura studies. Philos. Mag.*, 1997, vol.76, n°2, pp 227-240.

- [30] Kakgawa, K., Mohri, J., Takahashi, H., “A compositional fluctuation and properties of PZT solid state commun ”, 1977, vol.24, n°11, pp 769-772.
- [31] Cheon, C., Park, J., “stability of resonant frequency in Cr₂O₃ doped PZT ceramics ”, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, vol.16, pp2043-2046.
- [32] Berlincourt, D., Helmut, H., Kruger, A., “Domain progress in lead titanate ziconate and barium titanate ceramics ”, *J. appl. Phys*, 1959, vol.30, n°11, pp1804-1810.
- [33] Jaffe, B., Roth, R. S, Marzullo, S., “Properties of piezoelectric ceramics in the solid solution series lead titanate lead zirconate oxide: tin oxide and lead titanate lead hafnate”, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1955, vol.55, n°5, Rp2626, pp239-254.
- [34] Soares, M. R., Senos, A. M. R., Mantas, P.Q., “Phase coexistence region and dielectric properties of PZT ceramics”, *J. euro. Ceram. Soc*, vol.20,2000, pp321-334.
- [35] Cross, L. E., “Ferroelectric ceramics: tailoring properties for specific applications”, *Ferroelectric ceramics*, Basel: Birkhauser, 1993, pp1-85.
- [36] J. Angenault, “Symétrie et structure cristallographique du solide”, Paris (2001).

Références bibliographiques

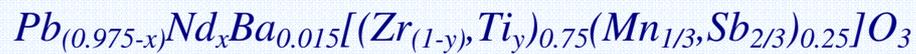
- [1] **N. Abdeslem**, “*L’effet de l’addition de Nd^{3+} sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques du système $Pb[Zr_{0.45}Ti_{0.45}(Zn_{1/3}, Sb_{2/3})_{0.1}]O_3$* ”, Thèse de Magister. Université de Biskra, (2005).
- [2] **E.Boucher**, “*Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique*”, Thèse de doctorat, Université de Lyon, (2002).

CHAPITRE I

Dans ce chapitre, nous présentons quelques notions de base relative aux matériaux diélectriques, phénomènes piézoélectriques, à la ferroélectricité, les solutions solides de zircono titanate de plomb, les domaines ferroélectriques et le dopage des matériaux piézoélectriques de type PZT.

CHAPITRE III

Dans ce chapitre, on va présenter les propriétés diélectriques et piézoélectriques du PZT de formule :



dopé avec différents taux de Néodyme (0.1.2.3.4 et 5%), dont le but d'améliorer la stabilité tout en conservant ses propriétés.

Nous approfondissons plus particulièrement :

- ❖ *La caractérisation physico-chimique*
- ❖ *La caractérisation électromécanique*

I-1- INTRODUCTION

Une céramique est un matériau inorganique polycristallin présentant une structure complexe. Le terme générique céramique recouvre des domaines aussi variés que celui des céramiques traditionnelles qui sont des silicates d'alumine plus ou moins complexes (tuiles, briques, carreaux....) ou celui des céramiques dites techniques à applications thermomécaniques ou électroniques.

Ces céramiques techniques ou néo-céramiques n'impliquent qu'une très faible utilisation de substances minérales naturelles. Elles se prêtent mal à une classification simple et leur évolution continue et très rapide rend hasardeuse et vite périmée une nomenclature précise.

Une liste non exhaustive des plus connues peut tout au plus être avancée:

- les céramiques d'oxydes (monoxydes, ferrites, polyoxydes divers).
- les carbures, les borures, les nitrures.
- les fluorures, les siliciures, les titanates, les sulfures.
- les produits du carbone, les fibres céramiques et les composants fibreux.

Pour les applications électroniques, nous n'utilisons qu'une très faible variété de néo-céramique.

Les plus fréquemment utilisées sont les céramiques monoxydes dont la plus connue est incontestablement l'alumine utilisée comme isolant électrique.

Les céramiques polyoxydes utilisées comme diélectrique sont obtenues par combinaison d'oxydes divers, comme :

- les PZT (oxydes de plomb, de zirconium et de titanate).
- les oxydes mixtes (cadmium, tantale...).

Pour les céramiques diélectriques et piézoélectriques, les principaux composés utilisés sont le Titane de Baryum BaTiO_3 , le Titane de Plomb PbTiO_3 et le Zirconate-Titanate de Plomb $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})$ [1], cette dernière, notée PZT, est la plus utilisée pour différentes applications du fait de ses propriétés piézoélectriques remarquables et de son coût très faible.

I-2-LA DIELECTRICITE :

I-2-1- Définition :

Un matériau est diélectrique s'il ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. Autrement dit, c'est un milieu qui ne peut pas conduire le courant électrique. A ce titre, on l'appelle parfois isolant électrique.

Quelques milieux diélectriques utilisés et leurs utilisations :

Solides :

- le verre et de nombreux plastiques sont utilisés pour faire des isolateurs de lignes haute tension.
- Les céramiques, très utilisées pour les matériels des postes électriques.
- La bakélite, autrefois très utilisée pour l'appareillage électrique basse tension.
- Le téflon, utilisé dans certaines pièces des disjoncteurs à haute tension.

Gazeux :

- L'air.
- L'hexafluorure de soufre.
- L'azote.

Liquides :

- Le pyralène, autrefois utilisé dans les transformateurs, mais qui tend à disparaître à cause de ses risques.
- Huile minérale a remplacé le pyralène dans les transformateurs.
- L'eau pure. Si l'eau usuelle est conductrice, une eau parfaitement pure est un très bon isolant mais la difficulté de garder une eau très pure rend toute utilisation industrielle difficile.

I-2-2-Phénomènes physiques dans les milieux diélectriques :

Les électrons présents dans un milieu diélectrique ne peuvent pas, par définition, se déplacer sur de grandes distances. Ils peuvent par contre présenter des mouvements d'amplitude très petits à notre échelle, mais qui peuvent être à l'origine de nombreux phénomènes. Ces mouvements sont souvent des mouvements d'oscillation autour du noyau : le nuage électronique peut être déformé et ainsi créer un dipôle électrostatique. Il en est de même pour le déplacement global des atomes au sein du matériau (ils créent également des dipôles).

I-2-3- La polarisation 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 une création d'une polarisation liée à ce champ électrique [2].

L'application d'un champ électrique à un diélectrique engendre une polarisation proportionnelle au champ appliqué. Cette variation responsable de l'effet capacitif est parfaitement réversible avec le champ électrique. Figure (I.1)

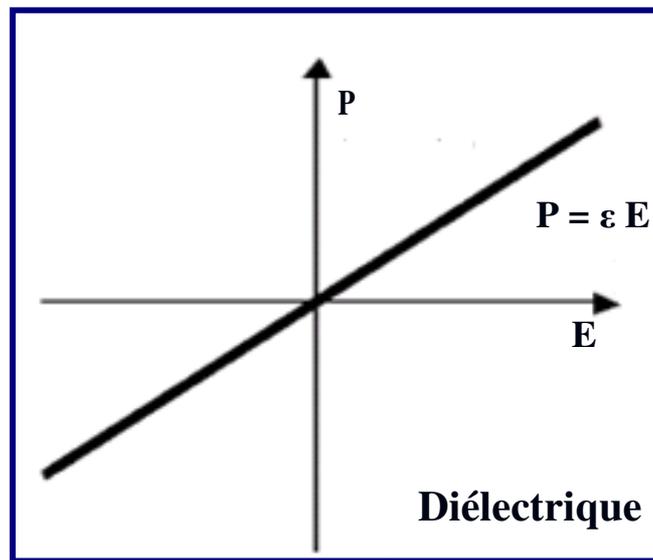


Figure I.1. Polarisation diélectrique

I-2-4- Grandeurs caractéristiques des milieux diélectriques :

➤ La rigidité diélectrique :

La rigidité diélectrique d'un milieu isolant représente la valeur maximale du champ électrique que le milieu peut supporter avant le déclenchement d'un arc électrique (donc d'un court-circuit). On utilise aussi l'expression champ disruptif. Pour un condensateur, quand cette valeur est dépassée, l'élément est détruit. La valeur maximale de la tension électrique appliquée aux bornes, est appelée tension de claquage du condensateur.

Si la tension électrique dépasse la rigidité diélectrique du matériau, on parle de claquage.

➤ La constante diélectrique :

Les propriétés diélectriques d'un matériau comportant des charges électriques déduisent des déplacements à courte distance de ces dernières sous l'effet d'un champ électrique, continu ou alternatif. Le déplacement des charges électriques a pour conséquence le stockage d'une quantité d'électricité (d'une énergie électrique), le matériau est alors caractérisé par sa capacité. La constante diélectrique est souvent déterminée expérimentalement en mesurant la capacité d'un circuit électrique avec et sans le solide [3]. Le rapport des deux capacités est la permittivité relative ou constante diélectrique du solide ϵ_r :

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

C : La capacité en Farads en présence du solide.

C₀ : La capacité en Farads en absence du solide.

➤ Pertes diélectriques :

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 *perles diélectriques*.

➤ La résistivité (ρ) et la conductibilité (γ) électriques :

Généralement, les céramiques possèdent une résistivité très élevée. Elle peut diminuer sous l'effet du dopage, de la température...

➡ La conductibilité électrique n'est que l'inverse de la résistivité.

I-3- PHENOMENE DE PIEZOELECTRICITE :

I-3-1- Historique :

Les phénomènes piézoélectriques et ferroélectriques ont été découverts depuis très longtemps. En effet, les Indiens de Ceylan avaient déjà observé le phénomène piézoélectrique sans le savoir avant que le minéralogiste français l'Abbé René Just Hauy parvint à observer le phénomène électrique résultant de l'action d'une pression mécanique sur certains matériaux cristallins (1817) [4]. La première démonstration expérimentale de l'existence d'un lien entre les phénomènes piézoélectriques et la structure cristallographique a été publiée en 1880 par Pierre et Jacques Curie. Ils n'ont pas prédit que les cristaux qui exhibaient l'effet piézoélectrique direct (*électricité en réponse à l'application d'un effort mécanique*) auraient aussi exhibé l'effet piézoélectrique inverse (*déformation en réponse à l'application d'un champ électrique*). Cette propriété fut déduite mathématiquement à partir des principes fondamentaux de la thermodynamique par Lippmann en 1881[5] et confirmée expérimentalement par les frères Curie au cours de la même année.

La première application de cette propriété, toujours due aux frères Curie, est encore utilisée aujourd'hui dans les réacteurs de dépôt de couche minces.

Les premières véritables utilisations de composants piézoélectriques n'eurent lieu qu'à partir de la première Guerre Mondiale (1916-1917). Paul Langevin, sur une idée de Chilowsky, mit au point un générateur d'ondes ultrasonores pour la détection sous marine basée sur l'emploi du quartz.

Les céramiques piézoélectriques de synthèse sont apparues dans les années 40 (seconde Guerre Mondiale) et ont permis un net élargissement des applications de l'effet piézoélectrique. C'est dans les années 1950-1960 que de nouvelles céramiques ont donné un deuxième souffle à la piézoélectricité, les oxydes ternaires de plomb (PZT) ont permis de réaliser un saut technologique qui n'a pas été renouvelé depuis [6].

Aujourd'hui grâce au progrès de la recherche et de la facilité de communication entre chercheurs, de nouveaux matériaux sous forme de monocristaux apparaissent pour leurs excellentes propriétés piézoélectriques et diélectriques.

I-3-2- Définition de la piézoélectricité :

L'origine du mot piézoélectricité dérive du grec « **Piézo** » qui signifie pression. La piézoélectricité correspond à la polarisation électrique induite par une déformation mécanique dans des cristaux appartenant à certaines classes cristallines. Cette polarisation induite est proportionnelle à la déformation appliquée et change de signe avec elle (figure I.2.a), ce phénomène, appelé effet piézoélectrique direct, est réversible. L'application d'un champ électrique externe induit une déformation mécanique du cristal : c'est l'effet piézoélectrique inverse (figure I.2.b) [7].

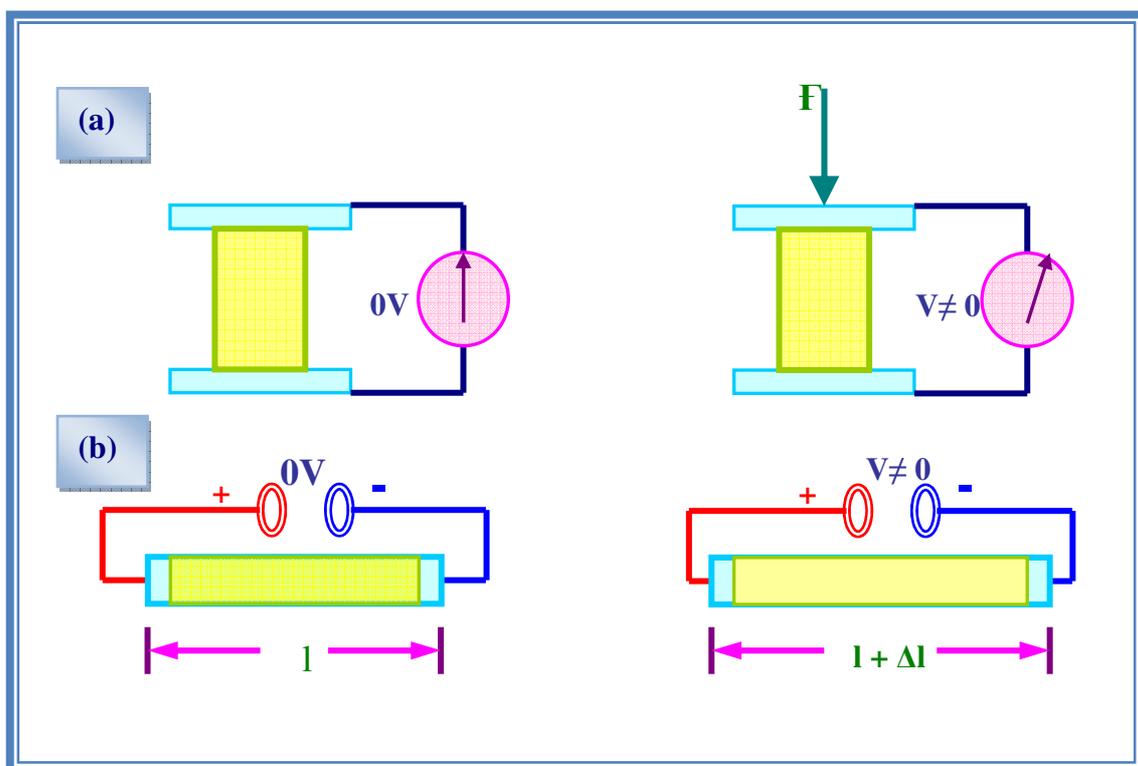


Figure I.2. Effet piézoélectrique direct (a) et effet piézoélectrique inverse (b)

I-3-3- Les différents matériaux piézoélectriques :

Nous allons considérer les quatre classes principales des matériaux piézoélectriques : les cristaux qui possèdent une piézoélectricité naturelle, les céramiques, les polymères et les composites qui doivent être polarisés.

Avant de les comparer, il est nécessaire de définir les deux principales grandeurs physiques qui vont caractériser ces différents matériaux :

- Z_A , l'impédance acoustique. Celle-ci doit être la plus proche possible de celle des tissus biologiques.
- K_t , le coefficient de couplage électro-acoustique. Ce paramètre, compris entre **0** et **1**, caractérise l'aptitude du matériau à convertir une énergie électrique en énergie mécanique ou inversement. Il doit être le plus élevé possible.

1- Les cristaux :

Le cristal piézoélectrique le plus connu est le Quartz mais ses propriétés sont peu attrayantes pour les applications de transducteurs médicaux : son impédance acoustique est relativement élevée et son coefficient de couplage très faible.

D'autres cristaux, tels que le niobate de lithium (LiNbO_3) ou le tantalate de lithium (LiTaO_3) affichent des valeurs de K_t plus élevées. Le coût élevé et la fragilité de ces cristaux expliquent leur rareté de leur présence dans les produits actuels. Ils sont cependant utilisés en laboratoire dans des dispositifs à très haute résolution pour des raisons essentiellement technologiques.

2- Les céramiques :

Les céramiques piézoélectriques sont incontestablement les matériaux les mieux adaptés à l'heure actuelle pour une utilisation échographique. Ils sont souvent utilisés tels quels mais entrent également dans la fabrication des composites que nous décrirons plus tard.

Citons entre autres, les titanates de baryum qui sont les ancêtres des céramiques actuelles, la famille des PZT (plomb, zirconate, titanate) qui est la plus utilisée; les titanates de plomb qui tendent de plus en plus à concurrencer les PZT et enfin les métaniobates de plomb utilisés en imagerie haute résolution.

Notons que les céramiques sont des polycristaux fabriquées par frittage d'un mélange d'oxydes et que leurs procédés de fabrication peut être modulé comme leur composition, afin d'ajuster leurs performances diélectriques, mécaniques et piézoélectriques.

3- Les polymères :

Certains polymères tels que le PVDF (Poly Vinyl DiFluoro) et des copolymères tel que le P(VDF- TrFE) peuvent acquérir des propriétés piézoélectriques. Ils se caractérisent par une faible impédance acoustique et sont donc supérieurs à ce point de vue. Cependant jusqu'à une période récente, leurs coefficients de couplage étaient bien plus faible que ceux des céramiques. L'amélioration des procédés de fabrication et plus particulièrement celle des copolymères a abouti à des valeurs du K_t de l'ordre de la moitié de celles obtenues avec des céramiques.

4- Les composites :

Ces matériaux, d'abord développés pour des applications sonar, ont fait leur apparition au début des années 80 et représentent l'avancée majeure dans le domaine des matériaux piézoélectriques, depuis l'apparition des PZT dans les années 60.

Leur origine provient du constat selon lequel aucun matériau existant n'avait à la fois une impédance acoustique assez faible pour bien transmettre son énergie aux tissus biologiques et une valeur de K_t élevée. En effet, les céramiques souffrent d'une impédance acoustique trop élevée et les polymères d'une valeur K_t trop faible. L'idée est donc née qu'il fallait utiliser à la fois une céramique à K_t élevée, associée à un matériau passif de faible impédance acoustique de sorte que le matériau résultant ait une impédance acoustique plus faible tout en gardant un K_t comparable à celui d'une céramique.

I-3-4-Dispositifs piézoélectriques et leurs applications :

Le tableau (I.1) énumère et explique quelques unes des applications les plus communes des céramiques piézoélectriques :

Militaire	Commerciale	Médicale
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Capteurs de profondeur ▪ Système de sécurité ▪ Hydrophones 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Soudeuse ultrasonique ▪ Perceuse ultrasonique ▪ Indicateur de niveau ▪ Détecteur de défaut ▪ Décapants ultrasoniques ▪ Capteurs sismiques ▪ Microphones ▪ Géophones ▪ Systèmes d'alarmes ▪ Résonateurs pour radio/RV 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Traitement ultrasonique de la cataracte ▪ Thérapie ultrasonique ▪ Capteurs ultrasoniques ▪ Pompe d'insuline ▪ Acquisition d'image ultrasonique ▪ Débitmètre ▪ Nébuliseur ▪ Détection du battement cardiaque de fœtus
Automobile		
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Capteurs d'objets ▪ Capteurs pour Airbag ▪ Control de vibrations ▪ Injecteurs 		
Ordinateur		
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Disque dur pour ordinateur ▪ Transformateur pour notebook 		

Tableau I.1. Domaines d'applications des céramiques piézoélectriques

I-3-5-Symétrie et piézoélectricité :

L'origine de l'effet piézoélectrique réside dans la structure et la symétrie cristallines des matériaux car tous les matériaux ne sont pas piézoélectriques, et seuls les cristaux non centro-symétriques (*les barycentres des charges positives et négatives doivent être différents dans la maille*) possèdent les caractéristiques piézoélectriques.

Sur les 32 classes cristallines, 21 présentent la propriété non centro-symétrique parmi lesquelles 20 sont piézoélectriques, 10 présentent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ extérieur : elles sont dites pyroélectriques et polaires en raison de la variation de la polarisation spontanée en fonction de la température. Dans cette dernière classe vient se ranger le groupe des cristaux ferroélectriques qui présentent la particularité d'avoir une polarisation macroscopique différente de la polarisation spontanée microscopique et qui peut être inversée par l'action d'un champ électrique (leur axe polaire est mobile sous l'action d'un champ électrique).

La décomposition des 32 classes cristallines suivant ces différentes dénominations est résumée sur la figure (I.3) [8, 9].

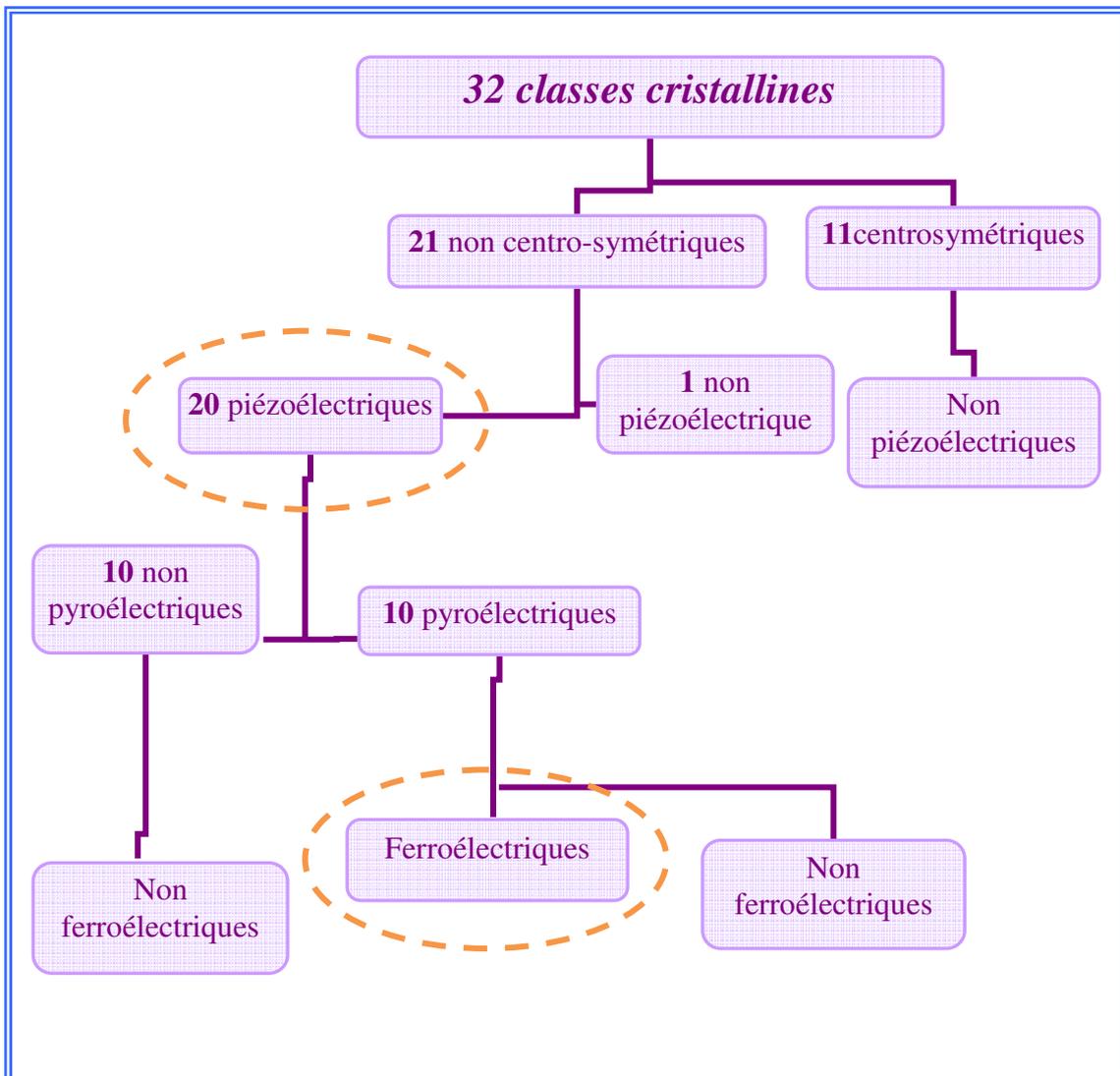


Figure I.3. Organigramme des classes cristallines

Il existe alors dans les matériaux piézoélectriques un axe privilégié d'apparition des charges électriques qui est appelé « *direction de polarisation* ».

Ceci est illustré dans la figure (I.4-a et b).

◆ Dans le premier cas (a) le cristal est centro-symétrique et l'application d'une contrainte, si elle engendre une déformation du matériau, n'induit pas de déplacement des barycentres positifs et négatifs, si bien qu'aucune polarisation n'apparaît.

◆ Dans le second cas (b), la déformation entraîne un déplacement des barycentres, et une polarisation électrique \mathbf{P} apparaît alors.

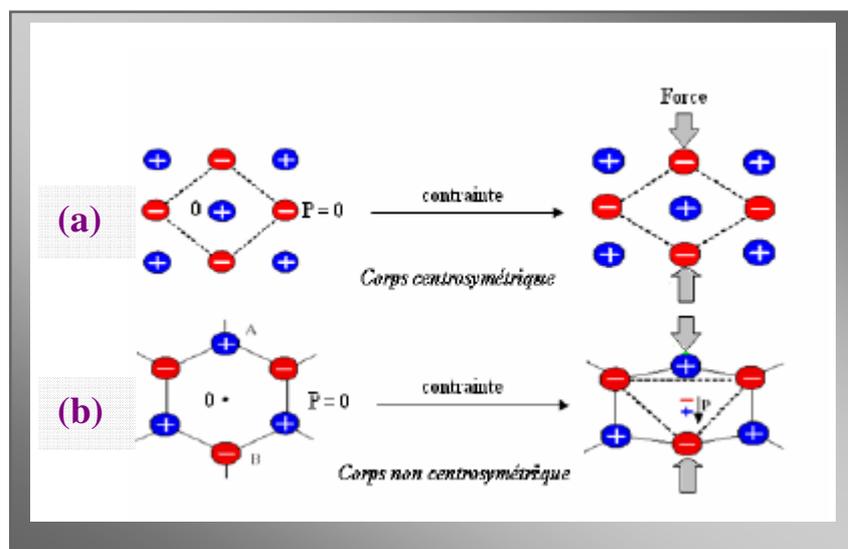


Figure I.4. Représentation schématique de l'effet piézoélectrique

I-3-6- Modes de vibrations :

Les céramiques piézoélectriques peuvent exhiber plusieurs modes de vibrations, qui dépendent de leur forme, de la direction de polarisation et de la direction du champ électrique. Le tableau (I.2) montre les modes de vibrations typiques relatifs à la géométrie des matériaux piézoélectriques [5] :

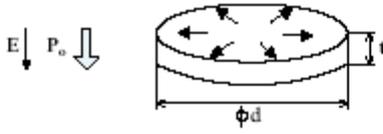
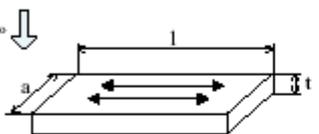
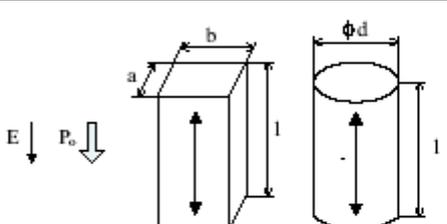
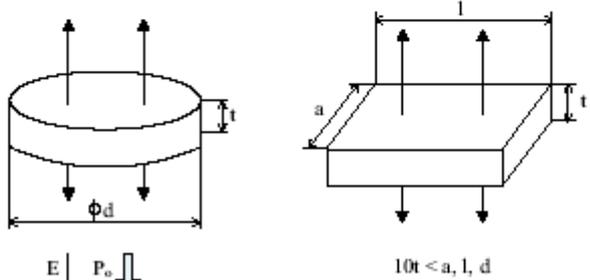
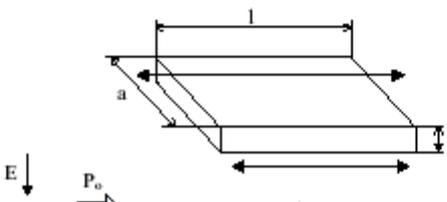
Mode de Vibration	Mode de Vibration associé à la forme
<p>Radial</p>	 <p>$d > 15t$</p> <p>P_0 : Direction de polarisation E : Direction du champ électrique</p>
<p>Transverse</p>	 <p>$l > 4a$ $a > 3t$</p>
<p>Longitudinal</p>	 <p>$l > 2.5a, 2.5b, 2.5d$</p>
<p>Epaisseur</p>	 <p>$10t < a, l, d$</p>
<p>Cisaillement</p>	 <p>$l > a > t$</p>

Tableau.I.2. Modes de vibrations typiques associés à la forme de la céramique piézoélectrique

I-3-7-Les coefficients piézoélectriques :

1- La constante piézoélectrique de charge d_{mn} :

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

Effet direct (à champ constant)

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

Effet inverse (à effort constant)

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

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

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)

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

Effet inverse (à effort constant)

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

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 [10]. Pour une céramique, on choisit l'axe 3 dans la direction du champ de polarisation, les axes 1 et 2, perpendiculaires à l'axe 3. Figure (I.5).

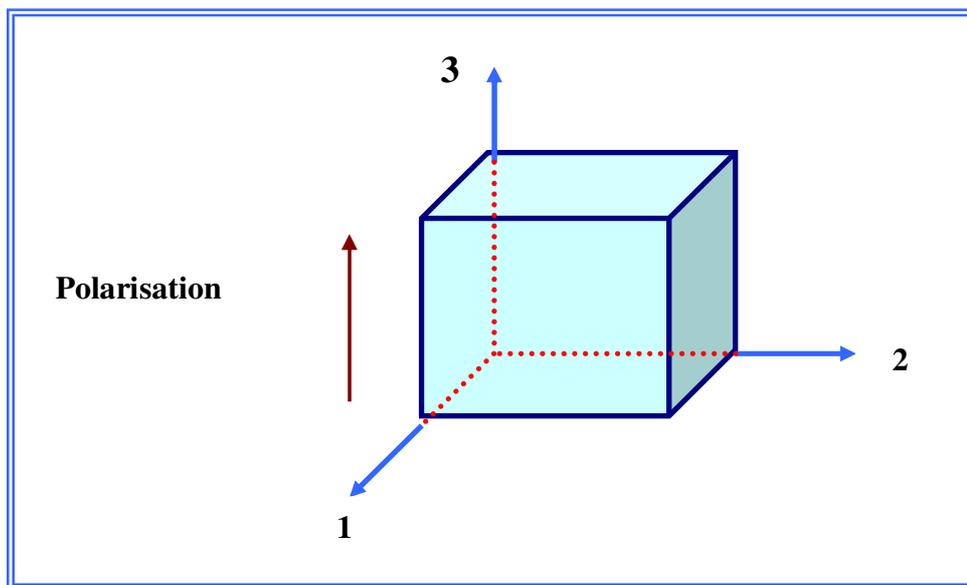


Figure. I. 5. Numérotation des directions

3- Coefficient de couplage électromécanique K_p :

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 .

K relie bien l'aptitude de la céramique à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique :

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

L'expression du coefficient de couplage dépend de la forme du matériau et de la distribution des lignes de champ permettant d'exciter et de détecter les vibrations. Un disque, un barreau ou un film mince n'auront pas forcément le même coefficient de couplage.

Dans notre cas le mode de vibration est radial et la céramique est sous forme d'un disque. Figure (I.6), alors les coefficients utiles sont : K_p , d_{31} , g_{31}

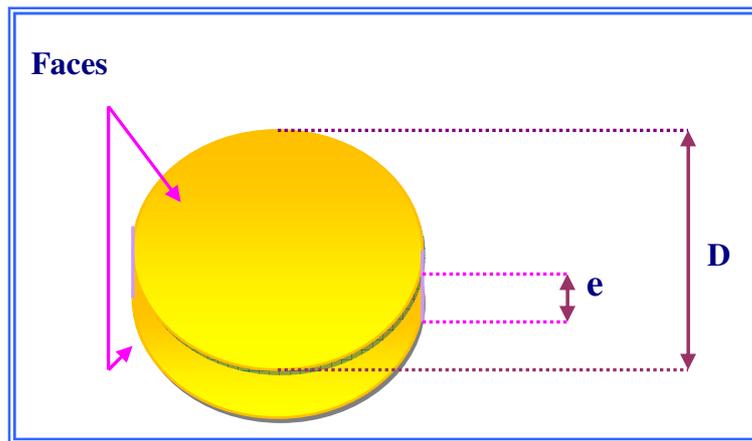


Figure I.6. Echantillon sous forme de disque

4- Coefficient de surtension mécanique Q_m :

Le coefficient de surtension mécanique appelé aussi coefficient de pertes mécaniques est le rapport de l'énergie électrique qui convertie en énergie mécanique sur l'énergie dissipée en chaleur. Q_m permet donc à quantifier les pertes mécaniques et il est proportionnel au rapport entre la fréquence de résonance et la largeur de la bande. Il est défini par :

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

Les matériaux piézoélectriques avec un coefficient de pertes mécaniques Q_m aux valeurs élevées sont caractérisés par des pics de résonance étroits. Tandis que ceux avec des facteurs Q_m bas ont des largeurs de bande plus grande.

I-4- L'ELASTICITE :

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

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

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

I-5- LA FERROELECTRICITE :

I-5-1- Historique :

La ferroélectricité a longtemps été connue uniquement dans le sel de Seignette, un sel de composition chimique et de structure cristallographique complexe. Cette complexité a freiné les chercheurs et laissé penser que la ferroélectricité était une propriété tout à fait exotique nécessitant des conditions bien particulières.

Au début des années 1950, un saut majeur dans l'étude des ferroélectriques a permis de découvrir des oxydes ferroélectriques de structure pérovskite : BaTiO_3 , PbTiO_3 , etc. ces matériaux plus simples ont permis le développement de la théorie de la ferroélectricité.

I-5-2- Définition :

On appelle ferroélectricité la propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique à l'état spontané, polarisation qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur [11].

I-5-3- Les matériaux ferroélectriques :

Les matériaux ferroélectriques ont la particularité de présenter des dépendances très fortes de leurs propriétés électriques, mécaniques et optiques avec un champ électrique. Ils offrent des permittivités diélectriques relatives très élevées, et sont de ce fait très employés dans les condensateurs.

Leurs propriétés sont aussi étroitement dépendantes de la température et de la ferroélectricité.

Nous allons aborder un peu plus en détail certaines notions caractéristiques des matériaux ferroélectriques :

1-Domains ferroélectriques dans les perovskites :

Les céramiques polycristallines ferroélectriques sont formées de grains et de joints de grains.

Figure (I.7).

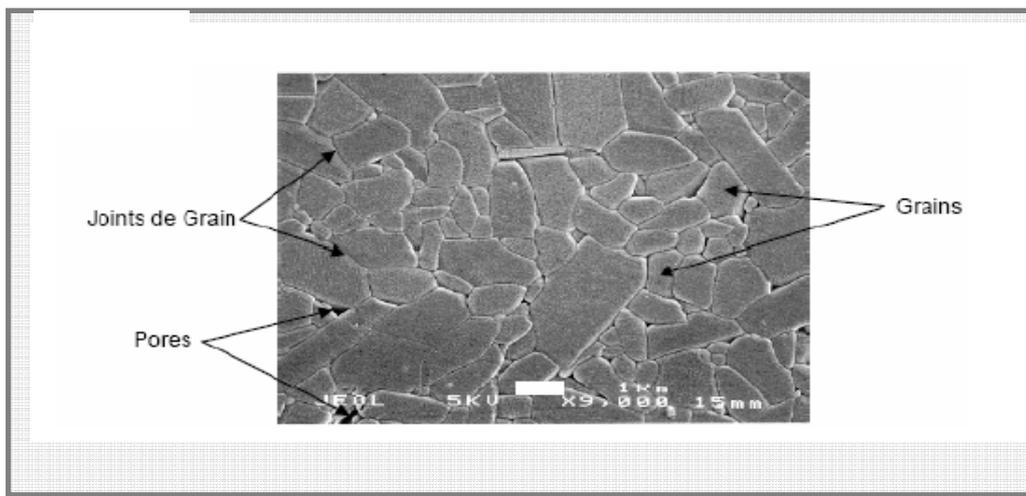


Figure I.7. Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores

Les matériaux ferroélectriques sont structurés en « domaines » de polarisation spontanée uniforme. D'un domaine à l'autre la direction de la polarisation spontanée est différente, la frontière en deux domaines étant appelée « mur de domaine ».

La polarisation résultante du cristal représente la somme géométrique des vecteurs de polarisations des différents domaines (Figure. I.8) [12].

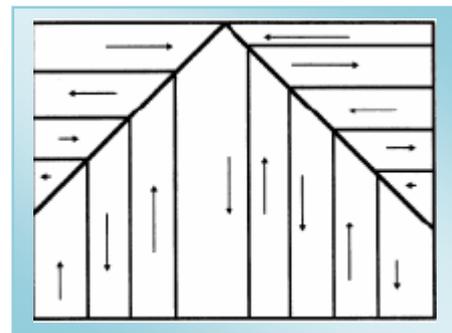


Figure I.8. Représentation schématique des domaines ferroélectriques

Les directions que peut prendre la polarisation spontanée sont déterminées par la symétrie cristalline du matériau qui dépend du champ électrique, de la contrainte mécanique et de la température. [13-14].

Dans les matériaux de structure pérovskite, les domaines ferroélectriques se forment pour minimiser l'énergie élastique associée aux contraintes mécaniques subies par le matériau lors de la transition de phase et forment entre eux des angles qui diffèrent selon la phase en présence :

- ◆ 90° et 180° dans la phase quadratique ;
- ◆ 71° et 109° dans la phase rhomboédrique.

Les domaines à 180° basculent complètement car le réseau ne subit pas de déformation structurale [15]. En revanche, les domaines à $71^\circ, 109^\circ$ et 90° figure(I.9) induisent des déformations importantes du réseau cristallin [16, 17] qui se traduisent par une réorientation partielle de ces domaines. D'après Hardtl, Gerthsen et Schmidt [18], Le mouvement des murs de domaines à 90° constitue le mécanisme primordial de pertes diélectriques et mécaniques dans les céramiques [19].

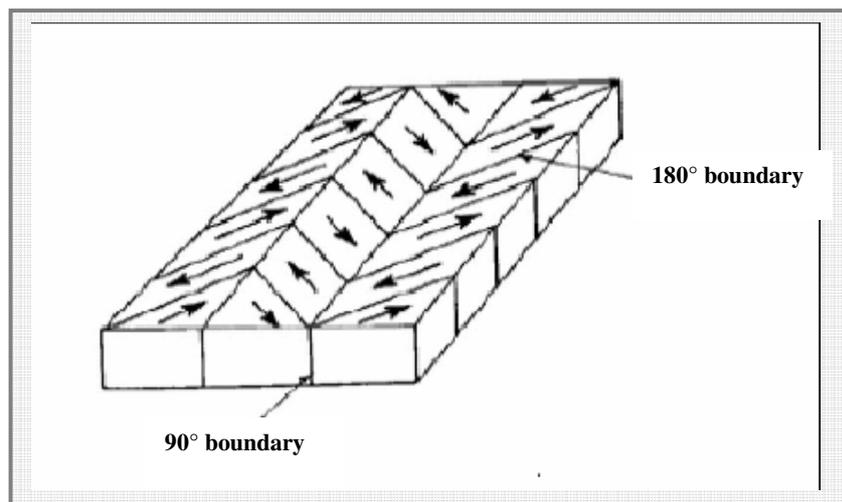


Figure I.9. Illustration schématique des murs de domaines de 180° et de 90° [20]

2-Polarisation d'un matériau ferroélectrique:

De manière générale, un cristal possédant une polarisation spontanée est composé d'ions positifs et négatifs. Dans un certain intervalle de températures, les ions sont à leur position d'équilibre, c'est-à-dire celle pour laquelle l'énergie libre du cristal est minimale, et le centre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives.

Les polarisations spontanées des différents domaines sont orientées au hasard après frittage et le matériau n'a macroscopiquement aucun moment dipolaire électrique.

Pour que le matériau possède un moment dipolaire rémanent, il faut orienter ces domaines dans une direction donnée.

On doit donc soumettre le matériau ferroélectrique à un champ électrique intense, les dipôles de chaque domaine vont se réorienter plus ou moins facilement selon leur angle initial.

Finalement, lorsque le champ électrique est supprimé, les dipôles conservent leur position dans chaque domaine cristallin. Le cristal est alors polarisé. Cette classe de cristaux est dite ferroélectrique. Cette séquence de polarisation est schématisée par la figure (I.10).

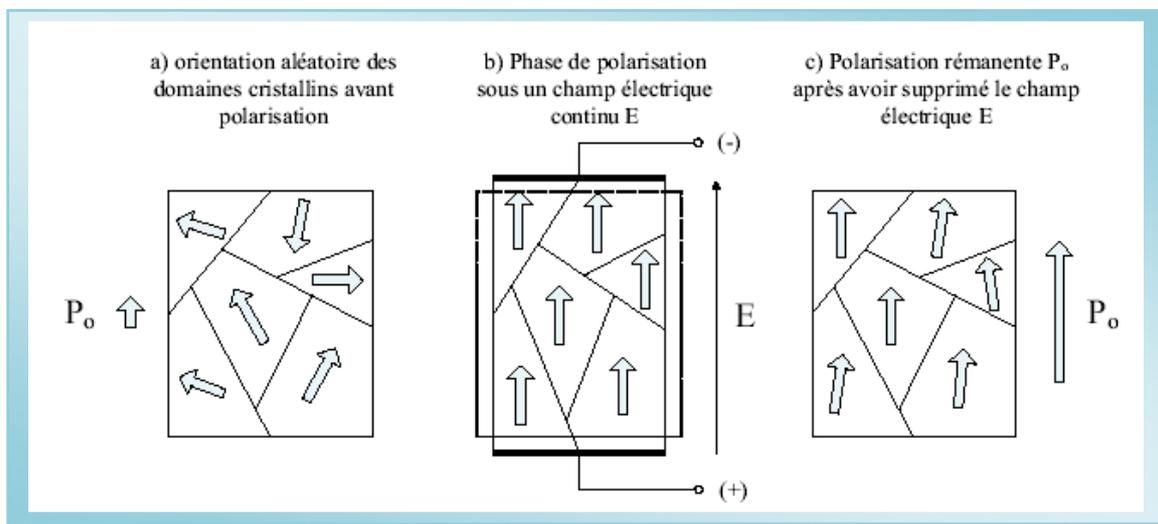


Figure. I.10. Dipôles électriques dans une céramique piézoélectrique : a) avant polarisation b) durant la phase de polarisation c) après polarisation

Le champ électrique définit la direction et le sens de la polarisation. Ces deux valeurs sont conservées tant que :

- la température reste inférieure à la température de Curie, de 150 à 450°C selon les compositions de la céramique ;
- le champ électrique est inférieur au champ de dépolarisation à température ambiante ;
- les contraintes mécaniques sont au-dessous d'une certaine limite, qui varie beaucoup d'un matériau à un autre.

L'évolution de la polarisation sous l'effet du champ électrique se traduit par un cycle d'Hystérésis

I-5-4- Cycle d'hystérésis :

Le matériau polarisé sous champ électrique possède un moment dipolaire rémanent qui se traduit par une polarisation rémanente à champ nul. L'évolution de la polarisation en fonction du champ apparaît sous la forme d'un cycle d'hystérésis (Figure I.11). Le champ coercitif noté E_c est le champ électrique nécessaire pour réorienter les dipôles du matériau ferroélectrique. La polarisation rémanente P_r correspond à la valeur de polarisation à champ nul. Sous des valeurs de champ très élevées, la polarisation sature $\pm P_s$ (polarisation de saturation).

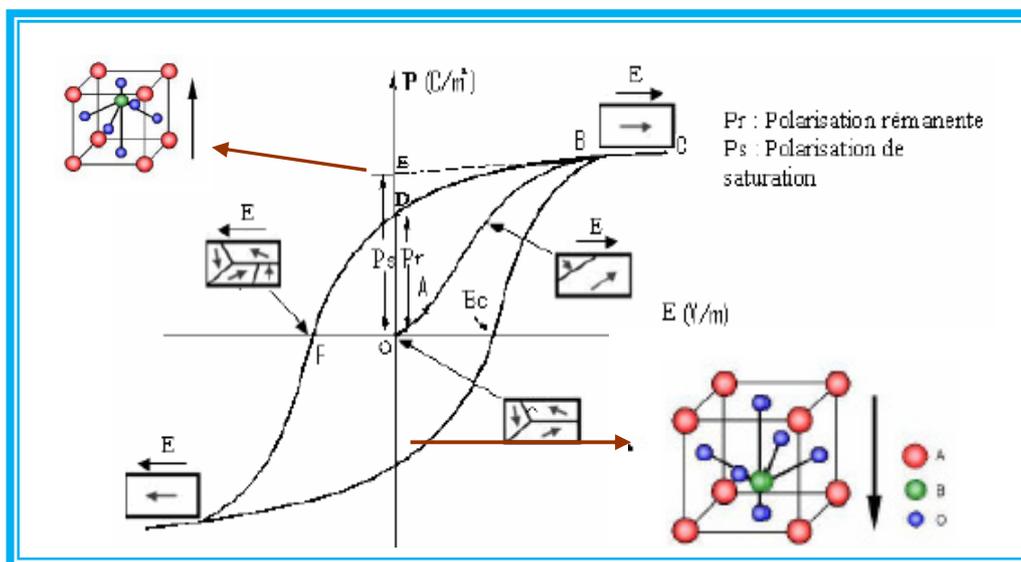


Figure I.11. Cycle d'hystérésis d'un matériau

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. Quand le matériau ferroélectrique est chauffé, il existe une température nommée point de Curie qui a pour conséquence de supprimer la polarisation rémanente.

Donc on peut conclure que le cycle est caractérisé par la polarisation de saturation (égale à la polarisation spontanée dans le cas idéal), la polarisation rémanente P_r (polarisation à champ nul) et le champ coercitif E_c (champ électrique appliqué nécessaire à l'annulation de la polarisation).

I-5-5- La température de Curie et la transition de phase paraélectrique-ferroélectrique :

1-La température de Curie :

Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par l'existence d'une température de transition. Cette température, appelée température de Curie T_C , sépare l'état ferroélectrique ($T < T_C$) de l'état paraélectrique ($T > T_C$). La transition entre les deux états s'accompagne d'un changement de structure cristalline. Il est bien établi que la structure cristalline de l'état ferroélectrique se déduit de celle de l'état paraélectrique par de faibles distorsions de telle manière que la symétrie de la phase ferroélectrique soit toujours un sous groupe de celle de la phase paraélectrique (appelé phase prototype).

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

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{(T - T_0)}$$

Où

ε : est la permittivité diélectrique du matériau ;

ε_0 : la permittivité diélectrique du vide,

C : est la constante de Curie ;

T_0 : est la température de Curie – Weiss.

La température de Curie – Weiss est souvent différente du point de Curie T_C (température pour laquelle ε est maximale).

Dans le cas des matériaux ferroélectriques on peut distinguer deux types de transitions de phase :

☞ transitions de phase du premier ordre ou discontinues : les variations thermiques de la permittivité et de la polarisation sont discontinues. La température de Curie-Weiss T_0 est inférieure à la température de Curie T_C .

☞ transitions de phase du deuxième ordre ou continues : elles sont caractérisées par des variations thermiques continues de la permittivité et de la polarisation. La température de Curie-Weiss T_0 est égale à la température de Curie T_C [21].

2-Transition de phase :

En diminuant la température, les matériaux ferroélectriques subissent une transition de phase qui se traduit par le passage d'une phase non ferroélectrique à une phase ferroélectrique. Figure (I.12).

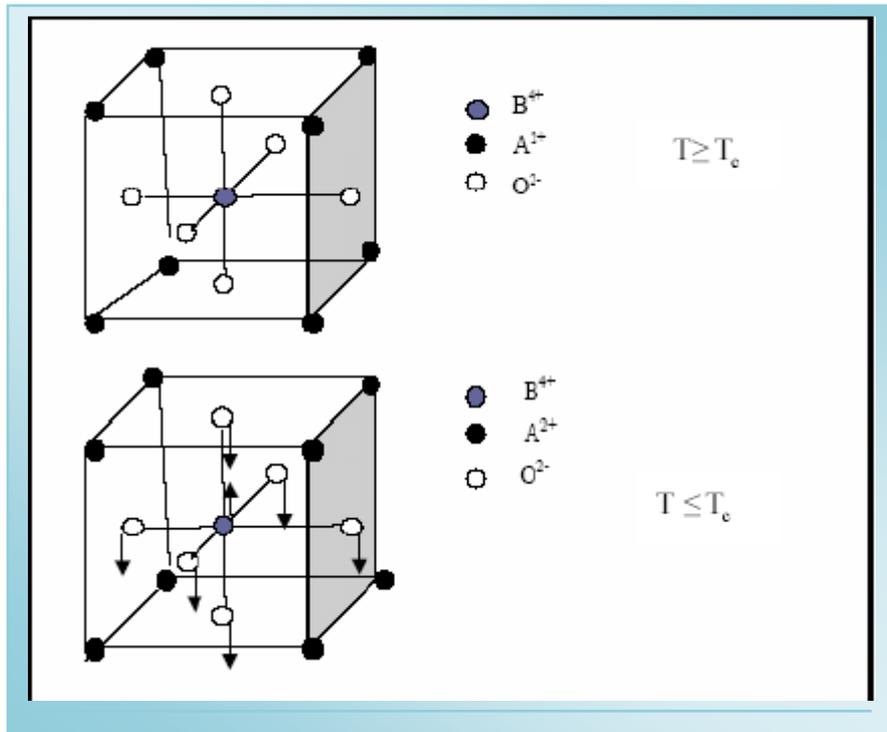


Figure I.12. Transition de phase dans BaTiO₃ de structure pérovskite A= Ba, B=Ti.

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

I-5-6 Vieillissement dans les matériaux ferroélectriques :

Les propriétés des matériaux ferroélectriques, soumis à des sollicitations mécaniques, électriques ou thermiques répétées, peuvent être modifiées (diminuées) sensiblement avec le temps. Ce phénomène est appelé vieillissement. Le vieillissement est expliqué dans le cas des céramiques de type PZT par l'effet des lacunes d'oxygène sur lesquelles les murs de domaines viennent se bloquer. Dans le cas des cristaux, il est tout à fait possible d'envisager le même phénomène même s'il n'a pas encore été possible de déterminer s'ils étaient lacunaires ou non. D'un autre côté, il est aussi envisageable d'avoir un relâchement des domaines avec le temps qui aurait le même effet [22].

I-6- LA PYROELECTRICITE :

- **Définition**

Il existe des cristaux pour lesquels la polarisation spontanée est impossible de la changer sensiblement par application d'un champ électrique. Cette polarisation spontanée varie avec la température, dans ce cas une brusque variation de la température fait apparaître une polarisation transitoire car les charges de compensation ne sont pas très mobiles. C'est le phénomène de pyroélectricité.

I-7- LES CERAMIQUES PIEZOELECTRIQUES DE STRUCTURE

PEROVSKITE :

I-7-1- Introduction :

Les pérovskites forment une des principales familles d'oxydes cristallins. Leur nom provient du minéral CaTiO_3 qui présente une structure cristalline analogue. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste Russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski[23].

I-7-2- Description de la phase pérovskite :

◆ Structure cristalline :

La maille typique d'une pérovskite a une symétrie cubique, mais un nombre important d'exceptions est connu. Ces exceptions présentent des structures voisines plus ou moins distordues. La composition chimique d'un oxyde de structure pérovskite est le plus souvent constituée d'un cation alcalino-terreux (A) et un cation de transition tétravalent (B). Cette description ($\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$) correspond à la composition de référence CaTiO_3 dont la structure est orthorhombique.

Cependant, des compositions $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ et $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$ sont également connues depuis longtemps [Wels 1962, Ward 1966].

Le zircono-titane de plomb (PZT) possède une structure cristalline semblable à celle de la pérovskite (CaTiO_3).

La maille élémentaire d'une pérovskite idéale ABO_3 est cubique, avec un paramètre $a_p \approx 3,9 \text{ \AA}$. Les cations alcalino-terreux de grands rayons A sont situés aux sommets du cube (coordination 12), les cations de transition de rayons plus faibles B au centre (coordination octaédrique) et les anions oxygène au centre de chaque face. Figure (1.13).

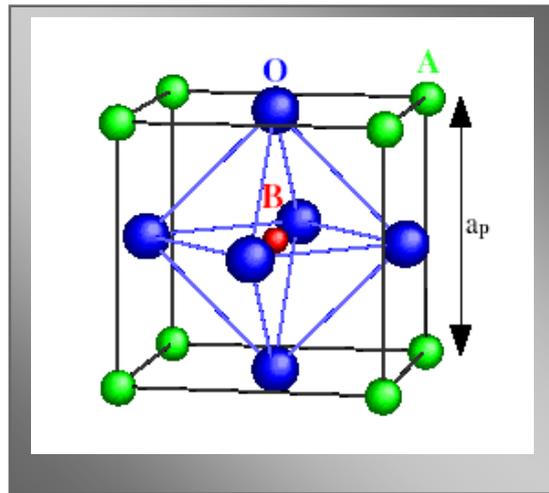


Figure. I.13. Maille élémentaire idéale de la pérovskite simple cubique ABO_3

◆ Le réseau pérovskite :

Le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitielles. En revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B. Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskite distordue, en fonction de la taille des cations occupant les sites A et B.

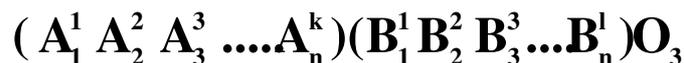
I-7-3- Critères de stabilité d'une pérovskite :

Pour former un oxyde de structure pérovskite, un couple (A^{m+} , B^{n+}) donné doit satisfaire à un certain nombre de spécifications.

1- Conditions d'électroneutralité :

La somme des nombres d'oxydation m et n des cations doit être égale à (+6) pour que la charge du composé soit globalement nulle.

Soit le composé suivant :



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

$$\sum_{i=1}^k X_{A_i} n_{A_i} + \sum_{j=1}^l X_{B_j} n_{B_j} = 6$$

Avec:

X_{A_i} : La fraction molaire du cation A_i

X_{B_j} : La fraction molaire du cation B_j

n_{A_i} : Nombre de valence du cation A_i

n_{B_j} : Nombre de valence du cation B_j

2- Condition Stœchiométrique :

$$\sum_{i=1}^k X_{A_i} = 1; 0 \leq X_{A_i} \leq 1$$

$$\sum_{j=1}^l X_{B_j} = 1; 0 \leq X_{B_j} \leq 1$$

3- Condition Géométrique :

La taille des cations A et B joue un rôle essentiel pour qu'une maille pérovskite soit stable et pour l'existence des distorsions. Une analyse géométrique simple permet de prédire les phénomènes évoqués ci-dessus. Considérons la maille pérovskite idéale (cubique) présentée sur la figure (I.14)

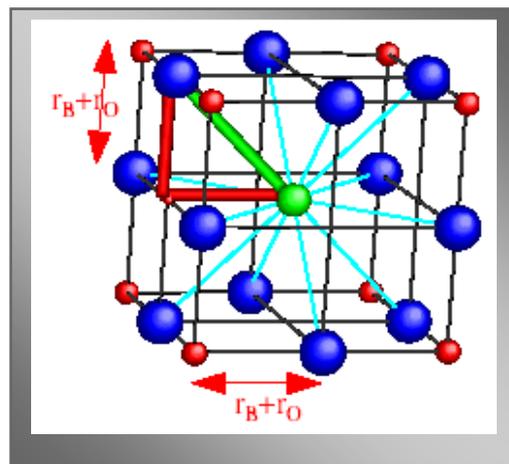


Figure.I.14. Maille géométrique cubique de la pérovskite ABO_3 (Translation de la maille).

Le cation A se trouve au centre de la maille, en coordonnée 1/2 et les cations B sur les sommets. Pour le triangle rectangle isocèle (marqué sur la figure avec des lignes épaisses) la longueur du côté est $R_B + R_O$ et celle de l'hypoténuse $R_A + R_O$ (R- rayon de chaque ion).

On peut alors écrire:

$$2(R_B + R_O)^2 = (R_A + R_O)^2$$

Goldschmit (1926) a défini ainsi le facteur de tolérance t (facteurs de Goldschmit), comme:

$$t = \frac{(\bar{R}_{A_i} + R_O)}{\sqrt{2} (\bar{R}_{B_j} + R_O)}$$

Avec:

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

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

Chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport à sa valeur idéale. En fonction de la valeur du facteur de tolérance on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau suivant :

t < 0,75 ilménite	0,75 < t < 1,06 pérovskite			t > 1,06 hexagonal
	0,75 < t < 0,96 <i>distorsion orthorhombique</i>	0,96 < t < 0,99 <i>distorsion rhomboédrique</i>	0,99 < t < 1,06 <i>cubique</i>	

Tableau.1.3. Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance (facteurs de Goldschmit)

I-7-4- Solution solide de type PZT :

Bien que le matériau ferroélectrique de structure pérovskite le plus connu soit le titane de baryum (BaTiO_3), les zircono titane de plomb apparus en 1954 [24], représentent actuellement la plus grande source de matériaux ferroélectriques de structure pérovskite grâce notamment du fait qu'elles offrent une large variété de compositions chimiques qui conduit à une gamme importante de propriétés.

Dans les solutions solides PZT à base de PbTiO_3 et PbZrO_3 , le titane de plomb PbTiO_3 est un composé ferroélectrique alors que le zirconate de plomb PbZrO_3 est un matériau anti-ferroélectrique. Les solutions solides PZT ont pour formulation générale $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ [21] le nombre x est équivalent à $[\text{Zr}]/([\text{Zr}]+[\text{Ti}])$.

1-Structure cristalline du PZT :

Dans la structure cristalline du PZT, Pb est un cation de grand rayon, bivalent et de coordinence 12, et Zr ou Ti est un cation de rayon plus faible, tétravalent et de coordinence 6. L'ensemble des cations anions d'oxygène se trouve dans un arrangement cubique où Pb occupe les sommets, Zr ou Ti occupe le milieu du cube et l'oxygène le centre des six faces. La figure (I.15) est une représentation de la structure cristalline du PZT où Pb est à l'origine. Dans ce système, l'ion (Zr ou Ti) se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygène BO_6 . Ces derniers sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel d'octaèdre BO_6 . Figure (1.16) [25].

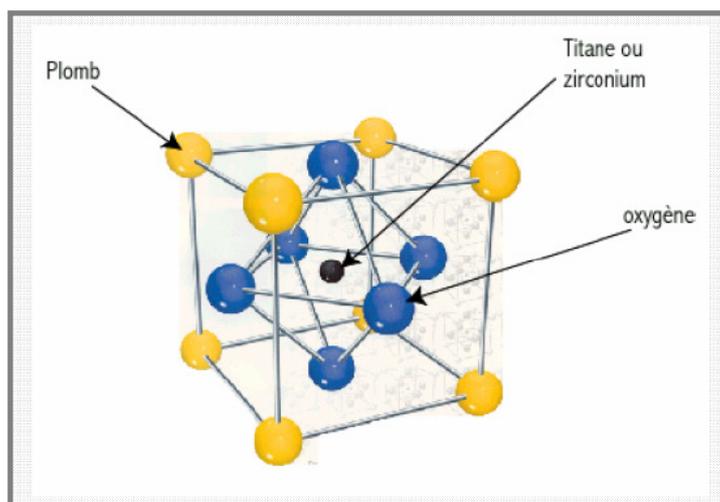


Figure.1.15. Maille cubique de PZT

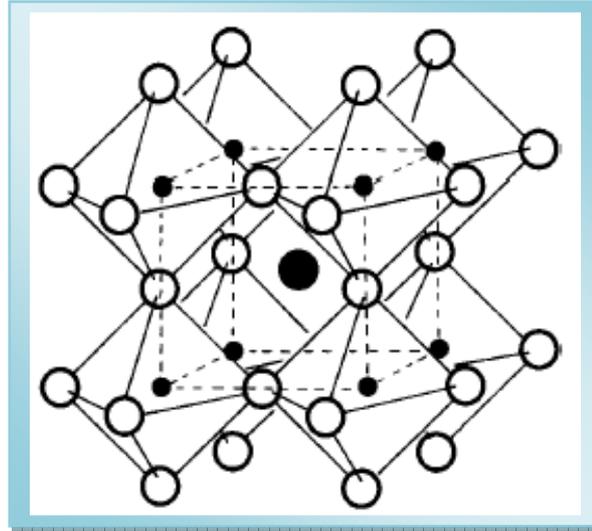


Figure.I.16. Représentation du réseau Tridimensionnel des octaèdres.

2- Diagramme de phase du système binaire $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$:

La structure pérovskite cubique ne se rencontre qu'au dessus de la température de Curie T_c . En dessous de T_c , on observe des distorsions de la maille cubique suivant l'axe x (système quadratique) et les axes x, y et z (système rhomboédrique), les distorsions sont schématisées sur la figure (I.17) :

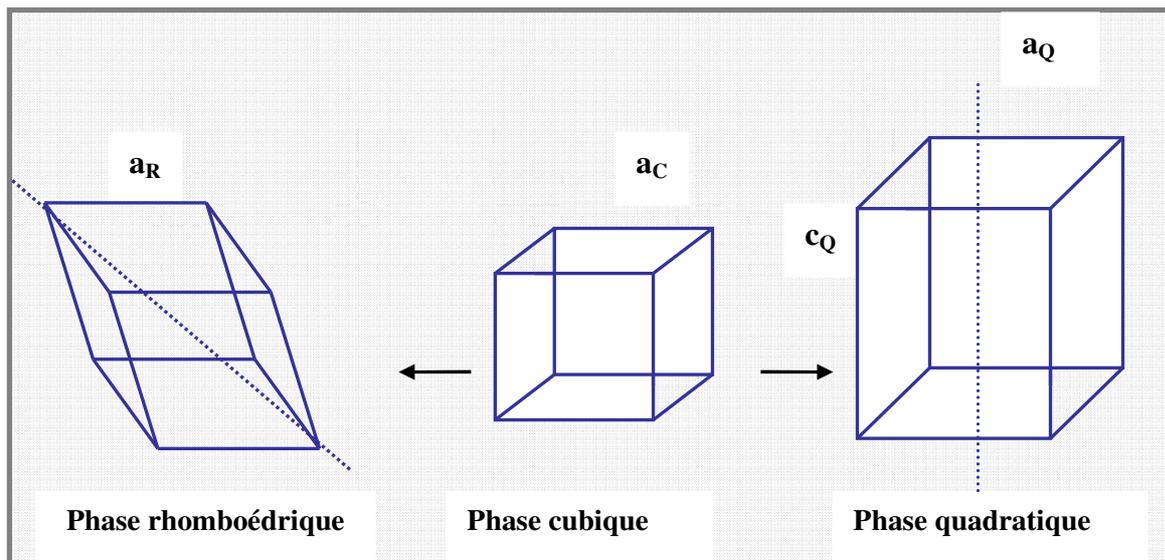


Figure.I.17. Distorsions de la structure pérovskite

La figure (I.18) montre le diagramme de phase du mélange $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ en fonction du pourcentage de PbTiO_3 et de la température. La maille pérovskite peut être sous trois formes suivant la température et le rapport Zr/Ti.

La phase haute température est de symétrie cubique quelque soit la composition. La ligne T_c représente la frontière entre la phase paraélectrique cubique et la phase ferroélectrique.

Dans le domaine ferroélectrique la coexistence des deux phases quadratique et rhomboédrique donne lieu à un mélange binaire ferroélectrique. Ces deux phases sont séparées par une frontière dite « *frontière de phase morphotropique* » (FMP).

La largeur de la zone morphotropique n'est pas bien établie et plusieurs auteurs proposent différents diagrammes. Barbulescu [26.27] propose un diagramme de phase avec une estimation de la largeur de la FMP basée sur des considérations cristallographiques et thermodynamiques corrélées avec des résultats expérimentaux.

Mishra [28.29] pour sa part, propose un diagramme où la FMP correspond à un mélange biphasique quadratique/ rhomboédrique avec un taux de zirconium compris entre 49 et 55%. Figure (I.19).

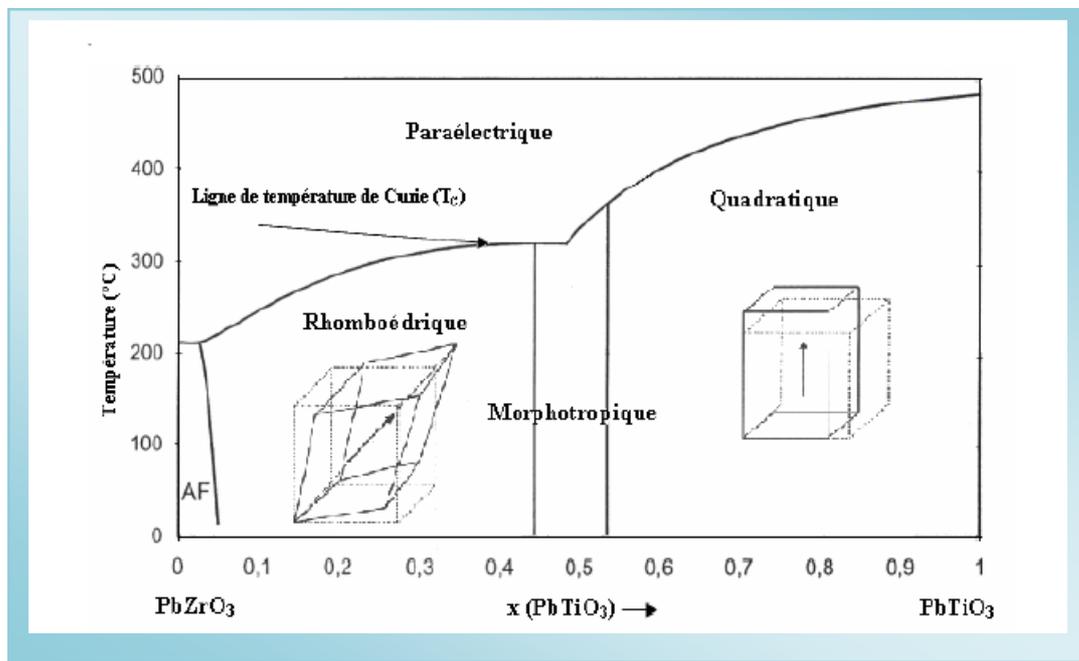


Figure.I.18. Diagramme de phase des solutions solides de type PZT

Kakegawi et al. [30] rapportent que la largeur de la zone morphotropique dépend fortement du procédé de fabrication des céramiques PZT.

D'autres auteurs considèrent qu'il est également possible de modifier la largeur de la FMP par l'introduction d'impuretés dans le réseau cristallin [31].

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.

➤ **Domaines ferroélectriques dans les PZT :**

En dessous de la température de Curie, la distorsion de la structure pérovskite est accompagnée d'un déplacement relatif des ions (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) figure (I.19), engendrant ainsi, la majeure partie de la polarisation spontanée à l'échelle de la maille. La direction de la polarisation spontanée dépend à la fois de la symétrie de la phase paraélectrique et celle de la phase ferroélectrique. Donc la polarisation spontanée est limitée en général à des volumes restreints du cristal appelés « *domaines ferroélectriques* ».

3-La polarisation dans le système cristallin d'un PZT :

La majorité des applications des PZT à l'échelle industrielle se fait avec des compositions chimiques autour de la FMP, car les compositions de la FMP présentent une polarisation rémanente importante du fait de la coexistence simultanée des phases rhomboédrique et quadratique.

Avant polarisation, les cristallites PZT ont des cellules élémentaires cubiques symétriques. A des températures en dessous de la température de Curie, la structure du réseau se déforme et devient asymétrique. Les cellules unitaires présentent une polarisation spontanée.

La polarisation rémanente maximale ($P_{r \max}$) pouvant être obtenue après la polarisation du matériau dépend du nombre de directions possibles de polarisation spontanée (P_s).

D'après Belrincourt [32], pour chaque phase cristalline il existe plusieurs orientations possibles pour la polarisation spontanée. Figure (I.19) :

- Dans la phase quadratique : 6 directions de polarisation possible ;
- Dans le système rhomboédrique : 8 directions de polarisation possible ;

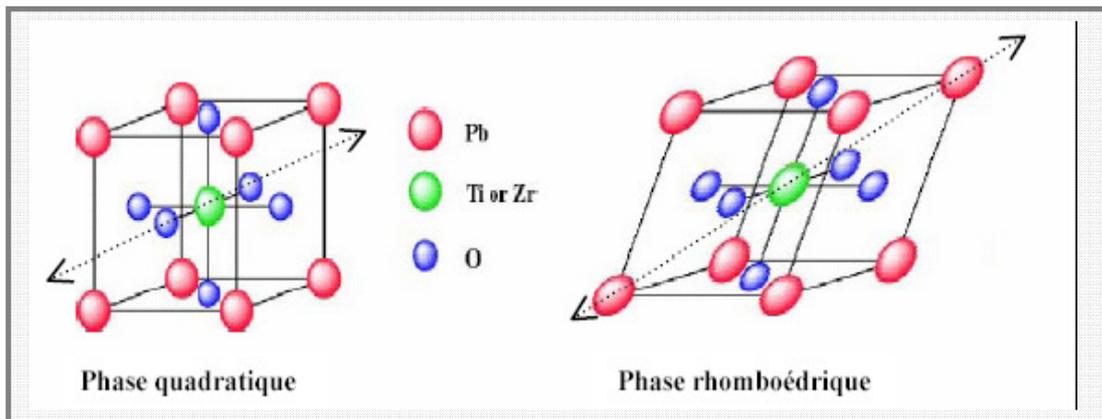


Figure. I.19. Dispositions des axes de polarisation spontanée pour une maille quadratique et rhomboédrique

Donc les compositions incluses dans la FMP possèdent 14 directions de polarisation spontanée. En fait, les coefficients piézoélectriques, la permittivité diélectrique, le coefficient du couplage électromécanique et la polarisation rémanente passent par un maximum [33 ,34] dans la zone FMP mais pas forcément pour le même rapport Zr^{+4}/Ti^{+4} [35].

Cette forte activité diélectrique et piézoélectrique explique le grand intérêt technologique que les matériaux PZT proches de la FMP ont suscité dans de larges domaines d'applications.

4-Matières premières des céramiques piézoélectriques de type PZT:

Les matières premières peuvent varier considérablement en ce qui concerne : la composition chimique, la composition minéralogique, la pureté, les propriétés physiques et chimiques, la taille des particules et le prix.

➤ Le dioxyde de Titane TiO_2 :

C'est une poudre blanche à froid et jaune à chaud. Il présente un point de fusion à $2000^{\circ}C$ et un point d'ébullition à $3000^{\circ}C$. Le rutile TiO_2 est de structure quadratique et de paramètres $a=4.59 \text{ \AA}$ et $c=2.96 \text{ \AA}$ [36].

➤ **L'oxyde de Zirconium ZrO_2 :**

C'est une poudre blanche, amorphe qui présente un point de fusion à $2677^\circ C$ et un point d'ébullition à $3500^\circ C$. Il existe sous différentes variétés cristallines, selon la température: $T > 1100^\circ C$, c'est un matériau sous forme quadratique, en dessous de cette température il se transforme vers une phase monoclinique.

➤ **Oxyde de plomb PbO :**

L'oxyde de plomb est un solide jaune avec une structure orthorhombique ($a = 5.489 \text{ \AA}$, $b = 4.755 \text{ \AA}$, $c = 5.891 \text{ \AA}$).

➤ **Trioxyle d'Antimoine Sb_2O_3 :**

C'est une poudre blanche qui se transforme en Sb_2O_5 en présence d'atmosphère d'oxygène. Sa température de fusion est d'environ $656^\circ C$. son utilisation principale est comme retardateur de flamme

➤ **Dioxyde de Magnésium MnO_2 :**

C'est le composé le plus courant dans la nature sous forme de minerais appelée « Pyrolusite » de structure quadratique et de densité 5.026, sa couleur est noire.

➤ **Trioxyle de Néodyme Nd_2O_3 :**

Oxyde d'un élément des terres rares, son point de fusion $2272^\circ C$, il est utilisé en céramique, télévision couleur de tube, la coloration du verre...

➤ **Carbonate de Baryum $BaCO_3$:**

$BaCO_3$ est une sorte de cristal blanc orthorhombique, il est présent dans la nature sous la forme de minérale de la whitérite, il est synthétisé à partir de la baryte (sulfate naturel de baryum) par le procédé de réduction par le dioxyde de carbone

5- Dopage des PZT et amélioration de leurs propriétés :

Au delà du choix de la composition, les performances des céramiques ferroélectriques peuvent être optimisées par l'ajout d'un dopant. Dans le cas des céramiques de zircono-titane de plomb, les compositions pures ne sont jamais utilisées en pratique. L'ion dopant est un cation étranger qui va se substituer au Pb^{+2} en site-A de la structure pérovskite (ABO_3) ou au couple (Zr^{+4}/Ti^{+4}) en site-B et parfois par des anions en remplacement de l'oxygène.

Pour la réalisation du dopage l'ion dopant doit respecter les conditions d'iso-encombrement (rayon ionique proche de celui de l'ion auquel il se substitue) et d'iso-valence.

Les dopants sont généralement classés en trois catégories selon leurs valences et celle de l'ion substitué :

◆ *Dopants de valence égale à celle de l'ion substitué (dopants isovalents) :*

Il est à noter que ces dopants augmentent le caractère ionique de la maille. Donc ils ont pour effet en général de diminuer le point de Curie et d'augmenter la permittivité diélectrique du PZT à température ambiante.

◆ *Dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué (dopants accepteurs) :*

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

Les dopants accepteurs entraînent un vieillissement des propriétés du PZT et donc la présence d'un champ interne.

Cependant, l'électroneutralité des PZT est assurée par l'apparition de lacunes d'oxygène qui rendent le matériau non stoechiométrique.

Ils provoquent également une augmentation :

- ↻ du facteur de qualité mécanique ;
- ↻ du champ coercitif ;
- ↻ de la conductivité.

et une diminution :

- ↻ de la permittivité ;
- ↻ des pertes diélectriques ;
- ↻ des coefficients de couplage ;
- ↻ de la taille des gains de la céramique.

◆ Dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué (dopants donneurs) :

Les matériaux dopés avec des dopants donneurs sont dits doux car ils se dépolarisent facilement 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 comme des lacunes de plomb, ou un changement de valence Ti^{+4} en Ti^{+3} .

Les dopants donneurs entraînent généralement une augmentation :

- ∞ de la permittivité ;
- ∞ des pertes diélectriques ;
- ∞ des coefficients de couplage.

et une diminution :

- ∞ du facteur de qualité mécanique ;
- ∞ du champ coercitif ;
- ∞ de la conductivité.

II-1- INTRODUCTION :

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

Les différents procédés de fabrication des poudres peuvent être classés en deux catégories [1] :

- Les procédés par voie solide (méthode céramique).
- Les procédés par voie liquide.

A l'échelle industrielle, les économies d'énergie favorisent les méthodes qui ne nécessitent pas de haute température.

L'élaboration par voie solide est un procédé facile à mettre en œuvre et peu coûteux, c'est la méthode la plus directe pour la préparation des solutions solides de PZT [2].

II-2- LA METHODE CERAMIQUE :

La méthode utilisée pour la préparation des composés est la voie solide classique dite méthode céramique. Elle consiste à faire réagir, à l'état solide par diffusion et à des températures plus au moins élevées, des réactifs qui sont, en général, des carbonates et des oxydes. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire [3].

Ce procédé consiste à faire réagir à haute température un mélange pulvérulent d'oxydes et/ou de carbonates des espèces à introduire.

La méthode céramique présente quelques inconvénients [4,5]:

- ↻ Elle met en jeu de hautes températures qui nécessitent des grandes quantités d'énergie.
- ↻ La lenteur des réactions à l'état solide; le temps de réaction se mesure en heures et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique (vitesse d'échauffement et temps de maintien).
- ↻ L'hétérogénéité de la composition du produit final obtenu.

Afin d'éviter ces inconvénients et synthétiser un produit avec la composition souhaitée, un mode de préparation spéciale et particulier sera appliqué dans notre étude.

II-3-PROCEDE D'ELABORATION:

Actuellement les procédés d'élaboration ont été largement étudiés et ce n'est que récemment que les caractérisations piézoélectriques ont commencé réellement à être étudiées

II-3-1- Matières premières :

Les quantités de poudres d'oxydes et de carbonates nécessaires à la synthèse d'un mélange d'environ 25g sont calculées, pesées dans les proportions stoechiométriques permettant d'obtenir la composition désirée.

Les produits de départ sont des oxydes commerciaux dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau suivant :

Oxydes		Masse molaire g/mole	Degré de pureté %
La matrice de base	PbO	223.20	99
	TiO ₂	79.90	99
	ZrO ₂	123.22	98.5
Les dopants	BaCO ₃	197.32	99.6
	Sb ₂ O ₃	291.52	99
	MnO ₂	86.94	90
	Nd ₂ O ₃	336.48	99.6

Tableau II. 1. Caractéristiques des produits de départ

II-3-2- Préparation de la céramique :

Nous avons opté dans notre étude la méthode d'élaboration par voie solide dite « méthode classique » ou « méthode céramique » qui consiste à faire synthétiser les poudres d'oxydes de départ entre elles par réaction chimique à l'état solide.

Le procédé de préparation des échantillons peut être résumé dans l'organigramme suivant :

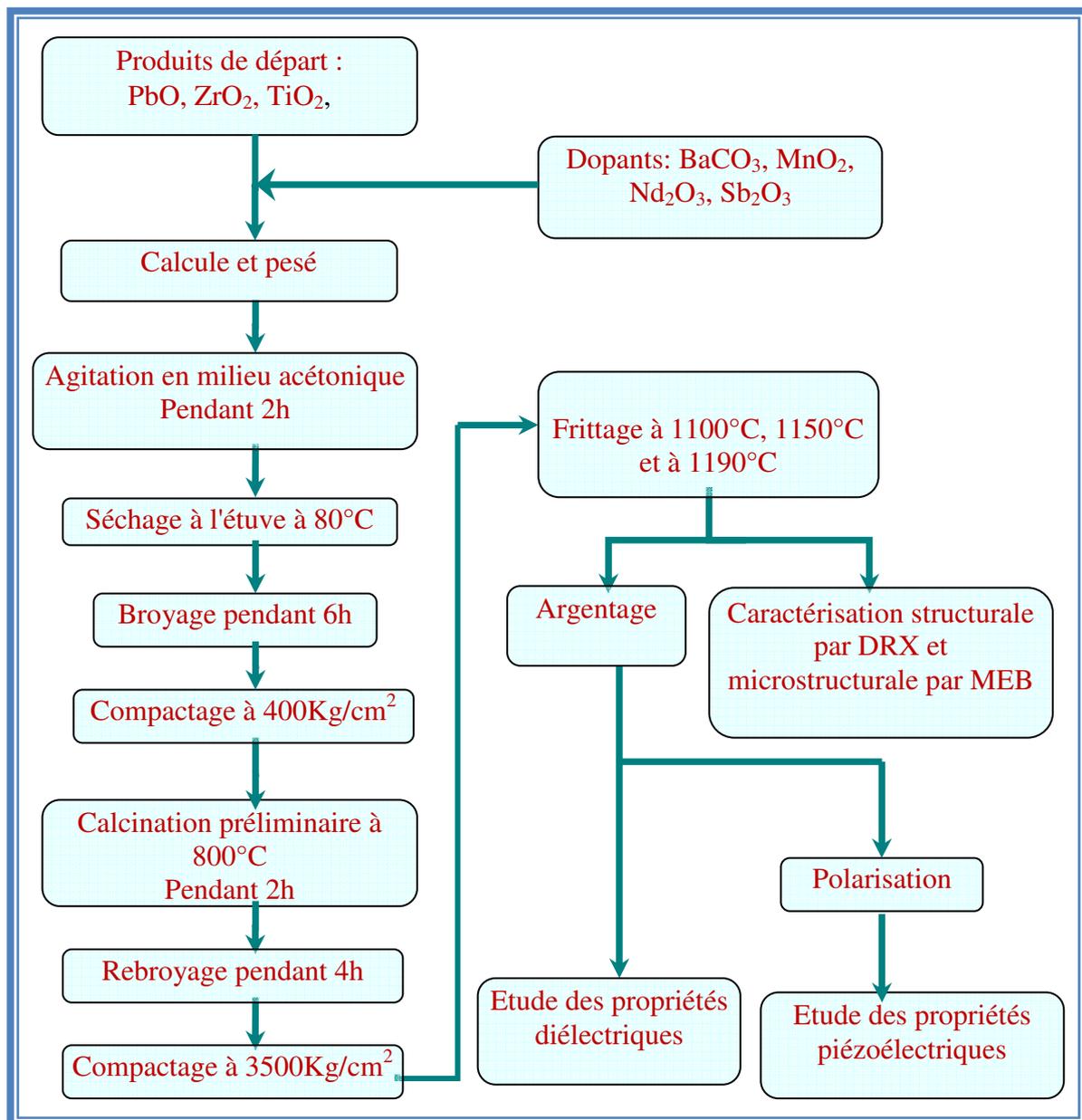
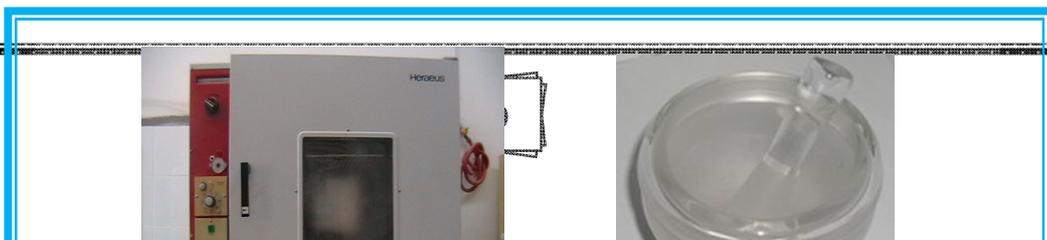


Figure. II. 1. Les principales étapes de préparation des céramiques piézoélectriques de type PZT

1-Broyage primaire :

Le mélange de poudres est broyé manuellement de préférence avec de l'acétone dans un mortier en verre pendant six heures. Cette opération a pour but de réduire la taille des particules et de favoriser l'homogénéité du mélange. L'ensemble est ensuite placé à l'étuve à 80°C afin d'éliminer le liant organique (étape de déliantage). Figure (II.2).



2- Calcination préliminaire :

Afin de favoriser la réaction, la poudre est mise en forme par pressage sous 400 Kg/cm^2 au moyen d'un moule de 13 mm de diamètre et une presse, la poudre obtenue est sous forme de pastilles de 2 à 5g. Figure (II.3). Le mélange est porté en température dans un creuset d'alumine à 800°C pendant deux heures dans un four programmable avec une vitesse de chauffage de 2°C/min . Figure (II.4).

Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau de composition bien définies, ce matériau étant l'élément constitutif principal de notre PZT.



Figure II.3.Appareillage utilisé dans le compactage



Figure II.4. Four utilisé dans la calcination

Le cycle thermique de calcination est proposé dans la figure (II.5) :

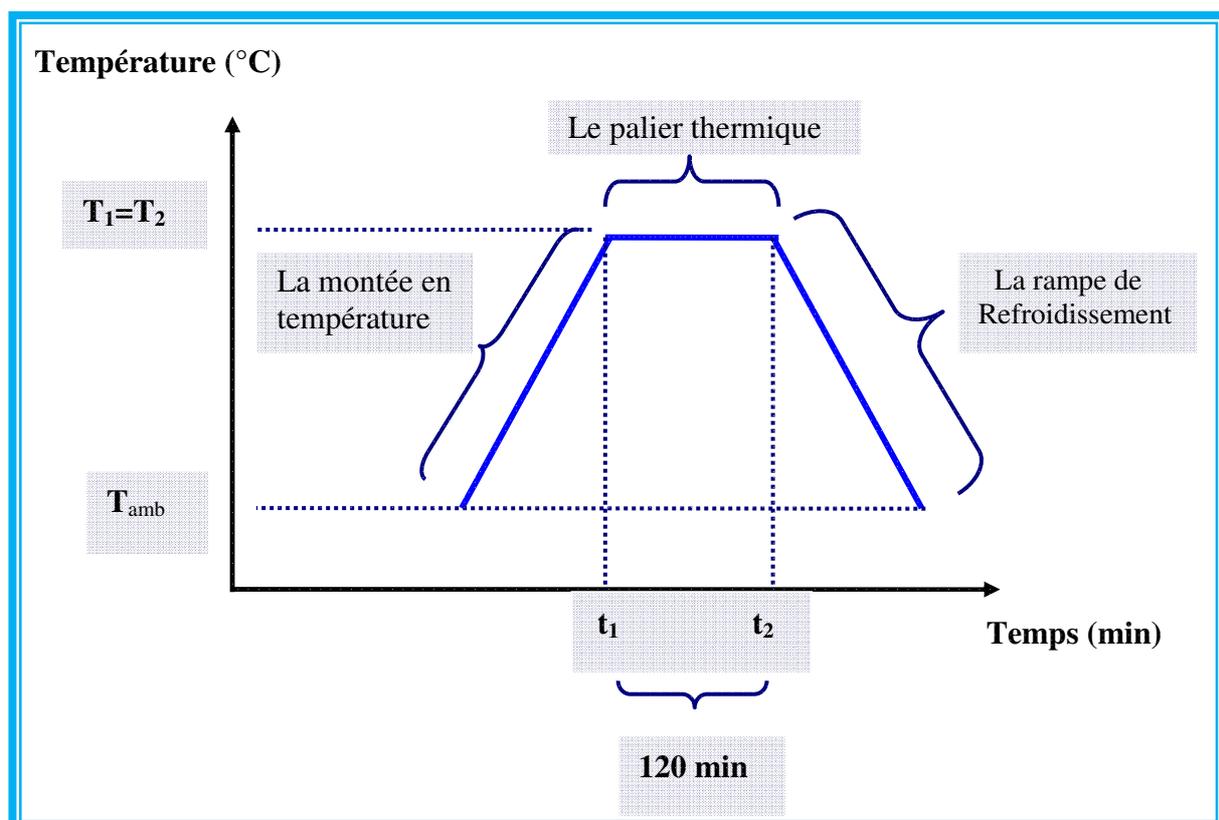


Figure. II.5. Le cycle thermique

Cependant, un certain nombre de problèmes lié à cette technique peuvent survenir,[5].citant par exemple : Défauts d'homogénéité, mauvaise distribution des constituants, impuretés extrinsèques etc.

3- Rebroyage ou broyage secondaire :

Le rebroyage a pour but la réduction des agglomérats formés lors de la calcination, l'homogénéisation de la poudre et l'augmentation de sa réactivité. Cette opération se fait dans un mortier en verre en milieu acétonique pendant quatre heures puis séché dans l'étuve à 80°C. Figure (II.2).

4- Mise en forme :

La bonne coulabilité de la poudre utilisée permet une bonne aptitude à la compaction [6]. La mise en forme à été réalisée par pressage uniaxial de nos poudres ayant une masse de 1g figure (II.6). Un liant peut être ajouté (des gouttes d'eau bidistillée) pour favoriser le glissement des grains les uns par rapport aux autres et homogénéiser la pression lors de cette mise en forme. Le cycle de pressage se résume en une montée contrôlée en pression jusqu'à 3500 Kg/cm² et la descente en pression se fait lentement pour éviter un relâchement brutal des contraintes internes susceptibles de provoquer la dégradation des céramiques crues.

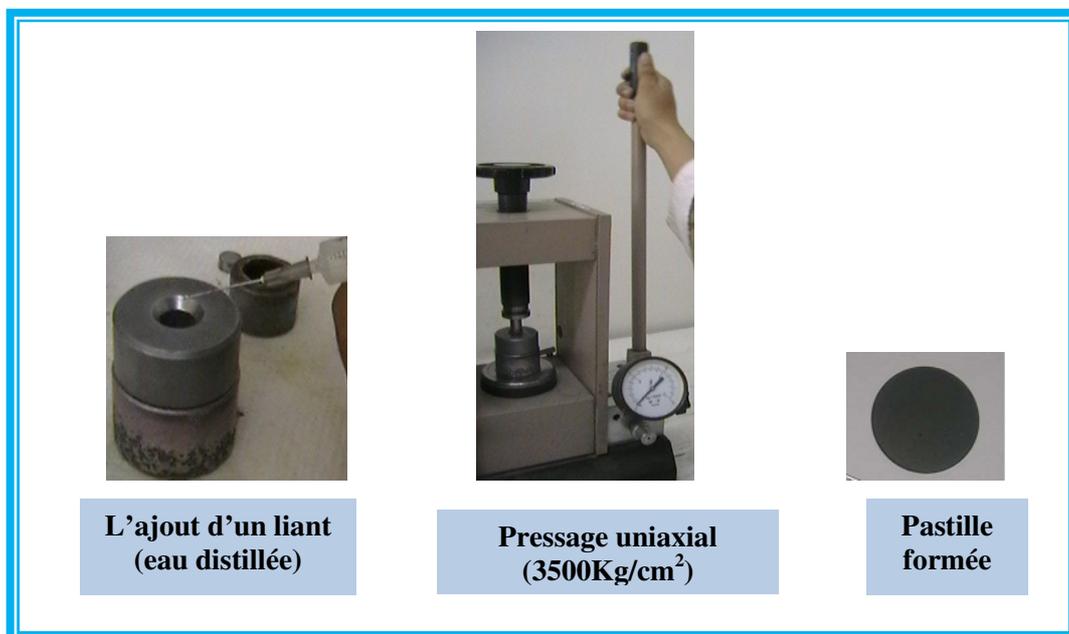


Figure. II.6. Principe de pressage

5- Frittage :

C'est l'ultime étape du cycle d'élaboration du matériau céramique. Il peut être défini comme la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants [7].

Deux paramètres prépondérants interviennent, il s'agit du profil de température (cinétique et palier) et de l'atmosphère de frittage qui influent directement sur la densité, la taille des grains de la céramique, ainsi que sur l'homogénéité du matériau [8].

Lors du frittage de la céramique PZT, le problème majeur est la volatilité de l'oxyde de plomb PbO. Le frittage doit être effectué sous atmosphère relativement riche en PbO pour minimiser leur volatilisation qui rend le matériau non stœchiométrique. L'atmosphère de PbO dans l'enceinte de frittage est établie en introduisant une poudre d'oxyde mixte (PbZrO₃, PbTiO₃, PbO ou PZT) dont la masse dépend de la taille du brut. On préfère utiliser une poudre de PbZrO₃ car son activité de PbO est plus grande que celle de PbTiO₃ et du PZT.

Figure (II.6).

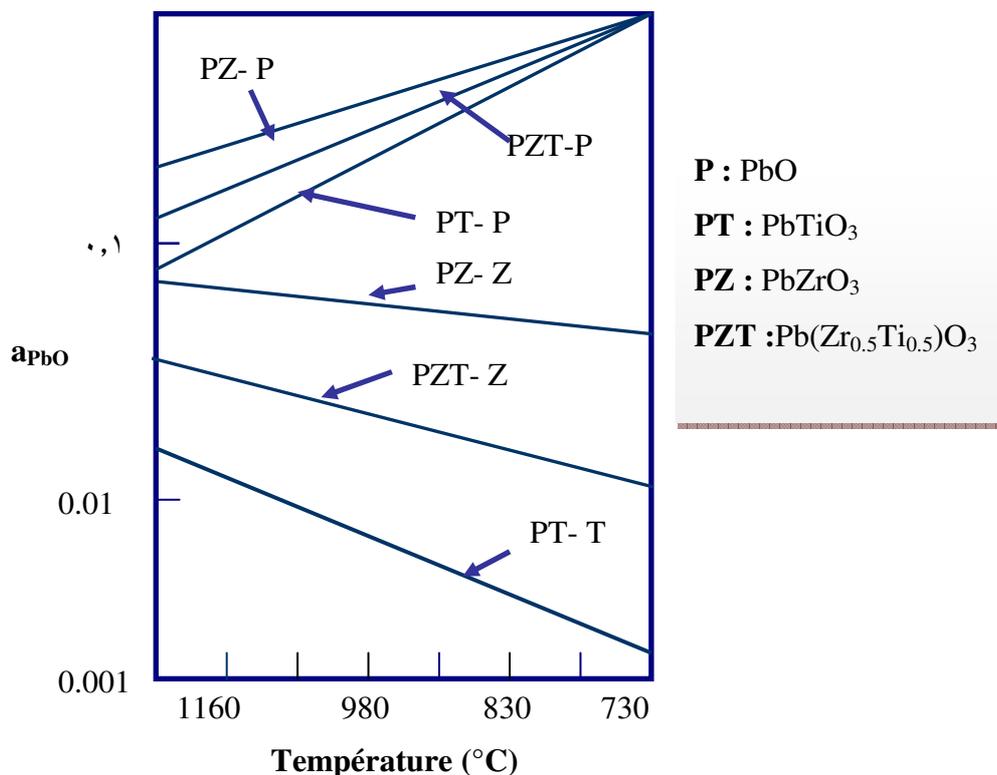


Figure. II. 7. Evolution de l'activité de PbO en fonction de la température pour différents mélanges

Les échantillons à fritter et la poudre de PbZrO_3 sont placés dans un creuset en alumine fermé par un couvercle scellé par un mélange de $\text{PbO} - \text{ZrO}_2$ (2/3 – 1/3 en masse) [9-10].

La poudre de PbZrO_3 est placée sous forme de « sandwich » dans le creuset qui contient de la poudre de MgO . La figure (II.8) donne le dispositif de frittage constitué d'un creuset étanche en alumine permettant le maintien d'une atmosphère riche en PbO [1 - 11].

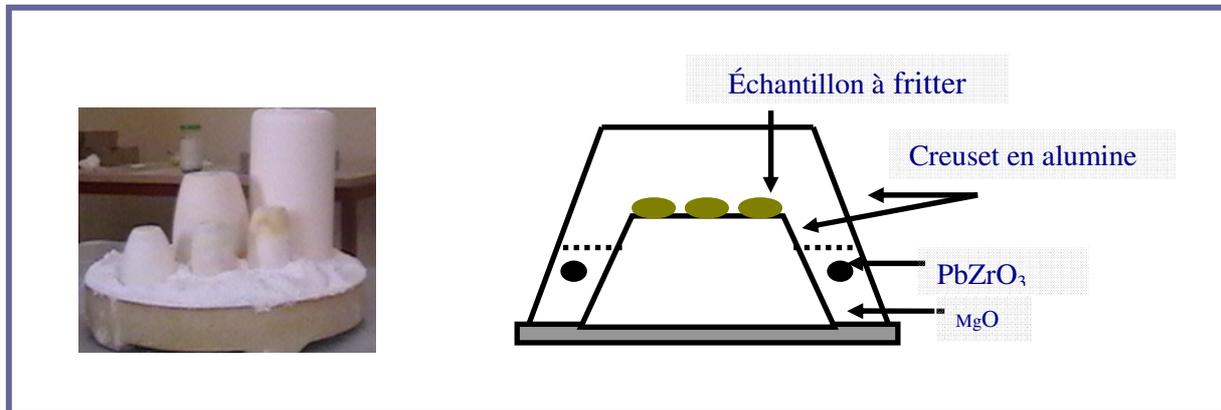
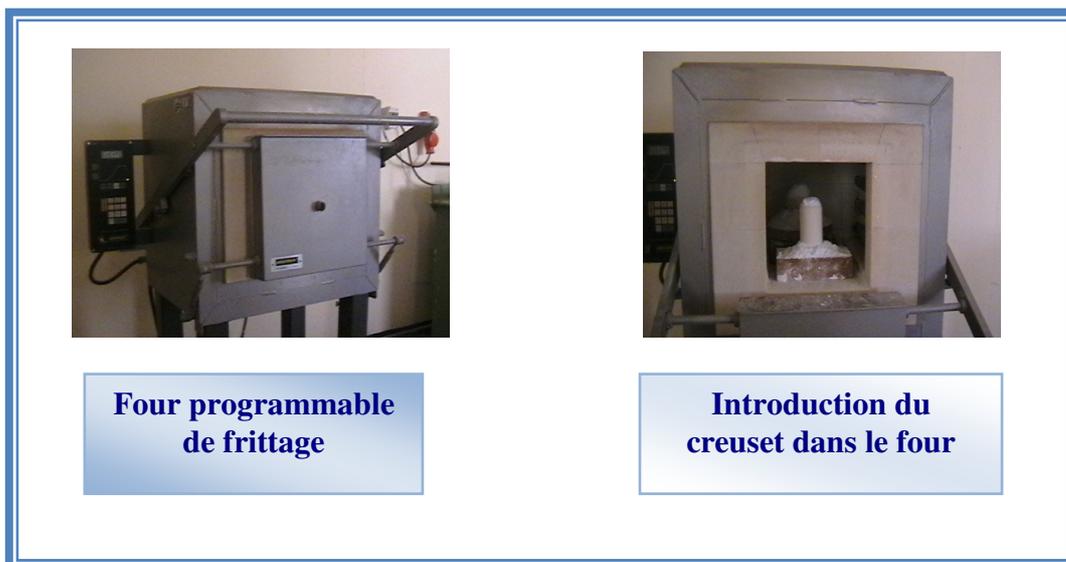


Figure. II. 8. Dispositif de frittage

Tout l'ensemble est ensuite introduit dans un four programmable (1200°C), figure (II.9), ayant le cycle thermique suivant : une montée en température à une vitesse de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à la température de frittage suivie d'un palier de deux heures, puis une descente jusqu'à l'ambiante. Figure (II.5).



Four programmable de frittage

Introduction du creuset dans le four

Figure. II.9. Four utilisé dans le frittage

On distingue trois étapes qui se produisent pendant la montée en température et le palier de frittage. A basse température, dans un premier temps il se produit un réarrangement des particules qui se collent entre elles en développant des zones de raccordement, ensuite il y a densification et élimination des porosités intergranulaires. Enfin les grains grossissent et les porosités fermées sont progressivement éliminées [1].

Le frittage résulte de la diminution de l'étendue de l'interface solide – vapeur, il fait intervenir plusieurs mécanismes de transfert de matière. Figure (II.10) [12] :

- a) Evaporation / condensation / cristallisation
- b) Diffusion en surface
- c) Diffusion en volume à partir d'une surface convexe
- d) Diffusion en volume à partir du joint de grain
- e) Diffusion intergranulaire

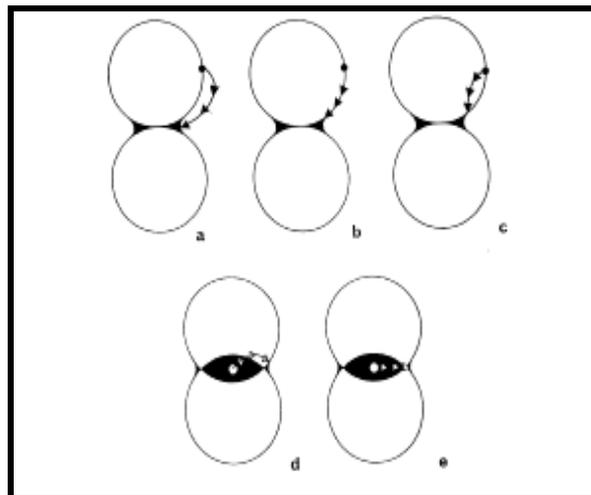


Figure II.10. Mécanisme de transfert de matière

Après le frittage, nous avons pris uniquement les échantillons dont les pertes ou les gains en poids ne dépassent pas 2% pour l'étude des propriétés piézoélectriques et diélectriques, par contre les pastilles restantes qui ont un gain ou une perte en poids entre 2 % et 3% vont faire l'objet d'une étude microstructurale (sous forme de pastille).

II-4- ETUDE DE LA MORPHOLOGIE DES CERAMIQUES :

II-4-1-Densité (d) :

La densité des échantillons frittés est calculée à partir des mesures géométriques directes des dimensions de ces dernières à l'aide d'une palmeire électronique et de leurs masses grâce à une balance électronique figure (II.11)

La densité est calculée en appliquant la relation suivante :

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

Où :

m : Masse de l'échantillon (g).

Φ : Diamètre de l'échantillon (cm).

e : Épaisseur de l'échantillon (cm).



Figure II.11. Appareillage utilisé pour calculer la densité

II-4-2- 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 :

$$P = 1 - \frac{d}{d_{\text{thé}}}$$

Où :

d : densité expérimentale (g/cm^3).

d_{thé} : densité théorique (g/cm^3).

- ➔ Le rapport (**d / d_{thé}**) représente la compacité ou la densité relative du matériau, il nous donne les premières informations sur l'état de densification du matériau après le traitement thermique. Plus on élimine la porosité, plus la densité relative est élevée (matériau dense) [13].

II-5-MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (M.E.B):

C'est une technique qui permet d'estimer la distribution granulométrique, la taille moyenne des grains après le frittage et de renseigner aussi sur la morphologie des cristaux (évaluer qualitativement la présence de porosité). En effet, on peut balayer l'échantillon par une sonde électronique qui émet des informations de diverses formes qui sont transformées en signal électronique. Il y a donc une correspondance ponctuelle entre un point de l'objet et un point de l'image sur l'écran à un moment donné .L'image est retransmise point par point et ne devient complète qu'après une période de balayage. L'analyse quantitative nécessite la planéité de l'échantillon et exige une bonne conductivité électronique. Figure (II.12) [14 – 15].

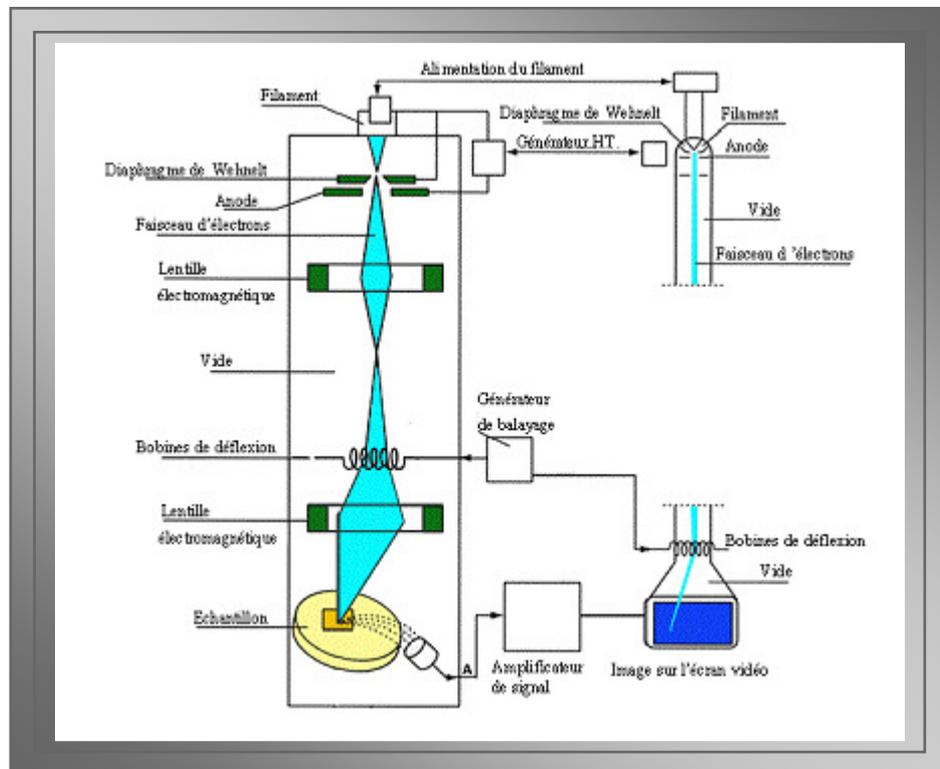


Figure II.12. Schéma du M.E.B

II-6-ARGENTAGE :

La fabrication de nombreux composants à base d'électrocéramiques comporte le dépôt d'un revêtement métallique sur la pièce céramique. L'objet de cette métallisation est d'assurer un meilleur contact avec les électrodes. Pour les diélectriques à usage de condensateurs, on dépose en général une peinture à base d'argent et comportant, en plus des composants organiques classiques pour les peintures [2].

Nos pastilles sont métallisées à l'aide d'une couche mince de la pâte d'argent sur les deux surfaces de la pastille. Cette pâte est préparée suivant la composition des constituants du tableau (II.3) en ajoutant de l'acétone pour assurer une bonne homogénéisation [13].

Constituant	Pourcentage massique (%)
Oxyde d'argent Ag_2O	96.48
Oxyde de Bismuth Bi_2O_3	1.5
Colophane	2.2

Tableau II.2. Constituants nécessaires de la pâte d'argent

Après séchage, les pastilles métallisées ont subi une calcination à 750°C pendant trente minutes pour la fusion et l'accrochage de la pâte, avec un contrôle de vitesse afin d'éviter le bullage, la carbonisation des composants organiques de la pâte et avoir des pastilles non poreuses. Figure (II.13).

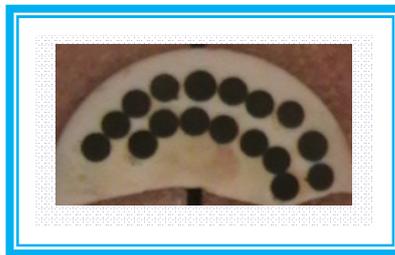


Figure II.13. Pastilles métallisées

II-7- METHODE DE MESURE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES ET PIEZOELECTRIQUES :

II-7-1- Les mesures diélectriques :

Les mesures des facteurs diélectriques tels que la constante diélectrique (ϵ_r), le facteur de dissipation ($\text{tg}\delta$), et la résistivité (ρ), pour une fréquence de 1 kHz, sont basées sur l'étude de la variation de la capacité (C) et de la résistance (R) du condensateur chargé par le diélectrique à étudier à différentes températures de frittage (1100,1150 et 1190°C).

Ces mesures peuvent être effectuées par différentes méthodes mais, dans notre étude nous sommes intéressées par la méthode directe à cause de sa simplicité.

1- Mesure de la constante diélectrique (ϵ_r):

Pour calculer la constante diélectrique (ϵ_r) nous avons mesuré la capacité (C) de l'échantillon (pastille) à l'aide d'un LCR mètre qui est un appareil spécifique pour la mesure des éléments : capacitifs, inductifs et résistifs et un four lié à un thermocouple qui affiche la température pour chaque valeur de capacité et résistance suivant le montage expérimental illustré dans le schéma synoptique ci- dessous [2-11] :

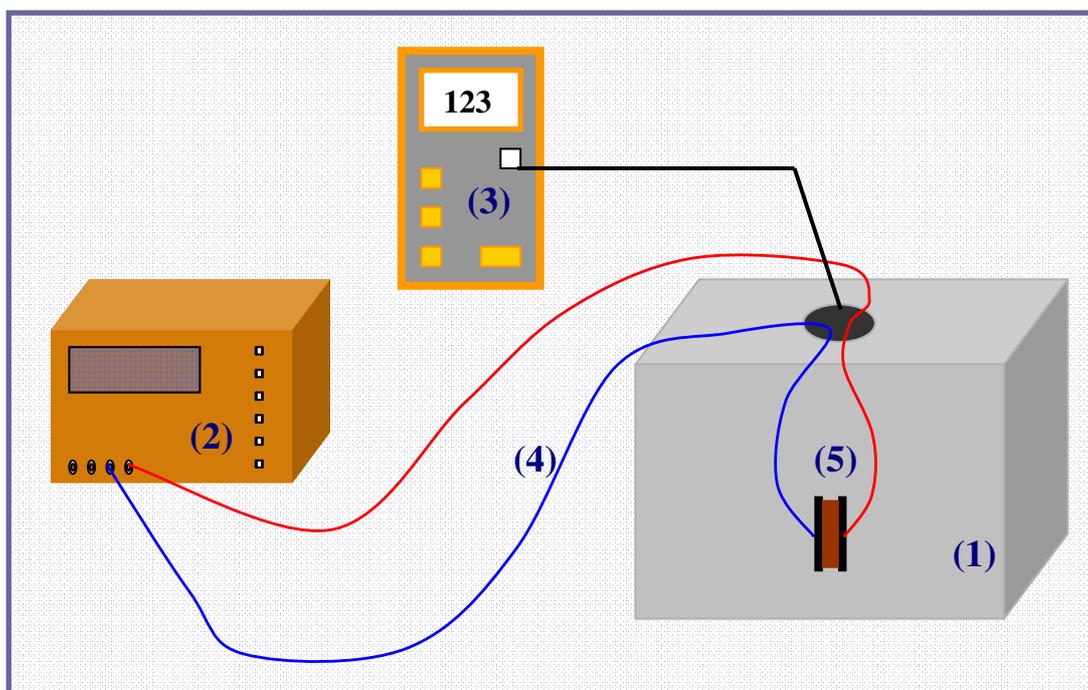


Figure II.14. Montage expérimental d'une mesure directe

Appareillage utilisé

- (1) Four non programmable
- (2) LCR mètre digital programmable (LCR 800 séries. Good Will Instrument co,LTD).
- (3) Thermocouple.
- (4) Fil électrique protégé en céramique.
- (5) Porte échantillon composé de deux pinces de fixation en cuivre.

Avec un balayage de la gamme de température entre 30°C (ambiante) et 400°C, l'LCR mètre affiche directement les valeurs de la capacité à chaque température.

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

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

Où :

C : Capacité de l'échantillon (**F**).

C₀ : Capacité du vide (**F**).

La capacité du vide est calculée par la relation suivante :

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

Où :

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

S : Surface de la pastille (**m²**).

e : Épaisseur de la pastille (**m**).

Cette dernière relation peut être simplifiée comme suit :

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

Avec :

Φ : Diamètre de l'échantillon en (m).

2- Mesure de l'angle de perte ou facteur de dissipation :

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 un courant dû à la capacité (C_p) pure [17]. Figure (II.15).

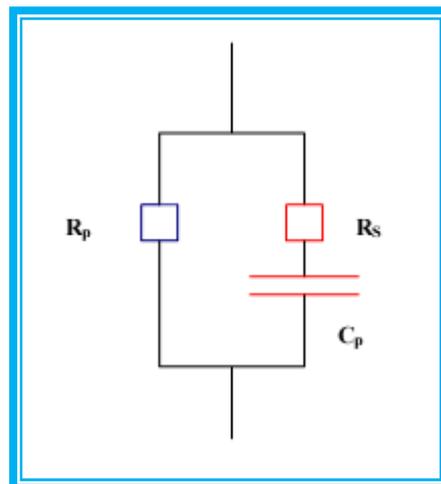


Figure II.15. Schéma équivalent d'un condensateur

Pour calculer les pertes diélectriques des différentes pastilles choisies pour cette étude on utilise le même montage de la figure (II.16). La résistance R_s et la capacité (C_p) de l'échantillon sont prélevées directement de l'LCR mètre à 1KHz.

L'angle de perte est calculé par la relation suivante [18] :

$$\text{tg } \delta = 1 / (R_s C_p \omega) \text{ avec } \omega = 2\pi f$$

Où :

C_p : capacité du matériau (F).

R_s : résistance du matériau (Ohm).

ω : la pulsation

f : fréquence de mesure (KHz)

3- Mesure de la résistivité (ρ) et la conductibilité :

A partir de la mesure des résistances des différentes pastilles à l'aide du même appareillage (LCR mètre et four) décrit précédemment, la résistivité (ρ) est calculée par la relation suivante :

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

Où :

R : résistance du matériau (Ohm).

Φ : diamètre de l'échantillon (cm).

S : surface de l'échantillon (cm²).

➡ La conductibilité est l'inverse de la résistivité.

II-7-2- Les mesures piézoélectriques :

Pratiquement, la plupart des céramiques, même si elles sont constituées d'un matériau dont la symétrie permet l'effet piézoélectrique, ne présentent pas d'effet mesurable en raison de leur texture microscopique : les grains ou cristallites y sont orientés au hasard et la somme des vecteurs de polarisation des grains est globalement nulle. Pour rendre la céramique piézoélectrique, il est nécessaire de lui faire subir une opération de polarisation [19].

1-La polarisation :

↳ *Mesure de la rigidité électrique (tension de claquage) :*

Une opération toute particulière devrait être effectuée avant la polarisation, afin d'éviter le claquage d'échantillon et obtenir des mesures quantitatives des coefficients piézoélectriques, c'est la mesure de la rigidité électrique qui est le rapport de la tension de claquage sur l'épaisseur de l'échantillon. La tension de claquage est la tension maximale qui entraîne la dégradation du matériau, les forces électrostatiques deviennent, en effet, si élevées qu'elles peuvent provoquer la rupture des liaisons. Pour cette mesure, on place notre échantillon dans un bain d'huile de silicone, puis on applique une tension à l'aide d'un générateur. La valeur de la tension, qui est indiquée sur le voltmètre, augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale puis elle chute brutalement. Cette chute est accompagnée par le claquage de l'échantillon. Cette opération est illustrée par la figure (II.16) :

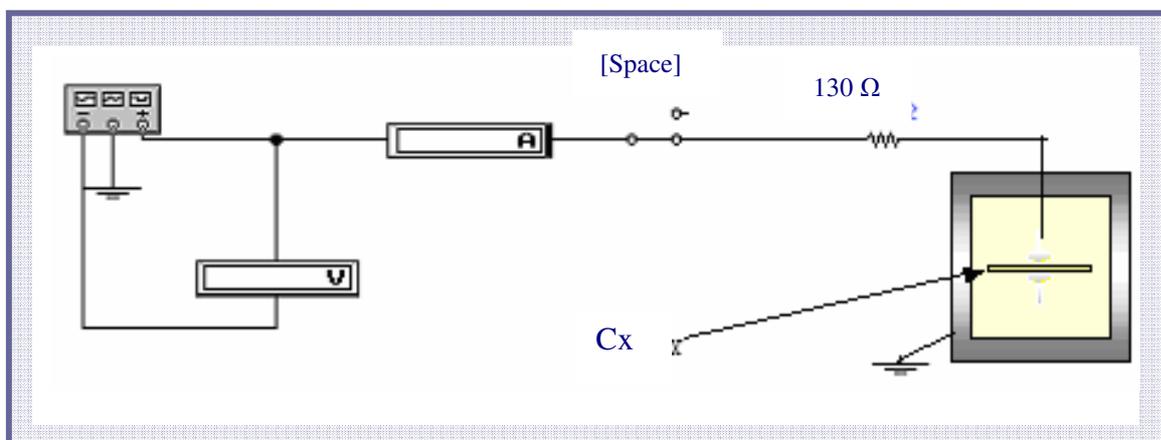


Figure. II. 16. Montage représentant la méthode de mesure de la tension de claquage d'un isolant

↳ *La polarisation :*

Un matériau diélectrique se polarise lorsqu'on lui applique un champ électrique E. Ceci a pour but d'obtenir des céramiques qui peuvent être utilisées comme matériaux piézo-électriques.

La polarisation de nos échantillons a été effectuée dans un bain d'huile de silicone porté à 110°C. Le champ électrique externe est de 2.5 KV pendant pour l'ensemble des échantillons. On 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. 17) [20].

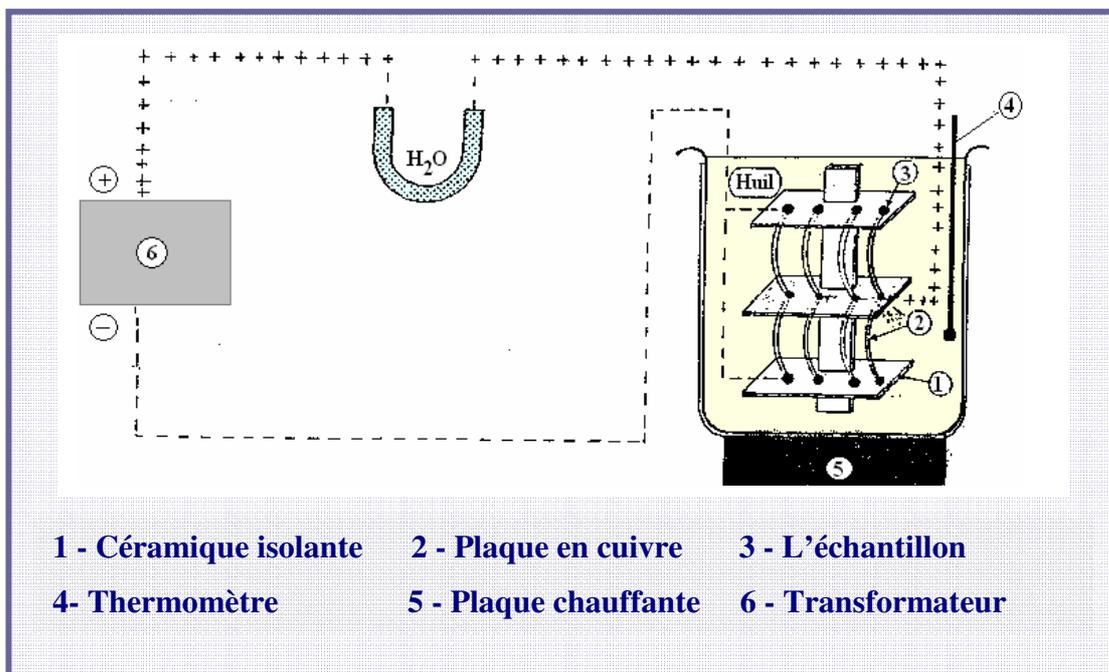


Figure. II. 17. Schéma représentant le processus de polarisation

2-Mesure des coefficients piézoélectriques :

Après 24 heures de l'opération de la polarisation, la méthode choisie pour mesurer les coefficients 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} , est la méthode standard de résonance et d'antirésonance.

↳ Principe de la méthode de résonance et d'antirésonance :

Cette méthode consiste à mesurer la résistance de résonance R_r par la substitution de l'échantillon (la pastille) par une résistance ajustable qui va être étalonnée pour donner la même allure du signal de sortie à la résonance et les fréquences de résonance et d'antirésonance ont été obtenues en visualisant le maximum et le minimum d'amplitude du signal de sortie.

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

Le principe de cette méthode est illustré par le schéma représenté dans la figure (II.18) :

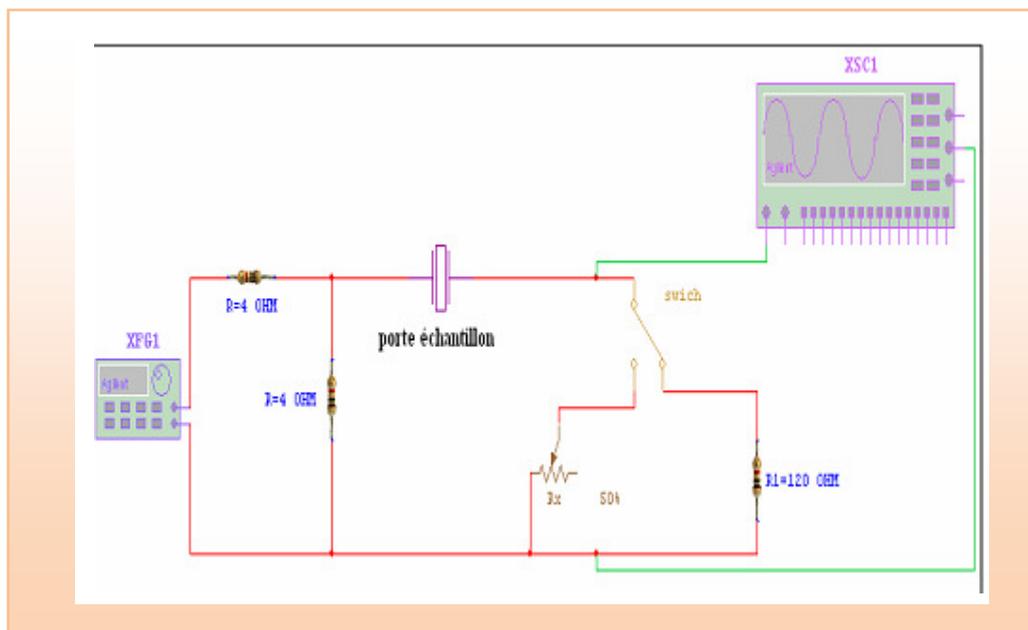


Figure II.18. : Schéma représentant le principe de la méthode résonance – antirésonance.

Appareillage utilisé :

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

Les différents facteurs piézoélectriques sont déterminés d'après les formules suivantes [21-22] :

■ *Facteur de couplage électromécanique planaire K_p :*

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

■ *Module de Young E :*

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

■ *La constante piézoélectrique de charge d_{31} :*

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

■ *La constante de tension g_{31} :*

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

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

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

Et

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

📖 *Le facteur de qualité mécanique Q_m :*

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

Avec :

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

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

Φ : Diamètre de l'échantillon (m).

α^E : Le coefficient de poisson (0.31 pour les céramiques).

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

d : Densité (kg/m^3).

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

ϵ_r : Constante diélectrique relative.

f_r : Fréquence de résonance.

f_a : Fréquence d'antirésonance.

C₁ : capacité (F).

R₁ : La résistance de résonance (Ohm).

III-1-INTRODUCTION

L'étude et l'utilisation des céramiques de type **PZT** sont devenues d'un intérêt majeur. Ceci est grâce à leurs propriétés physiques qui deviennent plus intéressantes au voisinage de la frontière morphotropique de phase (**FMP**). Ces propriétés sont généralement améliorées par l'ajout d'un ou plusieurs cations qui vont se substituer au Pb^{2+} en site **A** et/ou couple ($\text{Zr}^{4+}/\text{Ti}^{4+}$) en site **B** de la structure pérovskite [1]. Plusieurs méthodes sont utilisées pour la caractérisation des céramiques de type **PZT** et ses dérivés (addition des dopants), parmi lesquelles

- ④ La méthode d'analyse par diffraction des rayons X (**R-X**) [2].
- ④ L'étude des propriétés diélectriques et piézoélectriques en fonction de la composition et de la température... [3,4]
- ④ L'analyse théorique thermodynamique [5, 6].

Des études menées ces dernières années ont montré que les dopants conduisent au déplacement de la frontière morphotropique de phase. Un changement quelconque par dopage déplace cette frontière vers la phase quadratique ou vers la phase rhomboédrique, alors que plusieurs auteurs ont montré que la coexistence des deux phases autour de la FMP est due à la variation de la composition locale de Zr/Ti [2].

P. Ari-Gur et L. Benguigui [7] ont constaté que les céramiques du type $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ montrent pour $x = 0.55$ (à la température ambiante) une transition morphotropique de phase de la phase quadratique ferroélectrique à la phase rhomboédrique ferroélectrique.

Ils ont montré aussi que dans cette composition, les modules piézoélectriques, la constante diélectrique et la polarisation rémanente des matériaux polycristallins ont leurs valeurs maximums.

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

Lors de la transition de phase (quadratique-rhomboédrique) en fonction de la composition, les distorsions quadratique et rhomboédrique diminuent d'une façon continue si l'on approche de la FMP d'un côté ou de l'autre [9].

III-2-SYNTHESE :

Tous les échantillons ont été synthétisés par réaction chimique à l'état solide à partir des oxydes de : Pb_3O_4 , TiO_2 et ZrO_2 comme oxydes de base et Sb_2O_3 , MnO_2 , Nd_2O_3 et BaCO_3 comme dopants suivant le protocole expérimental et les conditions opératoires détaillés dans le chapitre II. La morphologie microstructurale a été étudiée par microscope électronique à balayage (M.E.B).

Les compositions étudiées dans ce travail sont résumées dans le tableau (III-1). Toutes les conditions de stabilité de la structure pérovskite sont vérifiées.

N °de composition	Formule
-1-	$\text{Pb}_{0.985}\text{Ba}_{0.015}[(\text{Zr}_{0.52},\text{Ti}_{0.48})_{0.75}(\text{Mn}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})_{0.25}]\text{O}_3$
-2-	$\text{Pb}_{0.975}\text{Nd}_{0.01}\text{Ba}_{0.015}[(\text{Zr}_{0.52},\text{Ti}_{0.48})_{0.75}(\text{Mn}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})_{0.25}]\text{O}_3$
-3-	$\text{Pb}_{0.965}\text{Nd}_{0.02}\text{Ba}_{0.015}[(\text{Zr}_{0.52},\text{Ti}_{0.48})_{0.75}(\text{Mn}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})_{0.25}]\text{O}_3$
-4-	$\text{Pb}_{0.955}\text{Nd}_{0.03}\text{Ba}_{0.015}[(\text{Zr}_{0.52},\text{Ti}_{0.48})_{0.75}(\text{Mn}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})_{0.25}]\text{O}_3$
-5-	$\text{Pb}_{0.945}\text{Nd}_{0.04}\text{Ba}_{0.015}[(\text{Zr}_{0.52},\text{Ti}_{0.48})_{0.75}(\text{Mn}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})_{0.25}]\text{O}_3$
-6-	$\text{Pb}_{0.935}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.015}[(\text{Zr}_{0.52},\text{Ti}_{0.48})_{0.75}(\text{Mn}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})_{0.25}]\text{O}_3$

Tableau III.1. Echantillons étudiés

III-3-RESULTATS ET DISCUSSIONS :

III-3-1-Etude morphologique des céramiques:

Cette étude est réalisée afin de déterminer la température optimale de chaque composition, dans ce but les mesures de la densité ont été réalisées pour tous les échantillons a la température ambiante.

1-Evolution de la densité en fonction de la température de frittage:

L'évolution de la densité en fonction de la température de frittage est illustrée par la figure (III.1) :

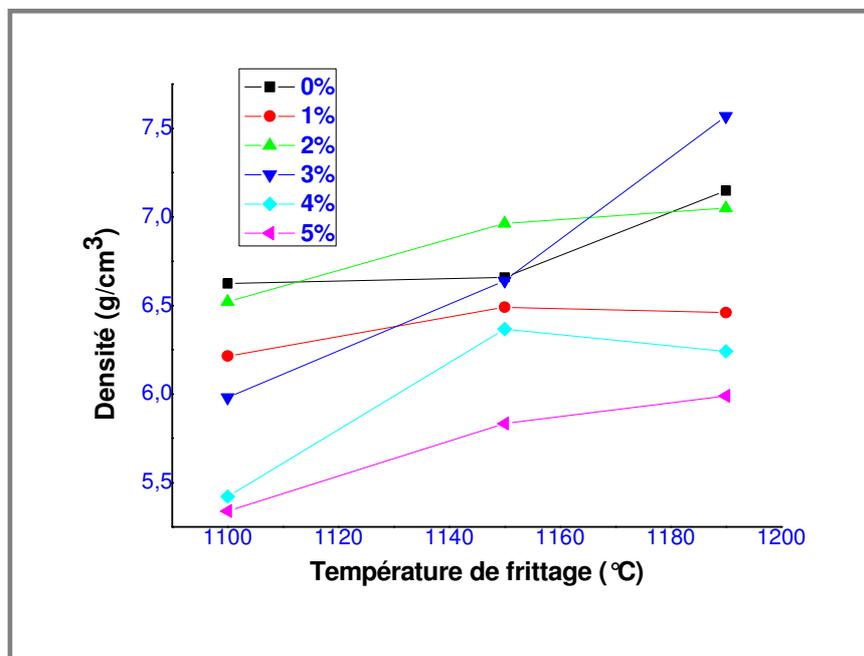


Figure III.1. Evolution de la densité en fonction de la température de frittage

D'après les graphes représentés dans la figure (III.1), il est visualisé que pour chaque échantillon la valeur de la densité augmente avec l'augmentation de la température de frittage jusqu'à atteindre une valeur maximale à 1150°C pour les compositions dopées par : 0.01 et 0.04 mol de Néodyme puis elle diminue, et à 1190°C pour les compositions dopées par : 0, 0.02, 0.03 et 0.05 mol de Néodyme où la composition dopée par 0.03 mol de Néodyme possède une valeur maximale la plus grande parmi toutes les compositions étudiées (7.568 g/cm^3).

Dans les deux cas l'augmentation de la densité implique une diminution du nombre et de dimensions des pores, ce qui signifie que le volume de la maille diminue donc la structure devient plus compact. L'augmentation maximale de la densité correspond à une température nommée *température optimale de frittage*.

La température optimale de frittage correspond à l'équilibre :

Évaporation – recondensation de PbO[10].

2- Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage :

La variation de la porosité en fonction de la température de frittage est rapportée sur la courbe de la figure (III.2) :

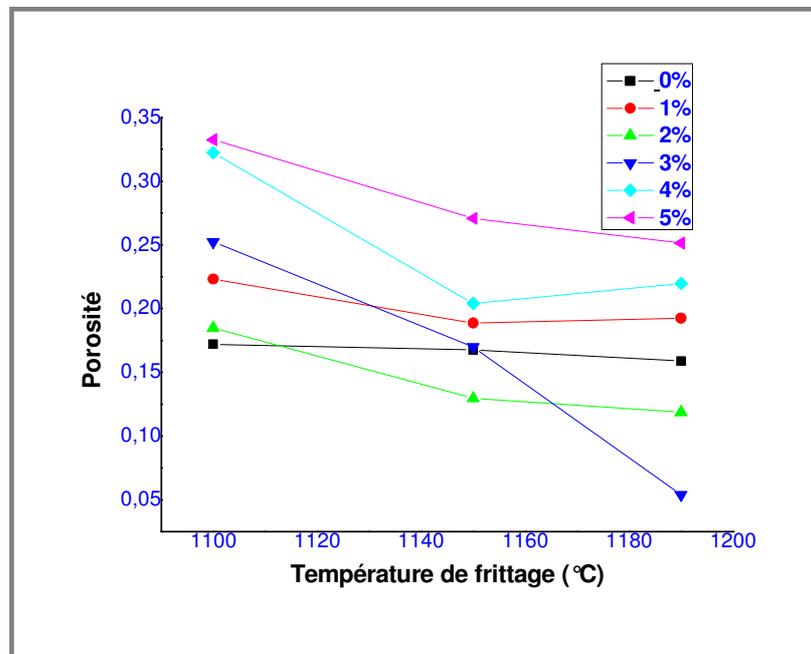


Figure III.2. Evolution de la porosité en fonction de la température de

On constate que l'allure de la courbe de la porosité est l'inverse de celle de la densité. Comme il est clair aussi que l'échantillon N°4 (dopé avec 3% de Néodyme) possède la valeur la plus minimale (0.054).

3- Evolution de la densité en fonction du taux de Néodyme :

La densité du système $Pb_{(0.985-x)}Nd_xBa_{0.015}[(Zr_{0.52},Ti_{0.48})_{0.75}(Mn_{1/3},Sb_{2/3})_{0.25}]O_3$, dopé avec six taux de Néodyme différents à trois température de frittage 1100°C, 1150°C et 1190°C, est illustrée par la figure (III.3) :

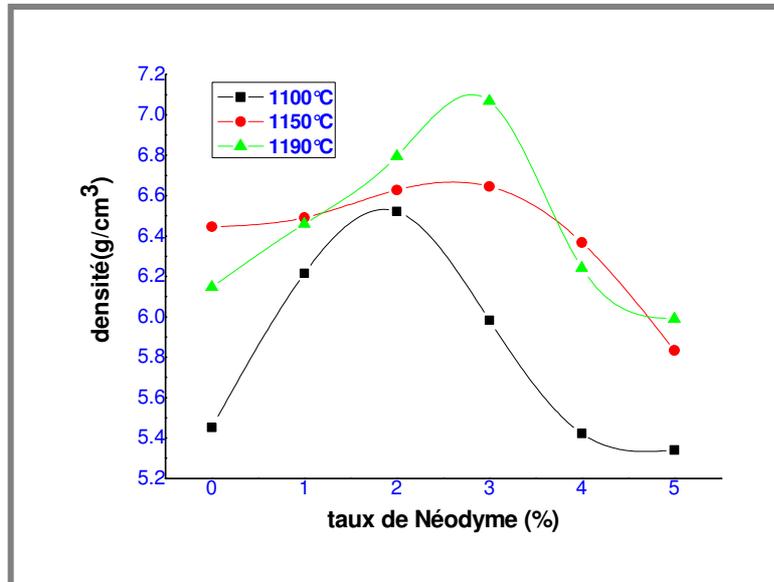


Figure III.3. Évolution de la densité en fonction du taux de Néodyme

D'après le graphe ci-dessus la densité prend des valeurs maximales à 1190°C, elle augmente avec l'augmentation de la concentration de la Néodyme jusqu'à atteindre une valeur maximale de 7.486 g/cm^3 qui correspond à la concentration de 0.03 mol de Néodyme à la température 1190°C, puis elle diminue jusqu'à 5.989 g/cm^3 qui correspond à la concentration 0.05 mol de Néodyme.

Dans les céramiques de type PZT les lacunes d'oxygène sont les espèces mobiles les plus lentes et commandent le taux de densification dans ces matériaux. Car le Nd^{3+} a un rayon ionique de 1.04 \AA qui est relativement près de celui du Pb^{2+} (1.32 \AA) ainsi il semble que Nd^{3+} se dirige la plus part du temps vers l'emplacement de A dans le système pérovskite ABO_3 de la PZT.

La compensation de charge se produira par la création des lacunes dans le site A et peut également se produire par diminution du nombre de lacunes d'oxygène déjà actuelles dans le système PZT dû à l'évaporation de Pb. Ainsi il semble que l'augmentation de l'addition de Nd_2O_3 mène aux diminutions des lacunes d'oxygènes qui augmentent le taux de densification. La diminution de la densité au-dessus de 0.03 mol peut être attribuée à la raison pour laquelle Nd_2O_3 avait atteint sa limite de la solubilité solide dans la solution PZT et précipité aux frontières de grain [11].

D'après l'étude morphologique on peut conclure que :

- A 1190°C nos échantillons sont bien compactés, l'arrangement granulaire est dense et cohésif ce qui implique une élimination des porosités intergranulaire.
- L'échantillon dopé par 3% de la Néodyme représente une bonne composition car elle possède des meilleures caractéristiques structurales et physiques.

III-3-2-Etude microstructurale des grains :

Analyse par Microscope Electronique à Balayage (M.E.B) :

C'est une technique basée sur la détection des électrons secondaires récoltés par bombardement de l'échantillon [12]. Elle permet d'obtenir une image à haute résolution et à grande profondeur de champ. La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la forme et la taille moyenne des grains. Cette technique permet d'estimer la distribution granulométrique, la taille moyenne des grains après le frittage et d'évaluer qualitativement la présence de porosité [13-14].

Les photographies prises par le microscope électronique à balayage pour les deux compositions (3) et (4) à la température de frittage 1100°C sont illustrées dans les figures suivantes :

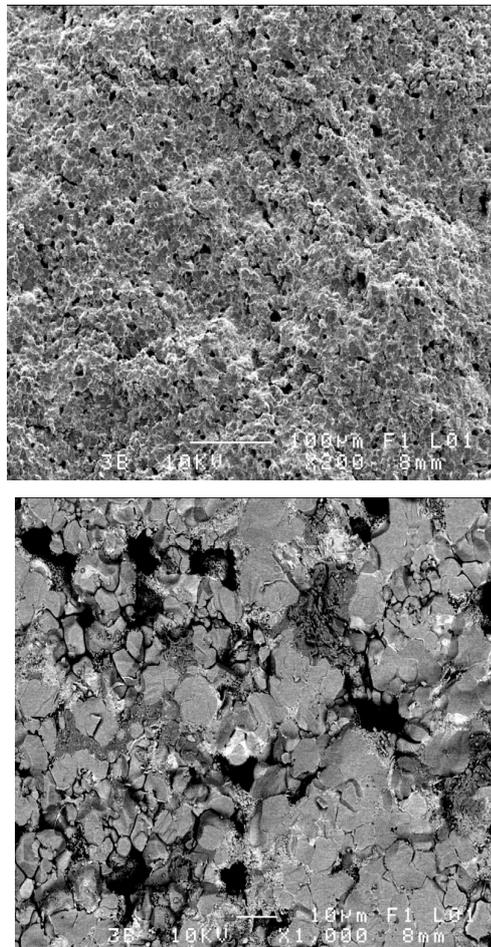


Figure III.4. Les photographies prises par le microscope électronique à balayage pour la composition dopée avec 2% de Néodyme à 1100°C

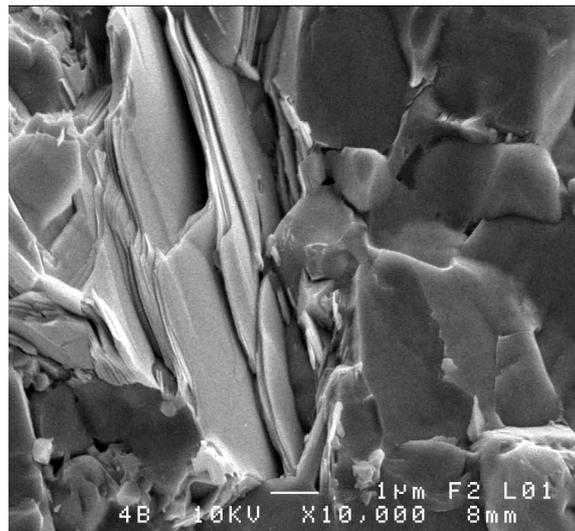
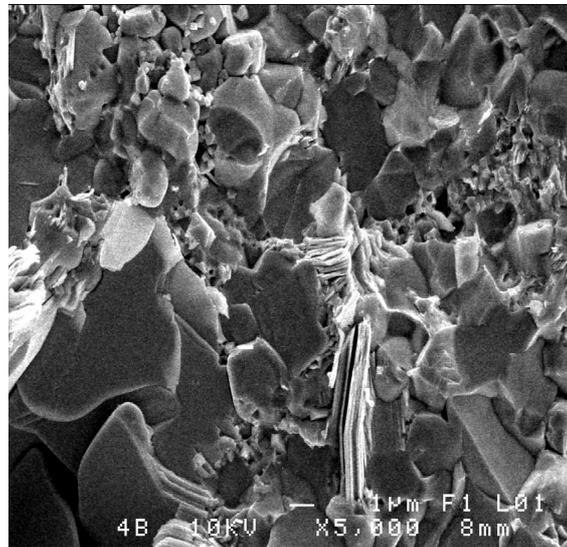


Figure III.5. Les photographies prises par le microscope électronique à balayage pour la composition dopée avec 3% de Néodyme à 1100°C

III-3-3- Etude des propriétés diélectriques :

Cette étude est faite sur des pastilles frittées à 1100°C, 1150°C et 1190°C et non polarisées à l'aide d'un LCR mètre sous une fréquence de 1KHz, four non programmable et un thermocouple.

1-La permittivité diélectrique (ϵ_r) :

↳ Evolution de ϵ_r en fonction de la température :

Une étude systématique à été réalisée sur tous les échantillons frittés à différentes températures de frittage. Cette étude a pour principal objectif de déterminer et comparer la température de transition ferroélectrique-paraélectrique pour des échantillons dopés et non dopés.

L'évolution de la constante diélectrique mesurée à 1 KHz en fonction de la température est donnée dans la figure (III.6- a, b et c) :

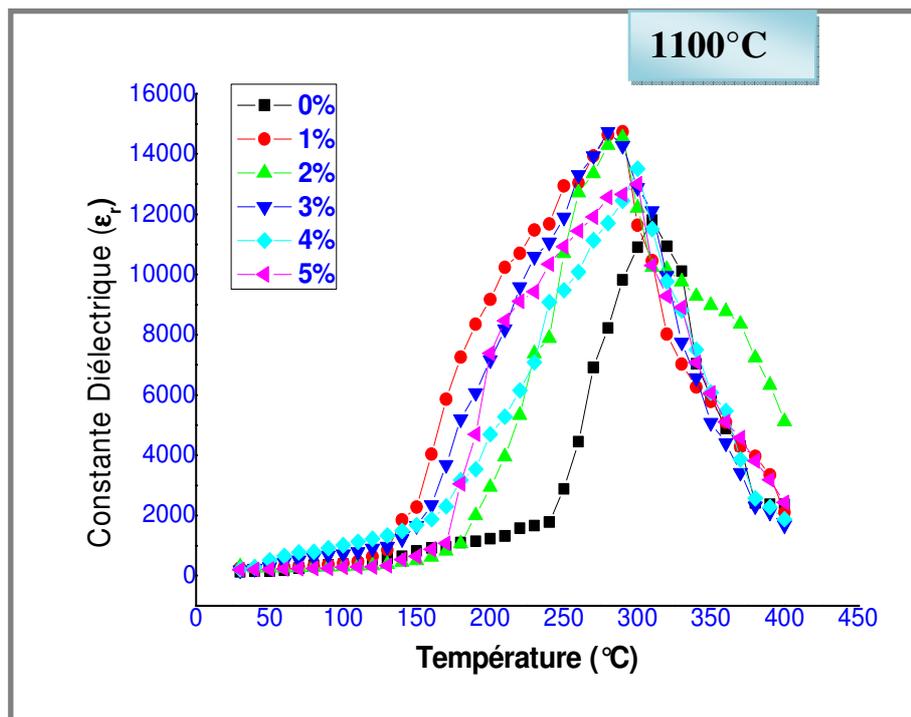


Figure III.6. (a)

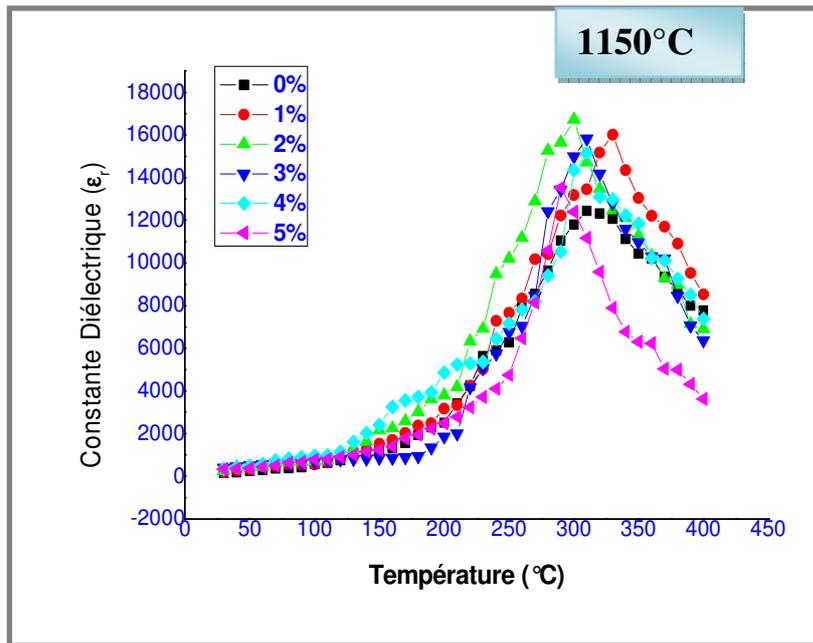


Figure III.6. (b)

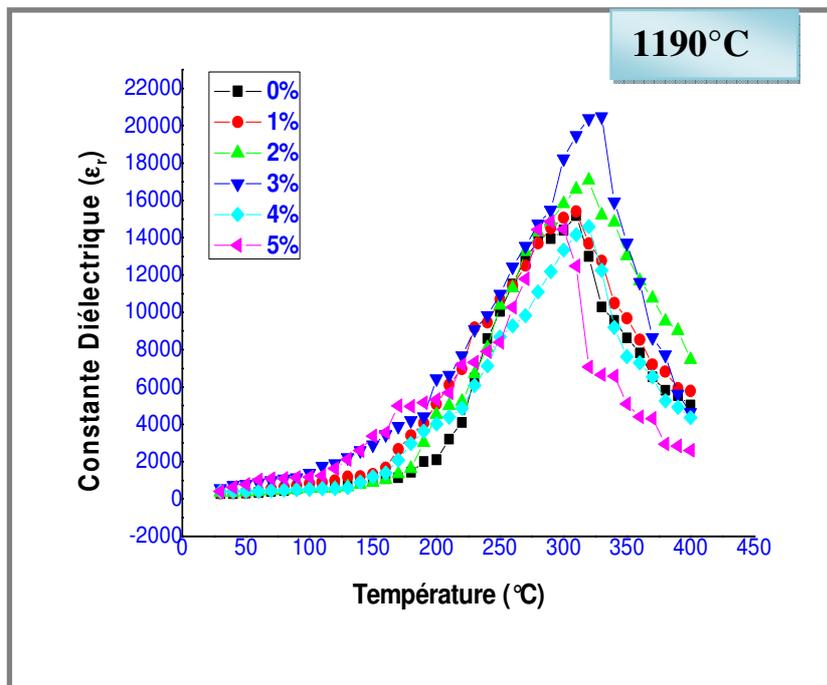


Figure III.6. (c)

Figure III.6. Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température à : 1100°C (a), 1150°C (b) et 1190°C (c)

D'après la figure (III. 6-a, b et c), il apparaît que les courbes des différents échantillons dans les trois températures de frittage présentent la même allure.

En effet, et d'après ces courbes, il est clair que les valeurs de ϵ_r croient avec l'augmentation de la température passant par un maximum puis elles diminuent.

La zone où on a une augmentation de la constante diélectrique correspond au domaine ferroélectrique.

La valeur maximale de la constante diélectrique correspond à la température de Curie qui représente le point de transition ferroélectrique-paraélectrique.

Aux hautes températures, les céramiques perdent tous leurs caractères ferroélectriques (phase de haute symétrie). Ce qui explique la décroissance de la constante diélectrique.

On peut résoudre aussi que l'échantillon dopé par 3% de Néodyme a toujours une valeur maximale de la constante diélectrique (20489,514) à la température de frittage 1190°C.

↳ *Evolution de ϵ_r en fonction de la température de frittage :*

Aux conditions de 1KHz et à la température de Curie, l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage pour l'ensemble des échantillons est représentée par la figure (III.7) :

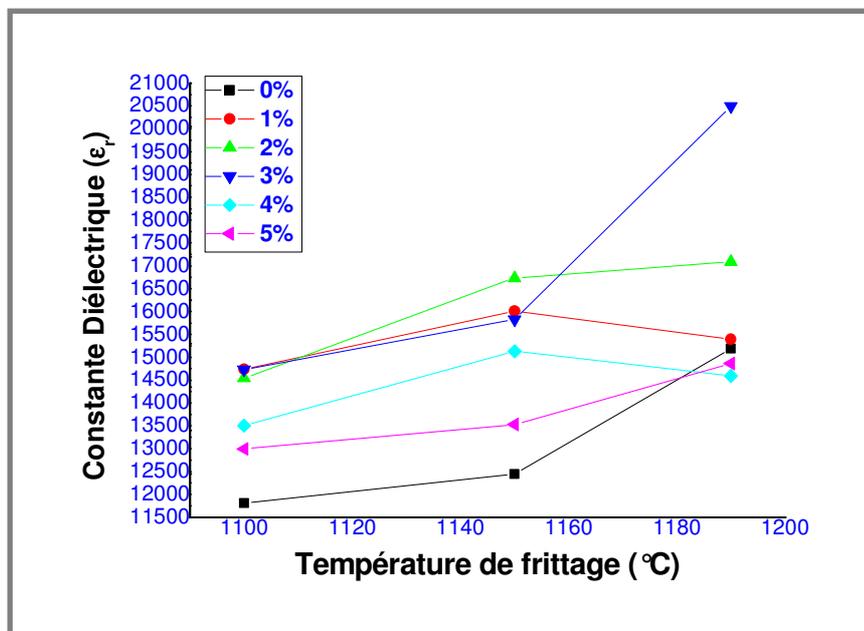


Figure III.7. Évolution de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage

On constate que la permittivité diélectrique augmente avec l'augmentation de la température de frittage, et atteint des valeurs maximales à 1150°C pour les échantillons N°2 et N°5 puis elle diminue et à 1190°C pour les autres échantillons mais il est clair que l'échantillon N°4(dopé avec 3% de Nd) présente une meilleure valeur de la constante diélectrique (20489,51) comparable avec les autres valeurs des compositions frittées dans les trois températures de frittage.

↳ *Evolution de ϵ_r en fonction du taux de Néodyme :*

Le graphe présenté dans la figure (III.8) nous permettra de connaître l'échantillon qui possède une meilleure propriété diélectrique (ϵ_r maximal).

Les valeurs de ϵ_r sont prélevées à la température de Curie de chaque échantillon.

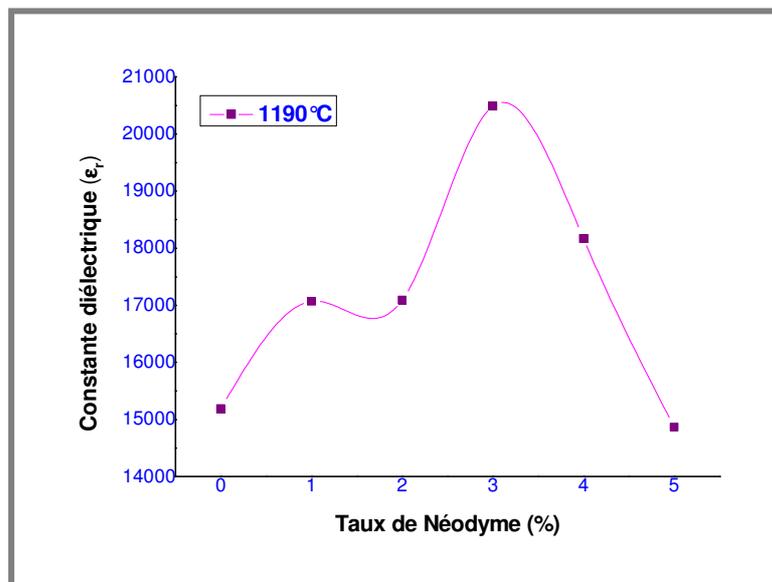


Figure III.8. Évolution de la constante diélectrique en fonction du taux de Néodyme à 1190°C

Le dopage par la Néodyme joue un rôle très important dans l'amélioration des propriétés diélectriques des céramiques de type PZT, car au voisinage de la frontière morphotropique de phase, la constante diélectrique devient de plus en plus élevée [15].

La constante diélectrique de la céramique étudiée augmente progressivement avec l'augmentation du taux de Néodyme atteignant un maximum (20489,51477) quand Nd (%)=3, puis elle diminue.

↳ Evolution de ϵ_r en fonction de la fréquence :

Les courbes de la figure (III.9-a et b, c) montrent la variation de la constante diélectrique à la température ambiante en fonction de la fréquence pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes températures de frittage (1100°C, 1150°C et 1190°C) :

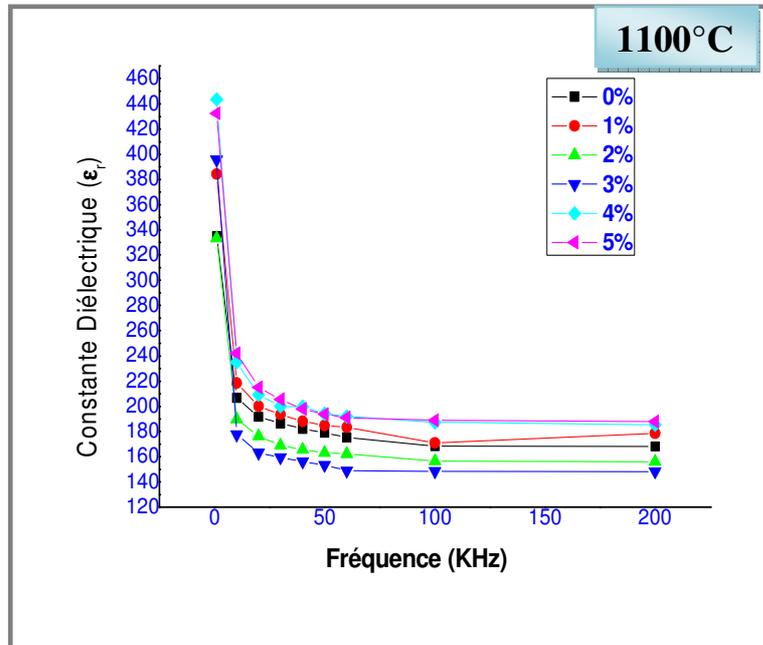


Figure III.9. (a)

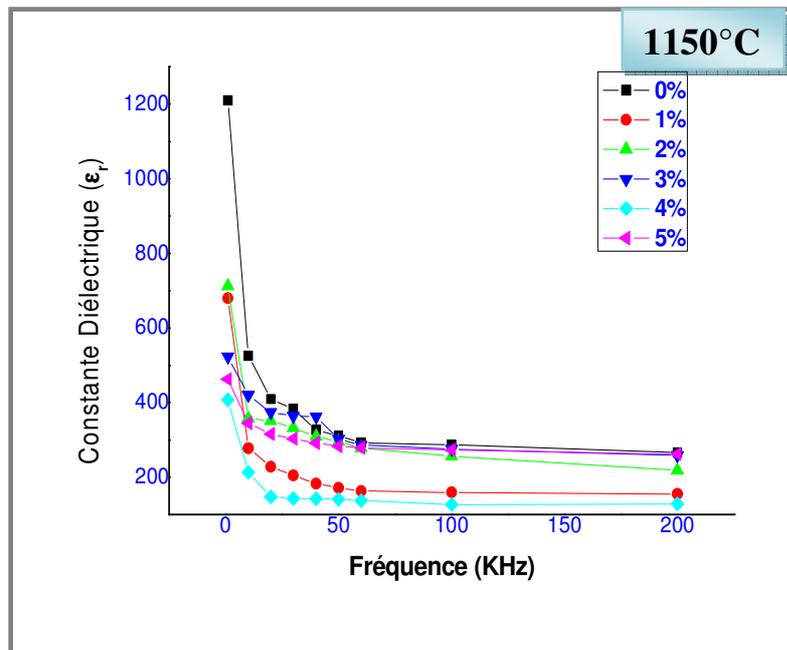


Figure III.9. (b)

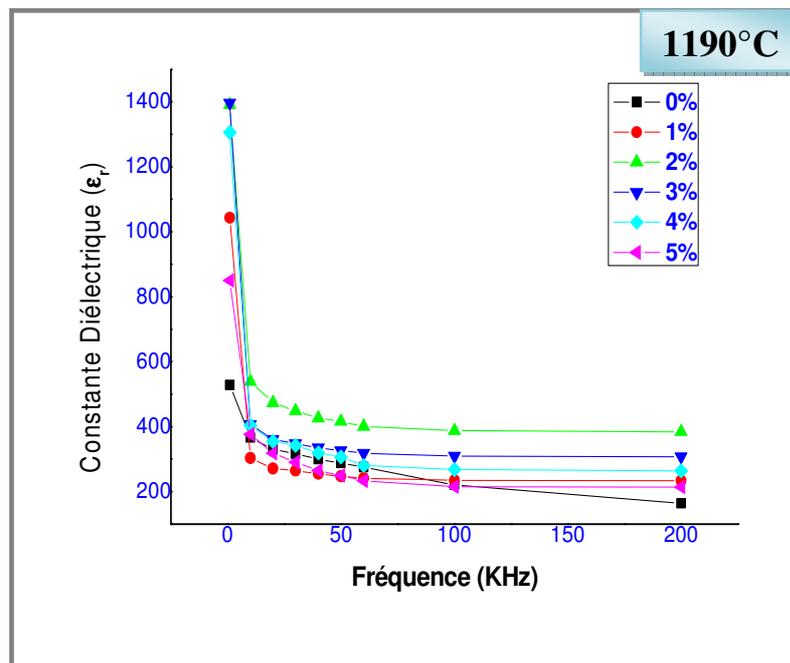


Figure III.9. (c)

Figure III.9. Évolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence à : 1100°C (a), 1150°C (b) et 1190°C(c)

D'après ces courbes on constate que les différents échantillons gardent les mêmes allures à différentes températures de frittage, c'est-à-dire la constante diélectrique montre une diminution quand la fréquence augmente pour l'ensemble des échantillons.

Certains auteurs [16,17] expliquent la valeur maximale de la constante diélectrique à la température ambiante et à des valeurs faibles de fréquence par l'existence des différents types de polarisation.

2-L'angle des pertes électrique ($\text{tg } \delta$)(Facteur de dissipation) :

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

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

La variation du facteur de dissipation ($\text{tg } \delta$), en fonction de la température pour tous les échantillons à différentes températures de frittage (1100, 1150 et 1190°C) quand la fréquence est maintenue constante (1KHz), est montrée dans la figure (III.10-a,b et c) :

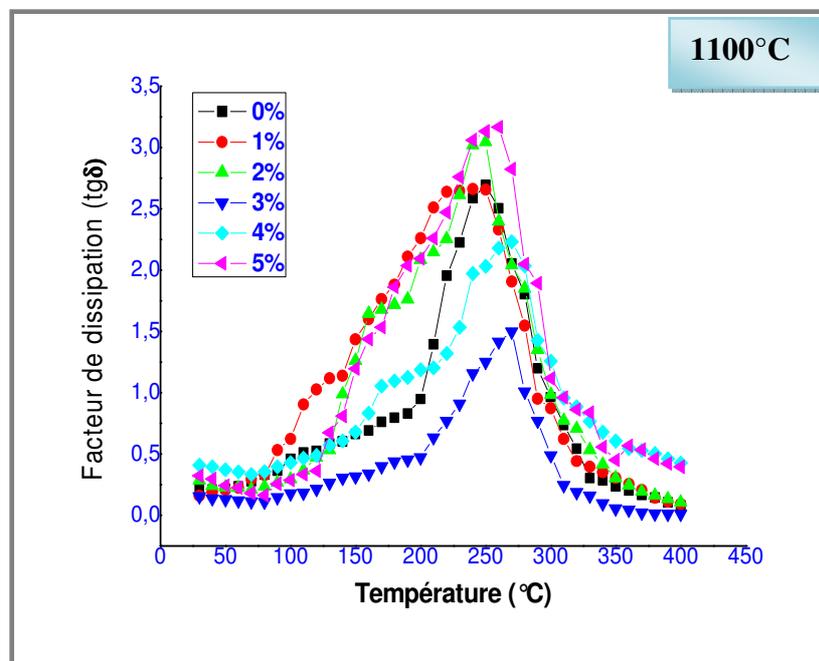


Figure III.10. (a)

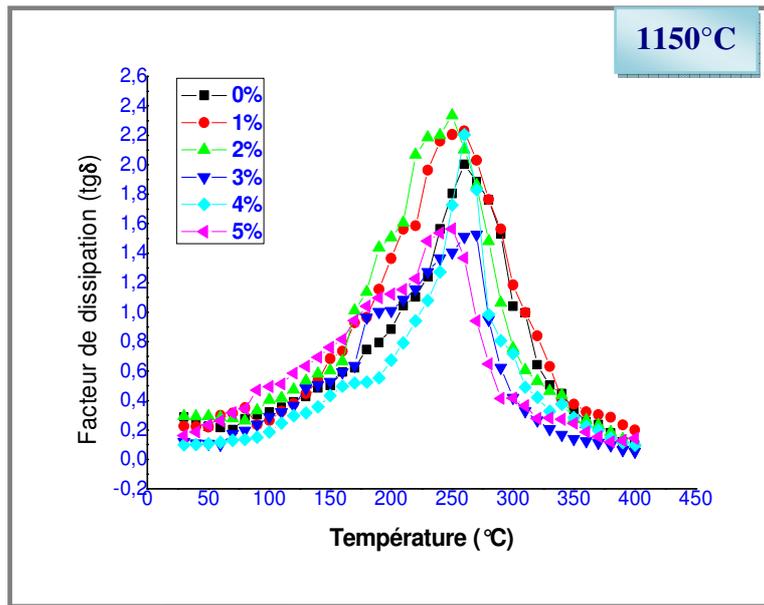


Figure III.10. (b)

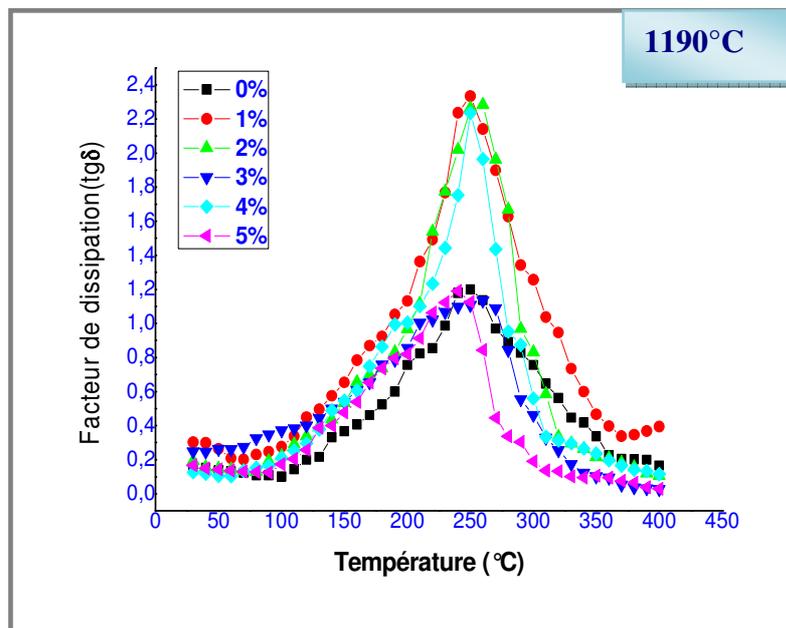


Figure III.10. (c)

Figure III.10. Évolution du facteur de dissipation en fonction de la température à : 1100°C (a), 1150°C (b) et 1190°C (c)

On peut noter que l'allure de l'ensemble des courbes est similaire à celles obtenue précédemment pour la permittivité diélectrique quelque soit la température de frittage.

L'angle des pertes croît avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur maximale à la température de transition qui traduit un maximum des pertes diélectriques du mélange dues aux mouvements dipolaires puis il diminue. Cette diminution causée par l'augmentation de la température entraîne une détérioration des propriétés du matériau qui sont liées au mouvement des murs des domaines [18,19].

La température correspondante au pic de dissipation est inférieure à celle correspondante au maximum de la permittivité diélectrique (ϵ_r).

↳ *Evolution de $\text{tg } \delta$ en fonction de la température de frittage :*

La variation du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage, à la température correspondante au pic de dissipation, est représentée dans la figure (III.11) :

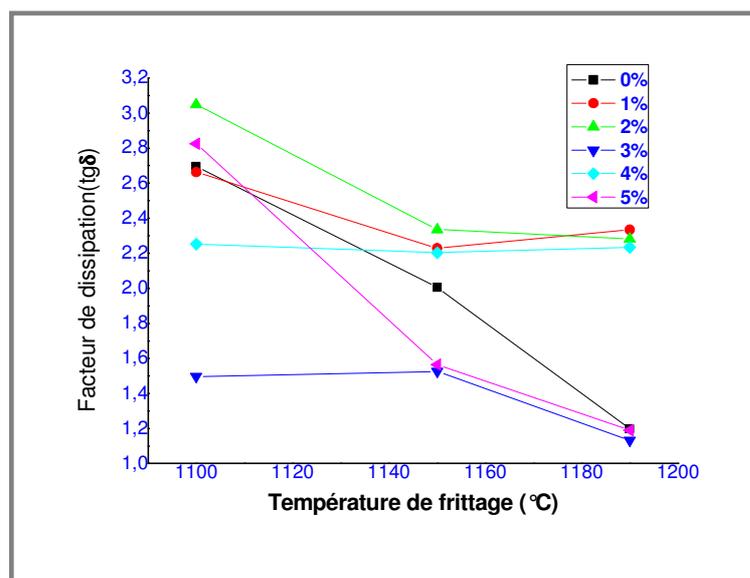


Figure III.11. Évolution du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage

Il est clair que, pour l'ensemble des échantillons dopés avec 0 ; 2 ; 3 et 5% de Néodyme l'angle de perte décroît avec la croissance de la température jusqu'à atteindre des valeurs minimales à 1190°C par contre pour les deux échantillons restantes (dopés avec 1 et 4%) l'angle de perte diminue avec l'augmentation de la température, il fait un point minimal à 1150°C puis il augmente jusqu'à la température de frittage 1190°C.

Mais comme il est observable les valeurs de l'angle de perte à 1190°C sont plus petites que celles trouvées à 1150°C surtout pour l'échantillon dopé avec 3% de Néodyme de valeur 1.333 %. Ceci confirme une fois de plus que : d'une part la température de frittage 1190°C est la température optimale où la céramique est plus dense et d'autre part que l'échantillon N° 4 de formule : $\text{Pb}_{0.955}\text{Nd}_{0.03}\text{Ba}_{0.015}[(\text{Zr}_{0.52},\text{Ti}_{0.48})_{0.75}(\text{Mn}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})_{0.25}]\text{O}_3$ est une composition de meilleures propriétés diélectriques.

↳ *Evolution de $\text{tg } \delta$ en fonction du taux de Néodyme:*

L'effet de la variation du taux de Néodyme sur le facteur de dissipation à la température ambiante est représenté par la figure (III.12) :

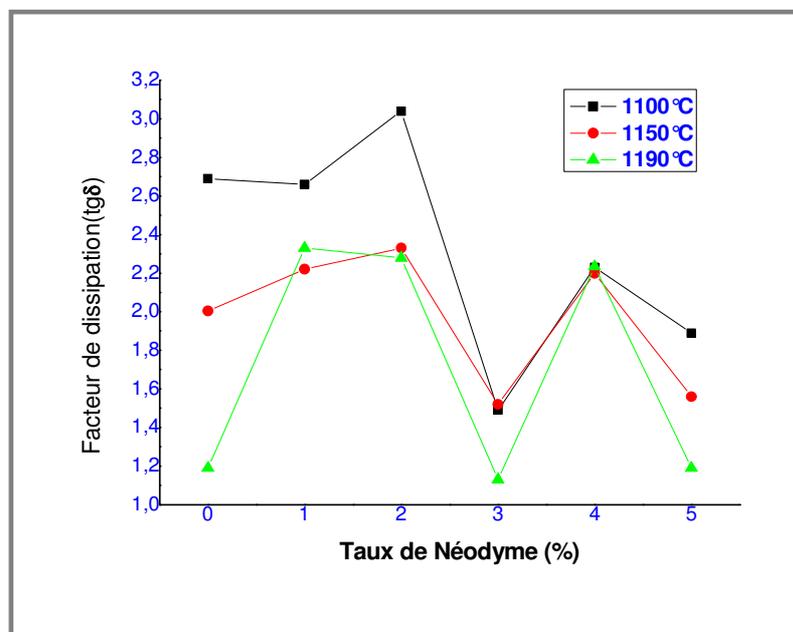


Figure III.12. Évolution du facteur de dissipation en fonction du taux de Néodyme

Pour les trois courbes de $\text{tg } \delta = f([\text{Nd}])$ on remarque deux sommets séparés par une valeur minimale du facteur de dissipation. Cette valeur est correspondante à la concentration 0.03 Mol de Néodyme.

↪ *Evolution de $\text{tg } \delta$ en fonction de la fréquence:*

La variation du facteur de dissipation de l'ensemble des échantillons à la température ambiante en fonction de la fréquence est illustrée dans la figure (III.13-a, b et c) :

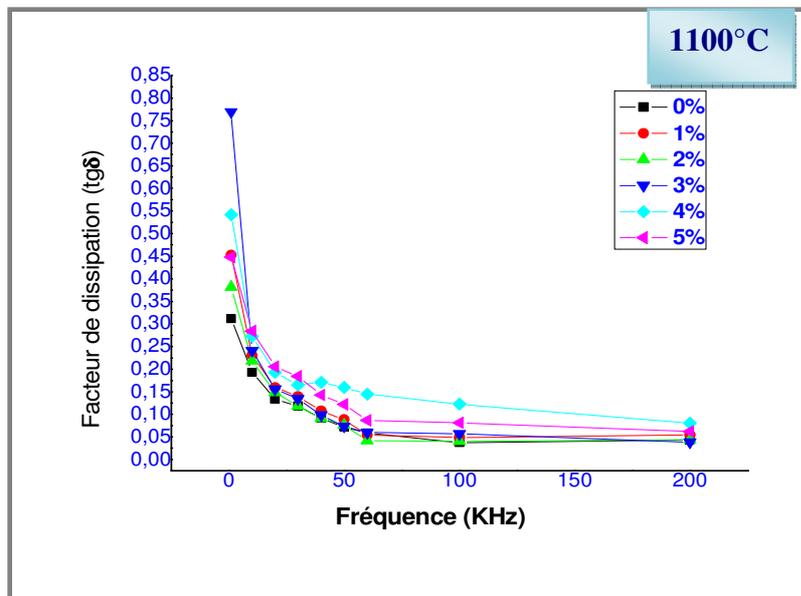


Figure III.13. (a)

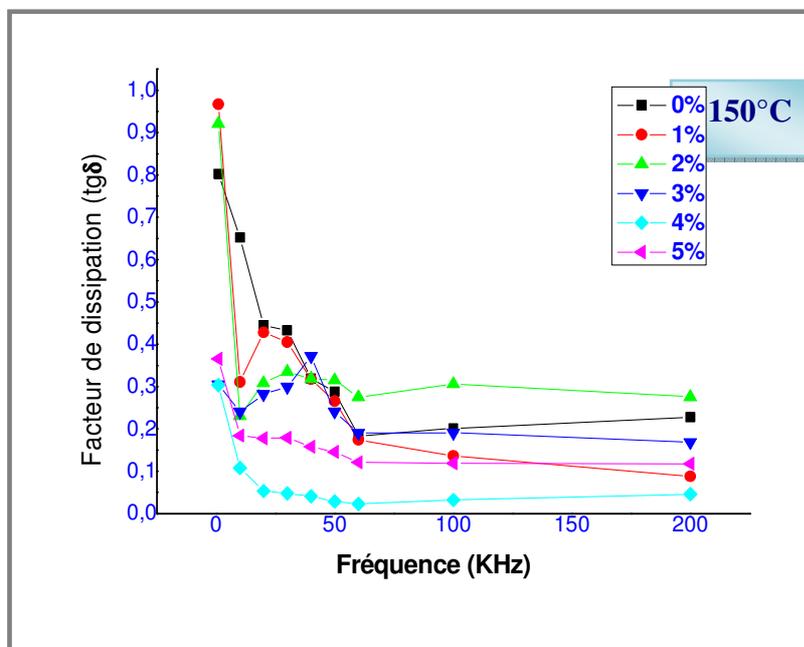


Figure III.13. (b)

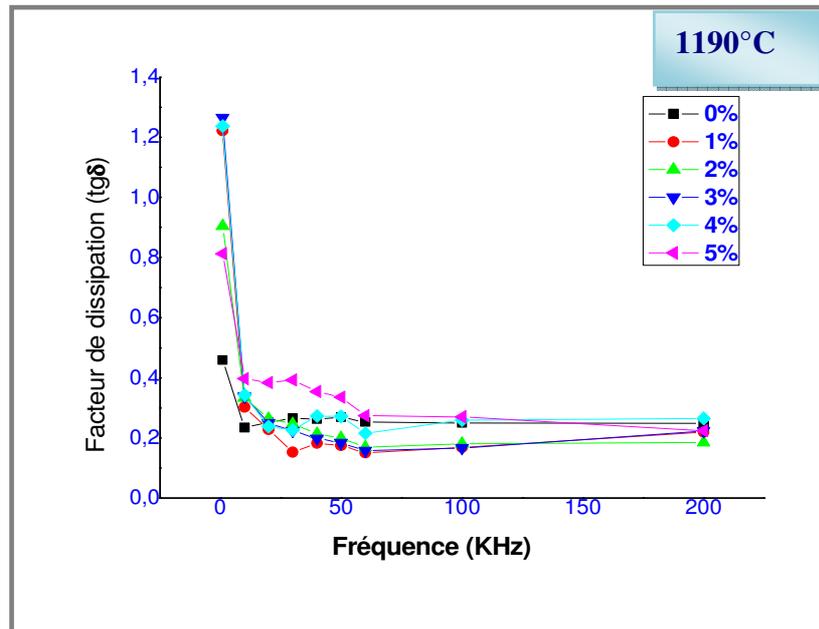


Figure III.13. (c)

Figure III.13. Évolution du facteur de dissipation en fonction de la fréquence à : 1100°C (a), 1150°C (b) et 1190°C(c)

D'après cette figure, on peut observer très clairement que les valeurs du facteur de dissipation diminuent au fur et à mesure avec l'augmentation de la fréquence, ceci caractérise un comportement normal pour les ferroélectriques en général [20,21].

Le résultat tiré à partir de ces courbes est : aux basses fréquences (1 à 100 kHz) les pertes diélectriques sont plus importantes qu'aux hautes fréquences, elles deviennent presque négligeables à 200 kHz.

4- la Résistivité (ρ) et la conductibilité (γ) :

La mesure de la résistivité et la conductibilité de nos échantillons permet de mieux caractériser leurs qualités électriques.

↳ Evolution de ρ et γ en fonction de la température :

L'étude de la variation de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température à 1KHz est illustrée par les figures (III. 14,15-a-b et c) pour des compositions dopées avec 0, 1, 2, 3, 4 et 5 % de Néodyme :

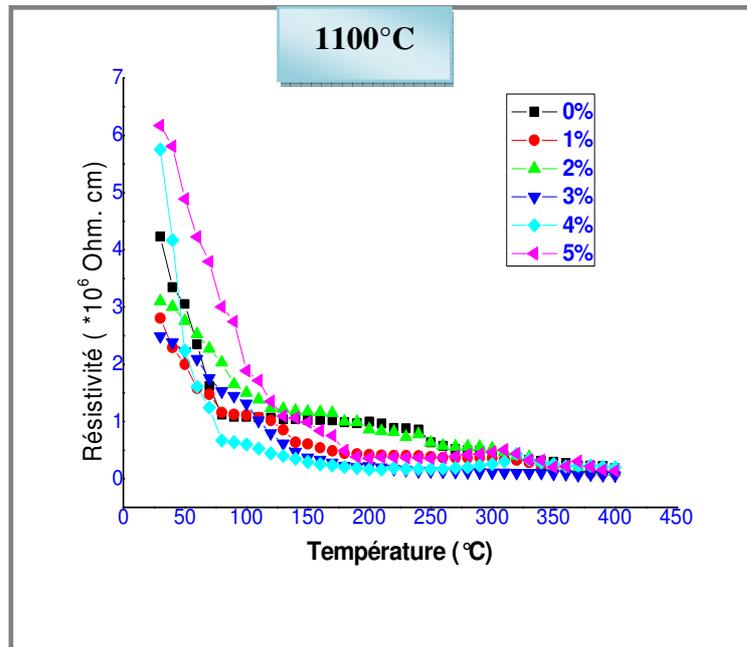


Figure III.14. (a)

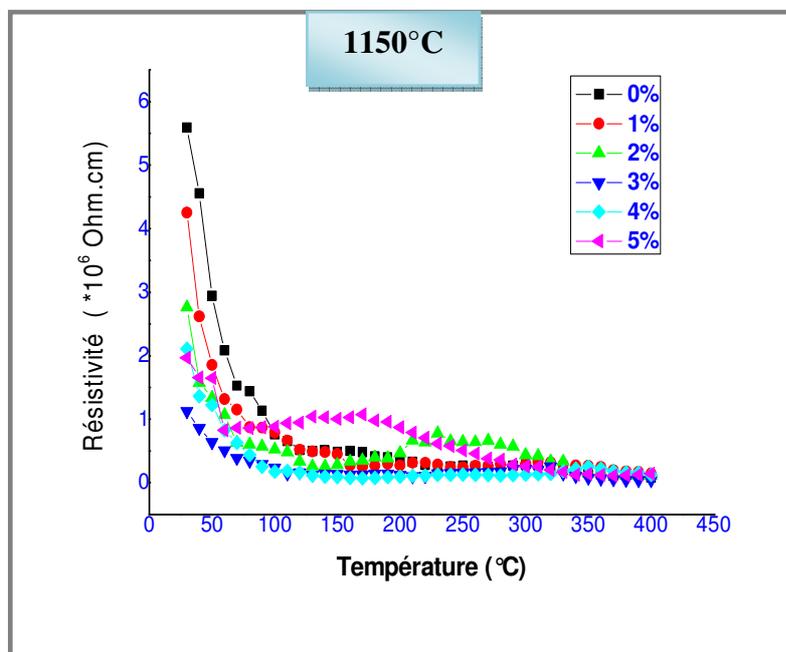


Figure III.14. (b)

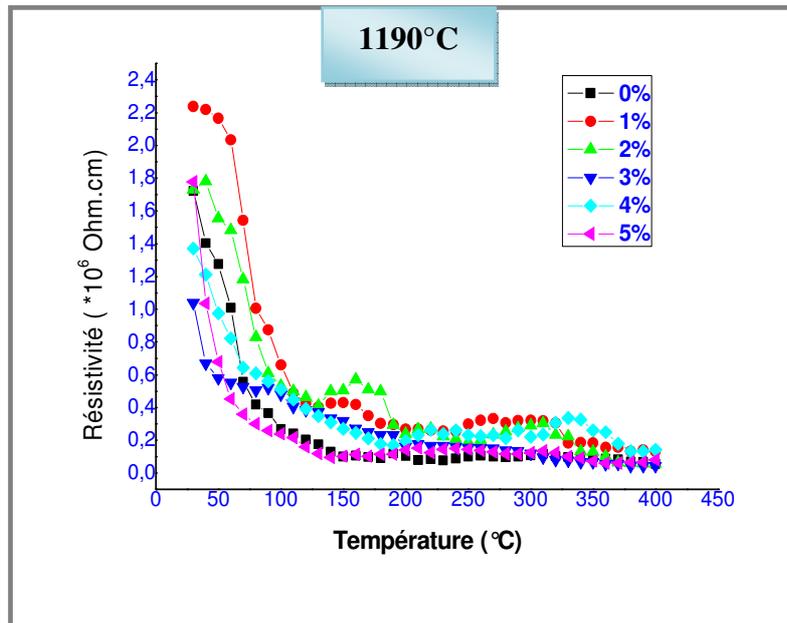


Figure III.14. (c)

Figure III.14. Évolution de la résistivité en fonction de la température à : 1100°C (a), 1150°C (b) et 1190°C(c)

Les courbes de la figure (III.14) montrent qu'il y a une relation relative entre la variation de la température et le facteur électrique (résistivité).

Plus la température du four ou la température de frittage croît plus la résistivité de chaque échantillon décroît lentement. Par exemple pour l'échantillon N°4 :

- Pour une même température de frittage à 50°C $\rho = 1.315 * 10^6$ (Ω .cm), à 250°C $\rho = 0.106 * 10^6$ (Ω .cm) et à 300°C $\rho = 0.077 * 10^6$ (Ω .cm)
- Pour une même température du four : à 1100°C $\rho = 0.083 * 10^6$ (Ω .cm), à 1150°C $\rho = 0.074 * 10^6$ (Ω .cm) et à 1190°C $\rho = 0.065 * 10^6$ (Ω .cm).

Ce qui implique qu'à haute température, l'énergie thermique peut être suffisante pour rompre quelques liaisons ioniques ou covalentes et entraîne une certaine mobilité des ions.

En revanche, la conductibilité électrique varie en sens inverse de la résistivité, elle croît avec l'augmentation de la température (frittage ou four) figure (III.15-a, b et c) :

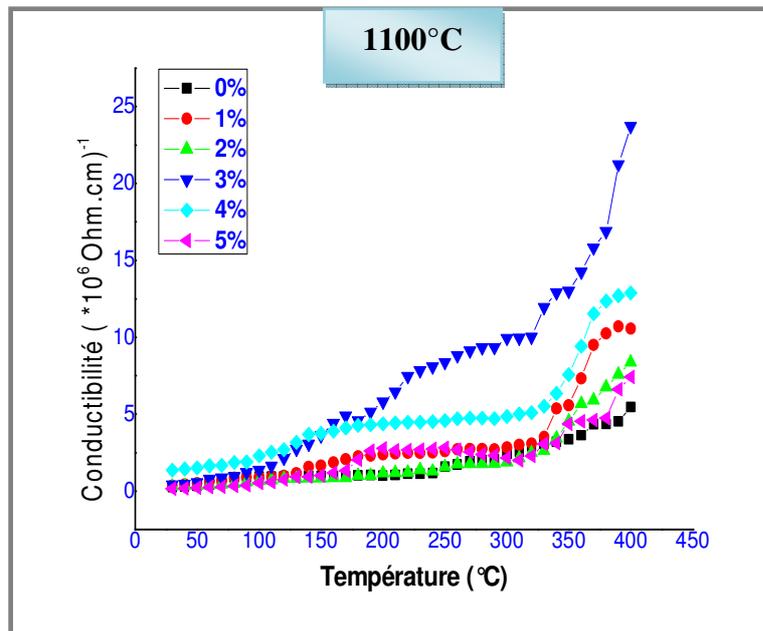


Figure III.15. (a)

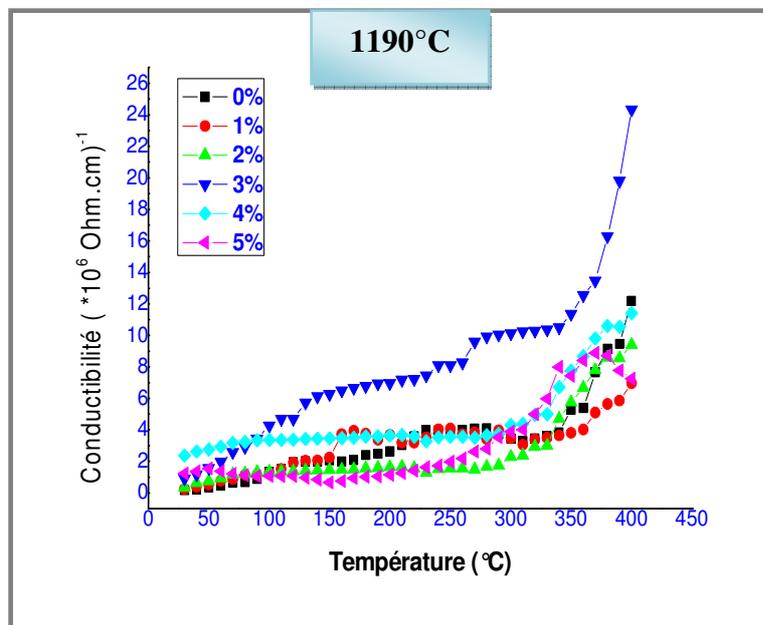


Figure III.15. (b)

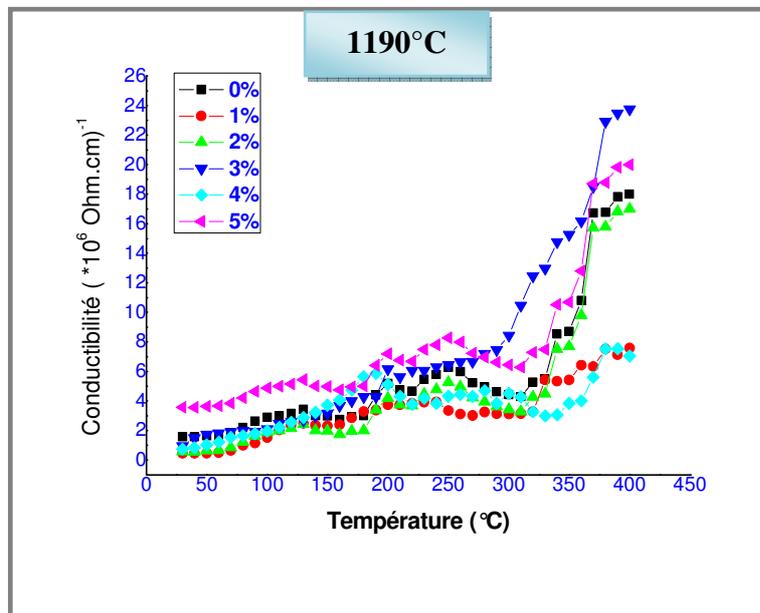


Figure III.15. (c)

Figure III.15. Évolution de la conductibilité en fonction de la température à : 1100°C (a), 1150°C (b) et 1190°C(c)

III-3-4-La rigidité électrique :

La mesure de la rigidité électrique a été faite pour tous nos échantillons frittés aux différentes températures, par application d'une haute tension qui augmente progressivement de 0 à 6 kV jusqu'au claquage.

La rigidité électrique de l'ensemble des échantillons vari entre 2.5 et 3 KV/mm.

III-3-5-Etude des propriétés piézoélectriques:

Les résultats de l'étude des propriétés diélectriques de l'ensemble des échantillons de formule $Pb_{(0.985-x)}Nd_xBa_{0.015}[(Zr_{0.52},Ti_{0.48})_{0.75}(Mn_{1/3},Sb_{2/3})_{0.25}]O_3$ dopés ou non dopés avec la Néodyme confirmées par les résultats de l'analyse par des rayons X, nous ont permis de bien choisir la composition convenable de la céramique qui nous donnera de bonnes propriétés piézoélectriques et on a pu conclure que la composition représentée par l'échantillon N°4 dopée avec **3%** de la Néodyme de formule:

$Pb_{0.955}Nd_{0.03}Ba_{0.015}[(Zr_{0.52},Ti_{0.48})_{0.75}(Mn_{1/3},Sb_{2/3})_{0.25}]O_3$ possède des excellentes caractéristiques diélectriques.

1-Facteur de couplage électromécanique planaire K_p :

Ce facteur, qui traduit l'aptitude d'une céramique à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique, est le facteur piézoélectrique le plus important.

↳ Evolution du K_p en fonction de la température de frittage :

La figure (III.16) nous montre l'évolution du facteur de couplage K_p de l'échantillon N°4 dopé avec **3%** de Néodyme en fonction de la température du frittage :

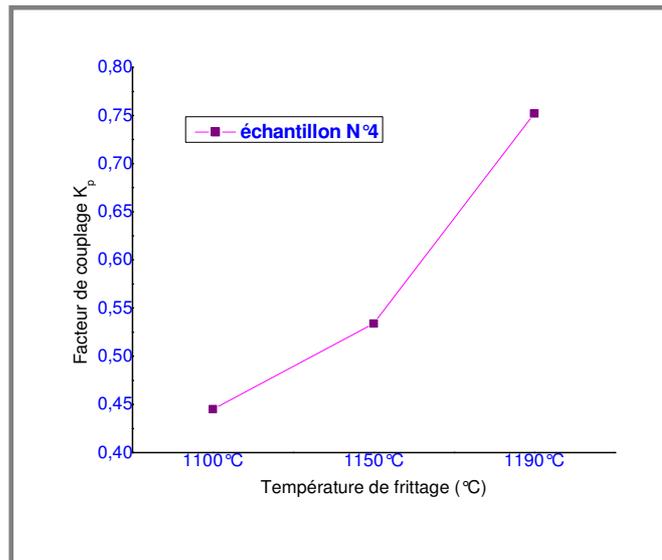


Figure III.16. Évolution du facteur de couplage en fonction de la température de frittage pour une composition dopée avec 3% de Néodyme

Il est clair que ce coefficient augmente rapidement avec l'augmentation de la température de frittage jusqu'à atteindre une valeur maximale de 0,7522 à 1190°C. Ce qui nous confirme que 1190°C est la température optimale.

↳ **Evolution du K_p en fonction du taux de Néodyme :**

L'influence du dopage sur le facteur de couplage est présenté sur la figure (III. 17).

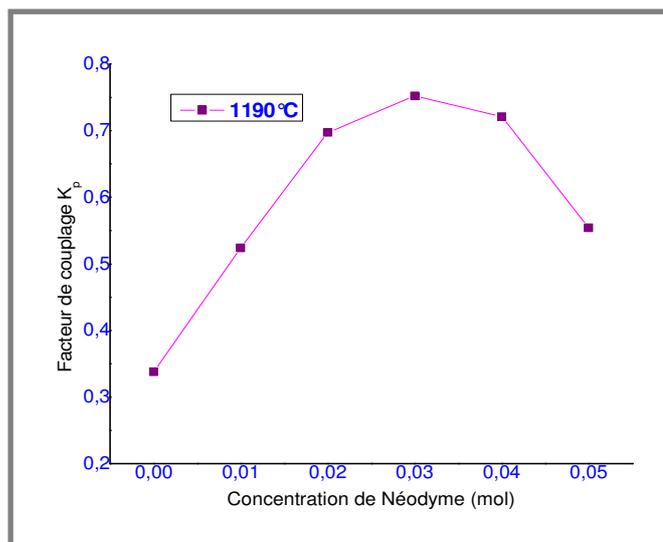


Figure III.17. Évolution du facteur de couplage en fonction du taux de Néodyme à 1190°C

La courbe de la figure (III.17) montre que ce facteur augmente progressivement avec la concentration de Néodyme jusqu'à atteindre un maximum pour $Nd (\%) = 3$ puis il diminue. Quand les sites vacants en Pb augmente où les dimensions des grains soient grandes sa peu engendrer des déformations au niveau de la maille se qui entraine une augmentation du K_p .

↳ *Evolution du K_p en fonction de la température:*

La variation de la température de mesure influe sur le coefficient de couplage K_p , cette dépendance est illustrée, pour l'échantillon N°4 dopé avec 3% de Néodyme à la température de frittage 1190°C, par la figure (III.18) :

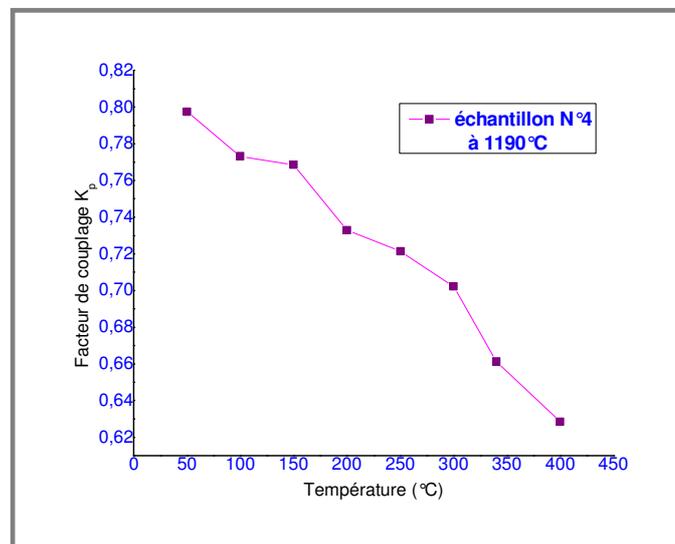


Figure III.18. Évolution du facteur de couplage en fonction de la température pour une composition dopée avec 3% de Néodyme à 1190°C

On observe une diminution progressive du facteur de couplage K_p . Cette diminution de K_p est due au fait que l'augmentation de la température favorise la mobilité des ions, ce qui entraine un mouvement aléatoire des moments dipolaires.

2-Coefficient piézoélectrique de charge d_{31} :

↳ Evolution de d_{31} en fonction de la température de frittage :

L'effet de la température de frittage sur la variation de d_{31} pour l'échantillon N°4 dopé avec 3% de Néodyme est représenté sur la figure (III.19) :

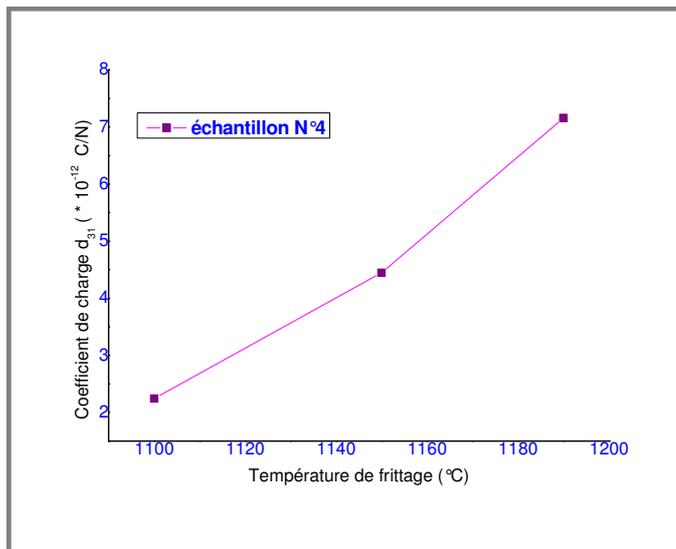


Figure III.19. Évolution du coefficient de charge en fonction de la température de frittage pour une composition dopée avec 3% de Néodyme

Cette courbe montre une augmentation du coefficient de charge d_{31} avec l'augmentation de la température de frittage jusqu'à atteindre une valeur maximale à la température de frittage optimale. Cette augmentation du coefficient d_{31} est expliquée par l'augmentation de la taille des grains durant le frittage à haute température [22].

↳ Evolution du d_{31} en fonction du taux de Néodyme :

La figure (III.20) montre la variation du coefficient piézoélectrique de charge d_{31} en fonction de la composition en Néodyme à la température de frittage 1190 °C :

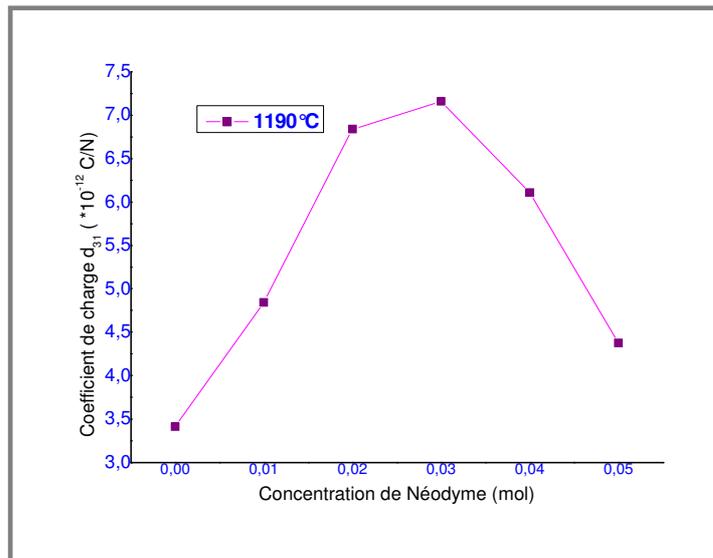


Figure III.20. Évolution du coefficient de charge en fonction du taux de Néodyme à 1190°C

On remarque clairement que ce coefficient croît avec l'augmentation du taux de Néodyme et prend des valeurs maximales à la composition dopée avec 3% de Néodyme (échantillon N°4). ceci pourrait être expliqué par l'augmentation du pourcentage de la phase rhomboédrique qui contient trois types de domaines. A la région de transition (T+R), la piézoélectricité, atteint sa valeur maximale, due aux interactions piézoélectriques des cinq domaines existant [23].

↳ **Evolution du d_{31} en fonction de la température:**

La figure (III.21) donne l'évolution du coefficient piézoélectrique de charge d_{31} en fonction de la température de la composition dopée avec 3% de Néodyme :

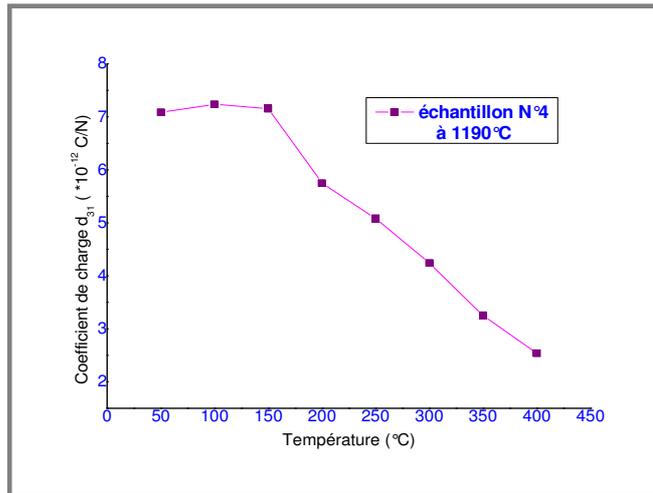


Figure III.21. Évolution du coefficient de charge en fonction de la température pour une composition dopée avec 3% de Néodyme à 1190°C

On remarque que ce coefficient diminue d'une manière presque linéaire avec l'augmentation de la température. Cette diminution est due aux agitations thermiques qui est responsable du désordre dans le matériau.

3-Coefficient piézoélectrique de tension g_{31} :

↳ *Evolution de g_{31} en fonction de la température du frittage :*

La figure (III.22), donne l'évolution du coefficient de tension g_{31} en fonction de la température de frittage :

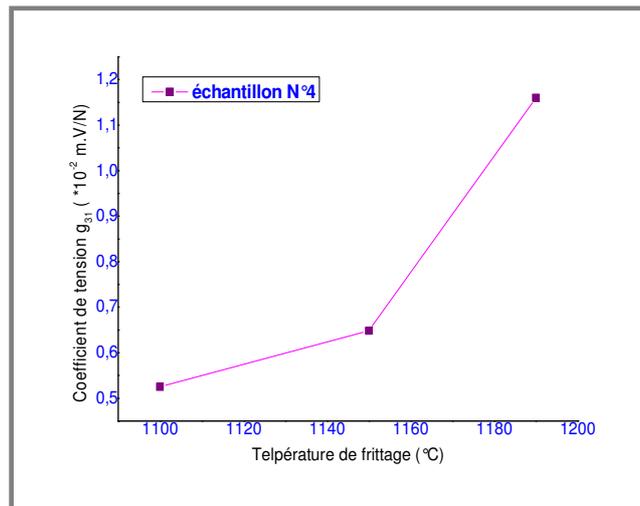


Figure III.22. Évolution du coefficient de tension en fonction de la température de frittage pour une composition dopée avec 3% de Néodyme à 1190°C

On note sur la figure (III.22), que le coefficient g_{31} augmente avec l'augmentation de la température de frittage, cette augmentation peut être expliquée par l'augmentation de la taille des grains [24].

↳ *Evolution de g_{31} en fonction du taux de Néodyme :*

La variation de taux de Néodyme influe sur le coefficient piézoélectrique de tension g_{31} , cette dépendance est illustrée par la figure (III.23) :

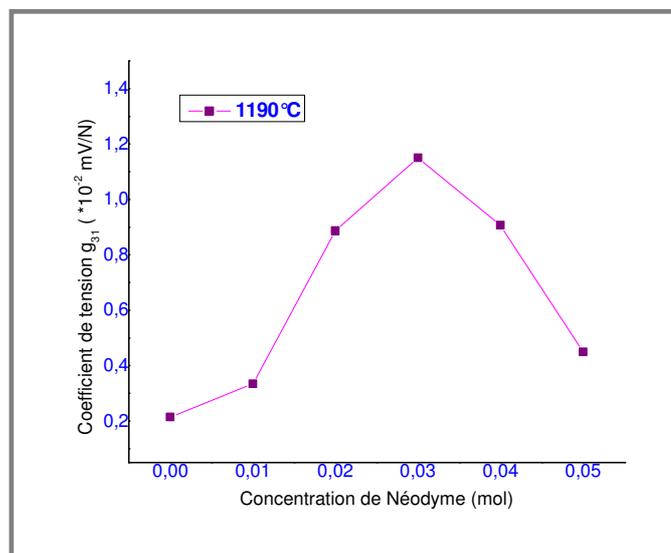


Figure III.23. Évolution du coefficient de tension en fonction du taux de Néodyme à 1190°C

Plus le taux de Néodyme croît plus le coefficient de tension g_{31} croît aussi mais à la concentration 3%, on constate une augmentation maximale de ce coefficient. Puis elle diminue dans la zone quadratique.

↳ *Evolution de g_{31} en fonction de la température :*

L'étude de l'évolution du coefficient de tension g_{31} en fonction de la température pour la composition dopée avec 3% de Néodyme, à une température de frittage égale 1190°C, est représentée sur la figure (III.24) :

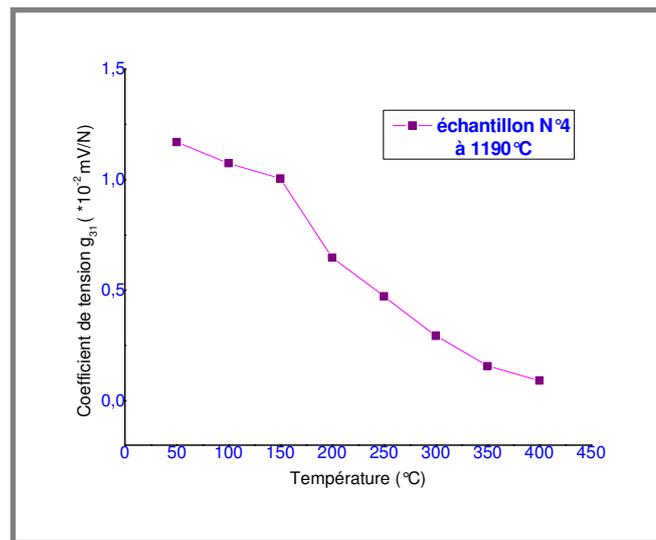


Figure III.24. Évolution du coefficient de tension en fonction de la température pour une composition dopée avec 3% de Néodyme à 1190°C

On constate que ce coefficient diminue quand la température augmente. De manière générale, les coefficients piézoélectriques évoluent contrairement en fonction de la température. Ce qui aurait pour conséquence une diminution des propriétés piézoélectriques des compositions.

III-3-6-Etude des propriétés mécaniques :

1-Facteur de qualité mécanique Q_m :

↳ *Evolution de Q_m en fonction de la température de frittage :*

L'influence de la température de frittage sur le facteur de qualité mécanique Q_m est présentée sur la figure (III.25) :

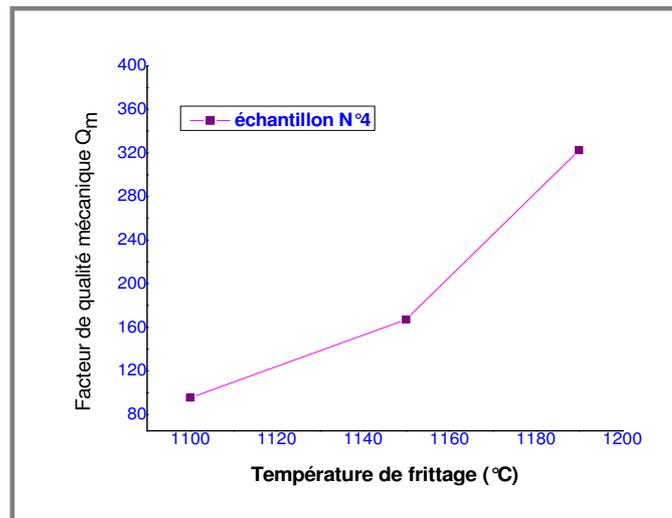


Figure III.25. Évolution du facteur de qualité mécanique en fonction de la température de frittage pour une composition dopée avec 3% de Néodyme

L'évolution du facteur de qualité mécanique Q_m en fonction de la température de frittage est la même que celle pour d_{31} et g_{31} . C'est-à-dire, on observe une augmentation du facteur Q_m avec l'augmentation de la température de frittage pour prendre des valeurs maximales à la température de frittage optimale 1190°C [25].

↳ **Evolution de Q_m en fonction du taux de Néodyme :**

La variation du facteur de qualité mécanique Q_m en fonction de la température de frittage est illustrée sur la figure (III.26) :

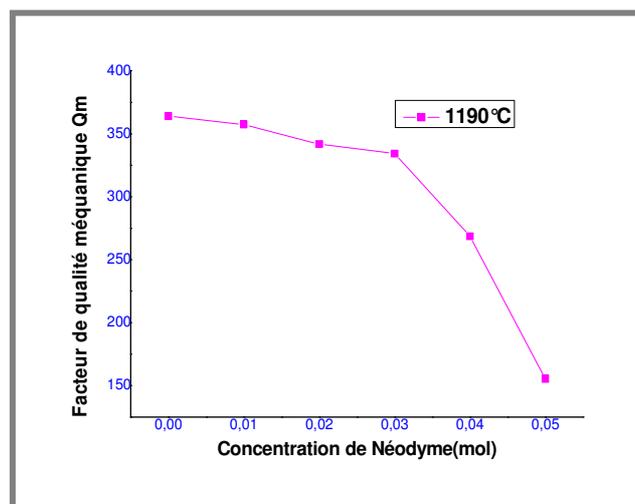


Figure III.26. Évolution du facteur de qualité mécanique en fonction de la concentration de Néodyme à 1190°C

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.

D'après la courbe il est clair que le facteur de qualité mécanique diminue avec l'augmentation du taux de Néodyme jusqu'à atteindre une valeur minimale à la concentration 5% de Néodyme.

↳ *Evolution de Q_m en fonction de la température :*

L'influence de la température sur le facteur de qualité mécanique pour une composition dopée avec 3% de Néodyme à la température de frittage 1190°C est représenté dans la figure (III.27) :

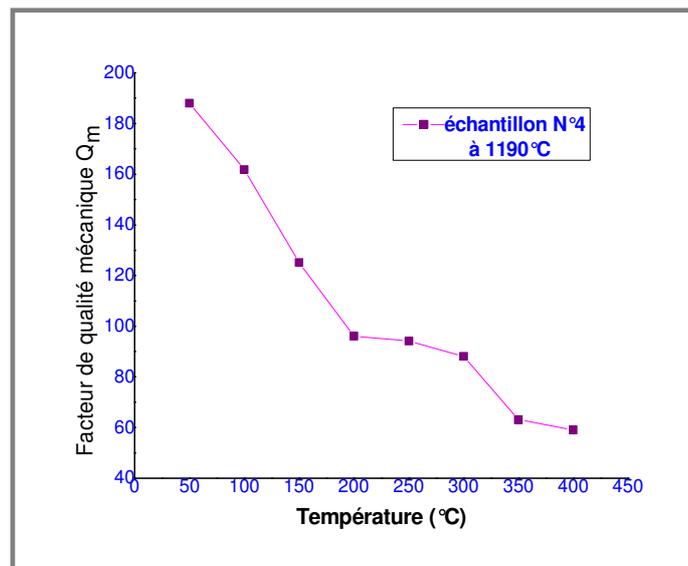


Figure III.27. Évolution du facteur de qualité mécanique fonction de la température pour une composition dopée avec 3% de Néodyme à 1190°C

Cette courbe montre que l'augmentation progressive de la température est suivie d'une diminution continue du facteur Q_m .

2-Module de Young E:

↳ Evolution de E en fonction de la température de frittage :

La variation de ce module en fonction de la température de frittage pour une composition dopée avec 3% de Néodyme est illustrée dans la figure (III.28) :

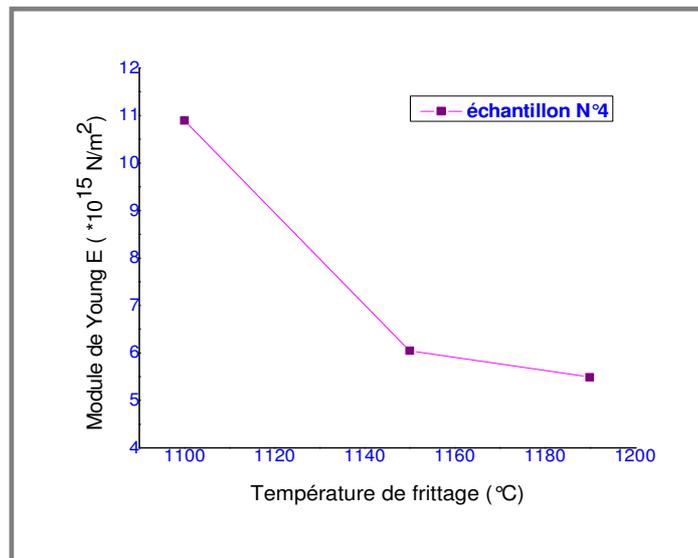


Figure III.28. Variation du module de Young en fonction de la température de frittage pour une composition dopée avec 3% de Néodyme

Il est clair qu'il y a une chute du module de Young jusqu'à atteindre une valeur minimale à la température de frittage 1190°C ce qui explique que à cette température de frittage notre céramique est bien compacté et il est très dur.

↳ Evolution de E en fonction du taux de Néodyme :

La figure (III.29) montre la variation du module de Young en fonction du taux de Néodyme à la température de frittage 1190°C :

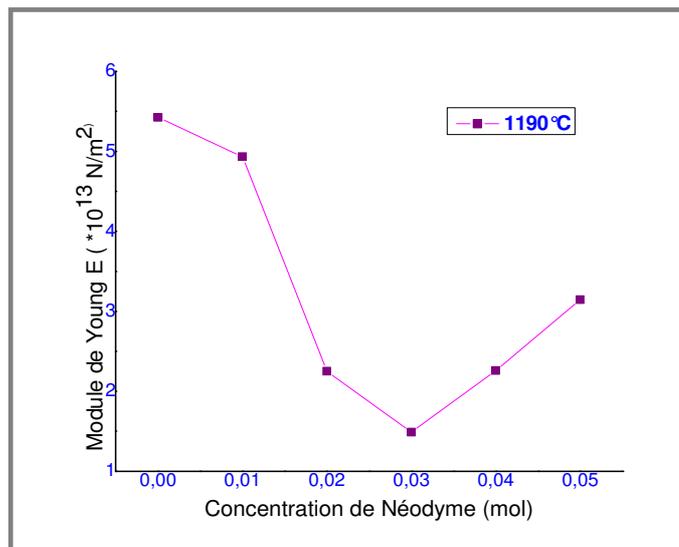


Figure III.29. Variation du module de Young en fonction du taux de Néodyme à 1190°C

D'après le graphe le module diminue avec l'augmentation du taux de Néodyme jusqu'à atteindre une valeur minimale à la concentration 0.03 mol de Néodyme au voisinage de la phase de transition, puis il commence à augmenter. La diminution de ce facteur peut être expliquée par la diminution progressive de la tétragonalité et les fortes forces d'attractions qui empêchent la vibration des dipôles [26].

↳ **Evolution de E en fonction de la température :**

L'influence de la température sur le module de Young est présentée sur la figure (III.30).

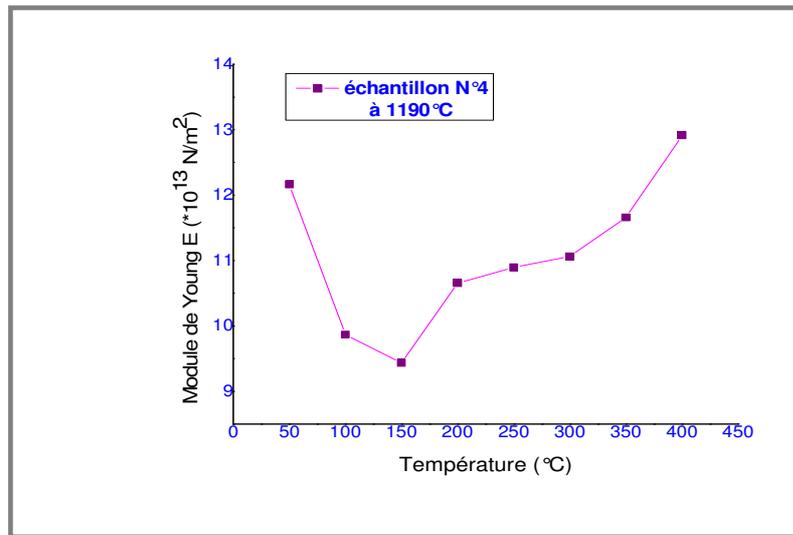


Figure III.30. Variation du module de Young en fonction de la température pour une composition dopée avec 3% de Néodyme à 1190°C

Cette courbe montre que l'augmentation progressive de la température est suivie d'une diminution continue du module. Jusqu'à la température 150°C puis il augmente progressivement jusqu'à atteindre une valeur maximale à 400°C.

Références bibliographiques

- [1] **H. Huang, P. Hing.** “ *The relationship between the mechanical properties and microstructure of sintered PZT*”. *J. Mater.Proce. Tech.* 89-90 (1999) 538-543.
- [2] **P. Ari- Gur and L. Benguigui,** *Sol. Stat. Common*, 15, p 1077-1079, (1974).
- [3] **N. Uchida and T. Ikeda,** *J. Appl. Phys, Japan* 4, p 867, (1965).
- [4] **A. I. Kingon, P. J. Terblanche and J. B. Clark,** *Ceramics international* 8, p108, (1982).
- [5] **L. Benguigui,** *Solid state Common*, 11[6], p 825, (1972).
- [6] **A. Isuppov,** *Sov. Phys. Solid State* 12, p 1084, (1970).
- [7] **O. Tomeji, et al,** “*Perovskite formation process in Pb(Ti, Zr)O₃ Ceramics containing SiO₂*”, *Japan*, (1973).
- [8] **A. Richard et al,** *J. Am. Ceram, Soc.* 56 [9], p 486-488, (1973).
- [9] **F. Kahoul,** “*Synthèse et élaboration d'un nouveau matériau de céramique (1-x)Pb(Zry Ti_{1-y})O₃-xSm(Fe³⁺_{0.5}, Nb⁵⁺_{0.5})O₃*”, *Thèse de Magister. Université de Biskra*, (2007).
- [10] **L. Ben Amor,** “*Détermination des propriétés diélectriques et piézoélectriques des céramiques : xPbZrO₃-yPbTiO₃-zPb(Fe_{1/5}, Ni_{1/5}, Nb_{3/5})O₃*”, *Thèse de Magister. Université de Biskra*, (2005).
- [11] **A. Garg, T.C. Goel,** “*Mechanical and electrical properties of PZT ceramics (Zr: Ti= 0.40:0.60) related to Nd⁺³ addition*”. *Materials Science and Engineering B60*(1999) 128-132.

- [12] **A. Benayad**, “*Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique : élaboration, caractérisation et application*”, Thèse de doctorat. Université de Lyon, (2005).
- [13] **O. Ohtaka, R. Vonder Muhl, J. Ravez**, *Journal of the American Ceramic Society*, vol 78, No3,p 805-808, (1995).
- [14] **L. Chuc**, *Ouvrage Scien. Phys. Techn. L'IPH*, 62 (1986).
- [15] **T. Takaashi, H. Yamamura and S. Shirasaki**, *solide satte communication*”, 24 (1977) 771.
- [16] **Z. He, J. Ma, R. Zhang, T. Li**, *J. Eur. Ceram. Soc.*23,p1943-1947, (2003).
- [17] **Y. Xu**, *Ferroelectric materials and their applications*, North-Holland, Amsterdam, (1991).
- [18] **A. Norwick, B. Berry**, *an elastic relaxations in crystalline solids*, New York, academic press, p1-3, (1972).
- [19] **Z. Yang, H. Li, X. Zong, Y. chang** “ *Structure and electrical properties of PZT-PMS-PZN piezoelectric ceramics*”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2005
- [20] **Z. He, J. M. R. ZHANG, T. Li**, “*Fabrication and characterization of bilayered Pb(Zr, Ti)O₃ based ceramics*, *materials Letters*” 56, (2002).
- [21] **Z. HE, J. Ma, R. Zhang**, *Ceram. Int.* 30, p1353-1356, (2004).
- [22] **C. A. Randall, N. Kim, J. P. Kucera, W. Cao, T. R. Shrout**, *J.Am.*
- [23] **A. Tawfik, M. Barket**, “ *Counter current compensation of double doped Pb(Zr_{1-x} Ti_x)O₃ piezoelectric ceramics*”. *Interceram. Vol.40* (1991)231.

- [24] K. Okazaki, K. N. Nagata, *J. Am. Ceram. Soc.* 56, p83, (1973).
- [25] C-Y. Chen, Y. Hu, H-L. Lin, W-Y. Wei, "Influence of the sintering temperature on phase development in PMnN-PZT ceramics», *Ceramics International* 33(2007)263-268.
- [26] A. Boutarfaia et S. E Bouaoud, "Tetragonal and Rhombohedral phase co-existence in the system: $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ - $Pb(Fe_{1/5}, Ni_{1/5}, Sb_{3/5})O_3$ ". *Ceram. Int.* 22 (1996) 281-286.



Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Les composés de la solution solide de Zirconate- titanate de plomb, notée PZT, de formule générale $Pb_{(0.975-x)}Nd_xBa_{0.015}[(Zr_{(1-y)}Ti_y)_{0.75}(Mn_{1/3},Sb_{2/3})_{0.25}]O_3$ tel que $x = 0, 01, 0.02, 0.03, 0.04$ et 0.05 mol, ont été préparés à partir d'un mélange d'oxydes par un procédé classique.

Les caractéristiques diélectriques et ferroélectriques trouvées de la solution solide sont en accord avec la littérature.

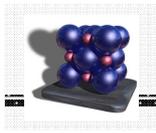
L'étude de l'influence de l'addition de Nd^{3+} a permis de dégager les résultats suivants :

- *La densité, la constante diélectrique, le facteur de couplage, le coefficient piézoélectrique de charge, Le coefficient piézoélectrique de tension augmentent avec l'addition de Nd_2O_3 et ils font une pointe à 3% puis ils diminuent.*
- *le module d'Young diminue avec l'addition de Nd_2O_3 et il fait une pointe à 3% puis il augmente.*
- *Le facteur de qualité mécanique diminue d'une manière continue avec l'addition de Nd_2O_3 .*



Conclusion générale

- *L'addition continue de Nd^{+3} favorise la croissance des sites vacants de Pb^{2+} .*
- *Les coefficients piézoélectriques évoluent contrairement en fonction de la température. Ce qui aurait pour conséquence une diminution des propriétés piézoélectriques des compositions par contre les propriétés diélectriques augmentent avec l'augmentation de la température.*



INTRODUCTION GENERALE

Depuis un siècle, les matériaux piézoélectriques ont contribué au développement de nouvelles technologies, en particulier le titane-zirconate de plomb (PZT) qui présente de forts coefficients, qu'ils soient piézoélectriques ou diélectriques.

Au milieu des années 1980, ces propriétés piézoélectriques et diélectriques remarquables des zirconate-titane de plomb (PZT) ont rendu possible de multiples applications industrielles, notamment dans les domaines de l'automobile, de l'aéronautique, du médical et des télécommunications.

Grâce aux effets piézoélectriques direct et inverse, les matériaux PZT peuvent être utilisés en tant qu'actionneurs et/ou en tant que capteurs dans divers systèmes tels que les générateurs d'impulsions, les hydrophones, en contrôle non destructif, en imagerie médicale ou encore en acoustique sous-marine.

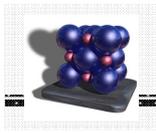
Il est nécessaire d'améliorer les propriétés des matériaux piézoélectriques et d'accroître la stabilité de certains coefficients piézoélectriques sous haut niveau de sollicitation (champ électrique et contrainte mécanique). Les propriétés des solutions solides de PZT peuvent être modulées par adjonction d'un ou de plusieurs cations qui vont se substituer au Pb^{2+} ou au couple (Zr^{4+}/Ti^{4+}) [1]. Cette opération de substitutions dans le réseau cristallin est appelée **DOPAGE**.

L'élaboration des diverses céramiques dopées a été réalisée par la méthode de « mélange de poudres d'oxydes (et de carbonates) par voie solide [2].

L'objectif de cette étude est la recherche d'une céramique de type PZT possédant des caractéristiques stables et bien définies.

C'est dans ce cadre que ce travail de thèse a été effectué. Il concerne essentiellement la recherche d'un nouveau matériau céramique piézoélectrique du système :

$Pb_{(0.975-x)}Nd_xBa_{0.015}[(Zr_{(1-y)},Ti_y)_{0.75}(Mn_{1/3},Sb_{2/3})_{0.25}]O_3$ et l'étude de l'influence de l'ion Nd^{3+} sur les propriétés piézoélectriques et diélectriques de ce système en déterminant la composition possédant des meilleures propriétés microstructurales, diélectriques, piézoélectriques et mécaniques à la température optimale de frittage

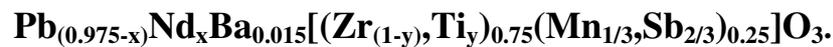


Ce travail est présenté en trois chapitres :

Les notions nécessaires à la compréhension du phénomène piézoélectrique et ferroélectrique sont présentées dans le premier chapitre, ainsi que la structure de la céramique de type Zircono-Titane de Plomb (**PZT**) et ses caractéristiques en fonction de la nature de ses dopants sont donc rappelées, après un bref rappel concernant l'utilisation des céramiques piézoélectriques.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation de la technique expérimentale pour l'élaboration des échantillons en céramiques par vois solide ; la caractérisation morphologique par microscope électronique à balayage (**MEB**) et les différentes techniques expérimentales pour les caractérisations physiques.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'effet de l'addition de Nd^{3+} sur la microstructure et les propriétés diélectriques et piézoélectriques du système :



Enfin, la conclusion résume tout d'abord l'essentiel de notre travail, puis présente les résultats optimaux trouvés dans cette étude.



Liste des Figures

Figures chapitre I

Figure.I.1:	Polarisation diélectrique	10
Figure.I.2 :	Effet piézoélectrique direct (a) et effet piézoélectrique inverse(b)	13
Figure.I.3 :	Organigramme des classes cristallines	17
Figure.I.4 :	Représentation schématique de l'effet piézoélectrique	18
Figure.I.5 :	Numérotation des directions	21
Figure.I.6 :	Echantillon sous forme de disque	22
Figure.I.7 :	Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores	24
Figure.I.8 :	Représentation schématique des domaines ferroélectriques	24
Figure.I.9 :	Illustration schématique des murs de domaines de 180 et de 90°	25
Figure.I.10 :	Dipôles électriques dans une céramique piézoélectrique : a) avant polarisation b) durant la phase de polarisation c) après polarisation	26
Figure. I.11 :	Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique	27
Figure.I.12:	Transition de phase de type displacif dans BaTiO ₃ de structure pérovskite A= Ba, B=Ti	29
Figure. I.13 :	Maille élémentaire idéale de la pérovskite simple cubique ABO ₃	32
Figure. I.14 :	Maille géométrique cubique de la pérovskite ABO ₃ cubique	33
Figure. I.15 :	Maille cubique de PZT	35
Figure. I.16 :	Représentation du réseau tridimensionnel des octaèdres	36
Figure. I.17 :	Distorsions de la structure pérovskite	36
Figure. I.18 :	Diagramme de phase des solutions solides de type PZT	37
Figure. I.19 :	Dispositions des axes de polarisation spontanée pour une maille quadratique et rhomboédrique	39



Figures chapitre II

Figure.II.1:	Les principales étapes pour la préparation des céramiques de type PZT	50
Figure. II.2 :	Appareillage utilisé dans le broyage	51
Figure. II.3 :	Appareillage utilisé dans le compactage	51
Figure. II.4 :	Four utilisé dans la calcination	52
Figure. II.5 :	Le cycle thermique	52
Figure. II.6 :	Principe de pressage	53
Figure. II.7 :	Evolution de l'activité de PbO en fonction de la température pour différents mélanges	54
Figure. II.8 :	Dispositif de frittage	55
Figure. II.9 :	Four utilisé dans le frittage	55
Figure. II.10 :	Mécanisme de transfert de matière	56
Figure. II.11 :	Appareillage utilisé pour calculer la densité	57
Figure.II.12:	Schéma du M.E.B	59
Figure. II.13 :	Pastilles métallisées	60
Figure. II.14 :	Montage expérimental d'une mesure directe	61
Figure. II.15 :	Schéma équivalent d'un condensateur	63
Figure. II.16 :	Montage représentant la méthode de mesure de la tension de claquage d'un isolant	65
Figure. II.17 :	Schéma représentant le processus de polarisation	66
Figure. II.18 :	Schéma représentant le principe de la méthode résonance – antirésonance	67





Figures chapitre III

Figure.III.1:	Evolution de la densité en fonction de la température de frittage	76
Figure.III.2 :	Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage	77
Figure.III.3 :	Evolution de la densité en fonction du taux de Néodyme à : 1100°C, 1150°C et 1190°C	78
Figure.III.4 :	Les photographies prises par le microscope électronique à balayage pour la composition dopée ave 2% de Néodyme à 1100°C	80
Figure.III.5 :	Les photographies prises par le microscope électronique à balayage pour la composition dopée ave 3% de Néodyme à 1100°C	81
Figure.III.6 :	Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température à : 1100°C, 1150°C et 1190°C	82
Figure.III.7 :	Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage	84
Figure.III.8 :	Evolution de la constante diélectrique en fonction du taux de Néodyme à : 1100°C, 1150°C et 1190°C	85
Figure.III.9 :	Evolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence à : 1100°C, 1150°C et 1190°C	86
Figure.III.10 :	Evolution du facteur de dissipation en fonction de la température à : 1100°C, 1150°C et 1190°C	88
Figure.III.11 :	Evolution du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage	90
Figure.III.12:	Evolution du facteur de dissipation en fonction du taux de Néodyme à : 1100°C, 1150°C et 1190°C	91
Figure.III.13 :	Evolution du facteur de dissipation en fonction de la fréquence à : 1100°C, 1150°C et 1190°C	92
Figure.III.14 :	Evolution de la résistivité en fonction de la température à : 1100°C, 1150°C et 1190°C	94
Figure.III.15 :	Evolution de la conductibilité en fonction de la température à :	



Liste des Figures

	1100°C, 1150°C et 1190°C	96
Figure.III.16 :	Evolution du facteur de couplage en fonction de la température de frittage pour une composition dopée avec 3% de Néodyme	99
Figure.III.17 :	Evolution du facteur de couplage en fonction du taux de Néodyme à : 1190°C	99
Figure.III.18 :	Evolution du facteur de couplage en fonction de la température pour une composition dopée avec 3% de Néodyme à 1190°C	100
Figure.III.19 :	Evolution du coefficient de charge en fonction de la température de frittage pour une composition dopée avec 3% de Néodyme	101
Figure.III.20 :	Evolution du coefficient de charge en fonction du taux de Néodyme à : 1190°C	102
Figure.III.21 :	Evolution du coefficient de charge en fonction de la température pour une composition dopée avec 3% de Néodyme	103
Figure.III.22 :	Evolution du coefficient de tension en fonction de la température de frittage pour une composition dopée avec 3% de Néodyme	103
Figure.III.23 :	Evolution du coefficient de tension en fonction du taux de Néodyme à : 1190°C	104
Figure.III.24 :	Evolution du coefficient de tension en fonction de la température pour une composition dopée avec 3% de Néodyme à : 1190°C	105
Figure.III.25 :	Evolution du facteur de qualité mécanique en fonction de la température de frittage pour une composition dopée avec 3% de Néodyme	106
Figure.III.26 :	Evolution du facteur de qualité mécanique en fonction du taux de Néodyme à : 1190°C	106
Figure.III.27 :	Evolution du facteur de qualité mécanique en fonction de la température pour une composition dopée avec 3% de Néodyme à : 1190°C	107
Figure.III.28 :	Variation du module de Young en fonction de la température de frittage pour une composition dopée avec 3% de Néodyme	108

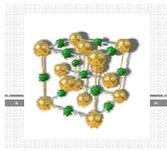
Liste des Figures



Figure.III.29 : Variation du module de Young en fonction du taux de Néodyme à : 1190°C **109**

Figure.III.30 : Variation du module de Young en fonction de la température pour une composition dopée avec 3% de Néodyme à : 1190°C **110**





Tableaux Chapitre I

Tableau I.1 :	Domaines d'applications des céramiques piézoélectriques	16
Tableau I.2 :	Modes de vibration typiques associés à la forme de la céramique Piézoélectrique	19
Tableau I.3 :	Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance	34

Tableaux Chapitre II

Tableau II.1 :	Caractéristiques des produits de départ	49
Tableau II.2 :	Constituants nécessaires de la pâte d'argent	60

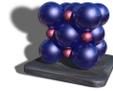
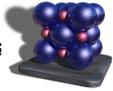
Tableaux Chapitre III

Tableau III.1 :	Echantillons étudiés dans notre étude	75
-----------------	---------------------------------------	----

Tableau Annexe

Tableau A.1.....	Equations piézoélectriques.....	
Tableau A.2.....	Glossaire des symboles dans la piézoélectricité.....	





RESUME

L'objectif de ce travail est l'étude de l'influence de Nd_2O_3 sur les propriétés diélectriques, piézoélectriques et mécaniques d'un nouveau matériau en céramique de type PZT de structure pérovskite dont le système ternaire est de formule :

$Pb_{(0.975-x)}Nd_xBa_{0.015}[(Zr_{(1-y)}Ti_y)_{0.75}(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.25}]O_3$ avec $x=0, 1, 2, 3, 4$ et 5% .

La méthode choisie, pour la préparation des échantillons, est la méthode de synthèse par voie solide, cette méthode est basée sur des traitements thermiques des échantillons à différentes températures de frittage: 1100, 1150 et 1190°C.

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour cette étude.

L'étude des propriétés diélectriques de tous les échantillons a montré une forte constante diélectrique ($\epsilon_r = 20489,514$) et un faible facteur de dissipation ($Tang\delta = 1.333\%$) pour la composition dopée avec 3% de Néodyme supposée près de la frontière morphotropique de phase où la coexistence des deux phases :

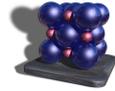
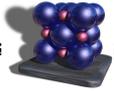
Quadratique (T) et Rhomboédrique (R).

L'étude des propriétés piézoélectriques de la composition dopée avec 3% de

Néodyme a montré également une valeur maximale du facteur

de couplage électromécanique planaire (K_p).

Mots-clés : PZT /Propriétés Diélectriques /Propriétés piézoélectriques/Structure pérovskite/Frontière morphotropique de phase /Phase rhomboédrique /Phase quadratique /Constante diélectrique /Facteur de dissipation/Facteur de couplage planaire.



SUMMARY

The objective of this work is the study of the influence of Nd_2O_3 on the dielectric, piezoelectric and mechanic properties of a new ceramic material of the type PZT of perovskite structure whose ternary system is of formula:

$\text{Pb}_{(0.975-x)}\text{Nd}_x\text{Ba}_{0.015}[(\text{Zr}_{(1-y)}\text{Ti}_y)_{0.75}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.25}]\text{O}_3$ with $x = 0, 1, 2, 3, 4$ and 5%

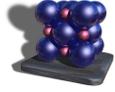
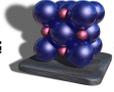
The chosen method, for the preparation of the samples, is the method of synthesis by solid-state reaction; this method is based on thermal treatments of the samples at various sintering temperatures: 1100, 1150 and 1190°C.

Various techniques of characterization were used for this study. The study of the dielectric properties of all the samples had shown a strong dielectric constant ($\epsilon_r = 20489,514$) and a weak loss constant ($\tan\delta = 1.333\%$) of the composition doped with 3% of Neodymium, this composition is supposed to be near the morphotropic phase boundary where the coexistence of both phases:

Tetragonal (T) and Rhombohedral (R).

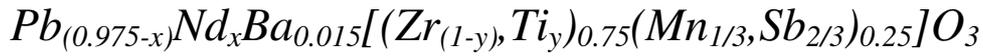
The study of the piezoelectric properties of the doped composition with 3% of Neodymium had also showed a maximum value of the electromechanical coupling planar factor (K_p).

Key works : PZT /Dielectric properties/Piezoelectric properties/Perovskite structure/ morphotropic phase boundary /Rhombohedral phase /Tetragonal phase /Dielectric constant /Loss constant/Electromechanical coupling planar factor.



ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة مدى تأثير أكسيد النيوديم على الخصائص العازلة والكهروميكانيكية (بيزوكهربائية) والميكانيكية لمحلول صلب من السيراميك من الصنف PZT ذو البنية البيروفيستيكية ذو التركيبة الكيميائية:



حيث $x=(0 ; 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5) \%$

العينات المختارة لهذه الدراسة تم تحضيرها بواسطة التفاعل الصلب الذي يتم أساسا بتعريض هذه العينات لدرجات حرارية عالية ومختلفة ($1100^{\circ}C$, $1150^{\circ}C$, $1190^{\circ}C$).

هناك عدة تقنيات لتحديد خصائص العينات, في هذا العمل تطرقنا:

أولا إلى دراسة الخواص العازلة, إذ أثبتت هذه الدراسة إلى أن ثابت العزل الكهربائي يأخذ قيمة عالية مقدرة بـ $20489,514$ ومعامل ضياع صغير $1,333\%$ وذلك بالنسبة للعينة التي تحتوي

على نسبة 3% من أكسيد النيوديم وهي عينة من المحتمل أن تكون قريبة من الحد

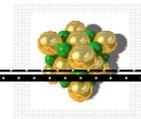
المورفوتروبي للطور المتكون من الطورين الرباعي والمعيني.

ثانيا إلى دراسة الخواص البيزوكهربائية لنفس العينة, وقد بينت هذه الدراسة أن الثابت

الكهروميكانيكي يأخذ أيضا القيمة الكبرى بالنسبة لهذه العينة.

الكلمات المفتاحية:

PZT / الخصائص العازلة / الخصائص البيزوكهربائية / البنية البيروفيستيكية / الحد المورفوتروبي للطور / الطور الرباعي / الطور المعيني / ثابت العزل الكهربائي / معامل الضياع / الثابت الكهروميكانيكي.



SOMMAIRE

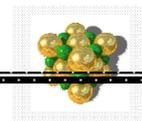
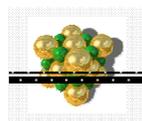
.....	Sommaire	
.....	Liste des figures.....	
.....	Liste des tableaux.....	
.....	Résumé.....	

Introduction générale.....	4
Références bibliographiques	

Chapitre I :

Généralités et notions fondamentales

I.1- Introduction.....	8
I.2- La diélectricité :	
I.2-1- Définition.....	9
I.2-2- Phénomènes physiques dans les milieux diélectriques.....	9
I.2-3- Polarisation diélectrique.....	10
I.2-4- Grandeurs caractéristiques des milieux diélectriques.....	10
I.3- Phénomènes piézoélectriques :	
I.3-1- Historique.....	12
I.3-2- Définition de la piézoélectricité.....	13
I.3-3- Les différents matériaux piézoélectriques.....	13
I.3-4- Dispositifs piézoélectriques et leurs applications.....	15
I.3-5- Symétrie et piézoélectricité.....	16
I.3-6- Modes de vibration.....	18
I.3-7- les coefficients piézoélectriques.....	20



I.4- L'élasticité.....	23
I.5- La ferroélectricité :	
I.5-1- Historique.....	23
I.5-2- Définition.....	23
I.5-3- Les matériaux ferroélectriques.....	23
I.5-4- Cycles d'Hystérésis.....	27
I.5-5- La température de Curie et la transition de phase para- ferroélectrique.....	28
I.5-6- Vieillissement dans les matériaux ferroélectriques.....	30
I.6- La pyroélectricité.....	30
I.7- Les céramiques piézoélectriques de structure pérovskite :	
I.7-1- Introduction.....	31
I.7-2- Description de la phase pérovskite.....	31
I.7-3- Critères de stabilité d'une pérovskite.....	32
I.7-4- Solution solide de type PZT :	
1- Structure cristalline du PZT.....	35
2- Diagramme de phase du système binaire PbTiO_3 - PbZrO_3	36
3- La polarisation dans le système cristallin d'un PZT.....	38
4- Matières premières pour la préparation du PZT.....	39
5- Dopage des PZT et amélioration de leurs propriétés.....	41

Références bibliographiques

Chapitre II :

Techniques expérimentales et montages instrumentaux

II.1- Introduction.....	48
II.2- La méthode céramique.....	48
II.3- Procédé d'élaboration :	
II.3-1- Matières premières.....	49
II.3-2- Préparation de la céramique.....	49

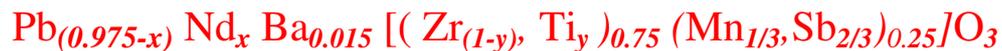


II.4- Etude de la morphologie des céramiques :	
II.4-1- Densité.....	57
II.4-2- Porosité.....	58
II.5- Microscope Electronique à Balayage (M.E.B).....	59
II.6- Argentage.....	60
II.7- Méthode de mesure des propriétés diélectriques et piézoélectriques :	
II.7-1- Les mesures diélectriques	
1- Mesure de la constante diélectrique (ϵ_r)	61
2- Mesure de l'angle de perte ou facteur de dissipation	63
3- Mesure de la résistivité (ρ) et la conductibilité.....	64
II.7-2- Les mesures piézoélectriques :	
1- La polarisation.....	65
2- Mesure des coefficients piézoélectriques.....	67

Références bibliographiques

Chapitre III :

Effet de Nd_2O_3 sur la structure et sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la solution solide :



III.1- Introduction.....	74
III.2- Synthèse.....	75
III.3- Résultats et discussions :	
III.3-1- Etude morphologique :	
1- Evolution de la densité en fonction de la température de frittage.....	76
2- Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage.....	77
3- Evolution de la densité en fonction du taux de Néodyme.....	77
III.3-2- Etude microstructurale des grains... ..	80



III.3-3- Etude des propriétés diélectriques :	
1- La permittivité diélectrique (ϵ_r).....	82
2- L'angle des pertes électrique ($\text{tg } \delta$)	88
3- La Résistivité (ρ) et la conductibilité (γ)	93
III.3-4- La rigidité.....	98
III.3-5- Etude des propriétés piézoélectriques :	
1- Facteur de couplage électromécanique planaire K_p	98
2- Coefficient piézoélectrique de charge d_{31}	101
3- Coefficient piézoélectrique de tension g_{31}	103
III.3-6- Etude des propriétés mécaniques :	
1- Facteur de qualité mécanique Q_m	105
2- Module de Young E	108
Conclusion.....	111
Références bibliographiques	

Conclusion générale.....	115
---------------------------------	------------

Annexe
