



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET  
POPULAIRE**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche  
Scientifique**



**Université Mohamed Khider-Biskra**

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

**Département des Sciences de la Matière**

**THESE**

**Pour Obtenir le Diplôme de Doctorat en Chimie**

**Option : Chimie des Matériaux**

Présentée Par

***Ksouri Ahlem***

Thème :

**Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau de céramique de type  
Zirconat-Titanate de plomb (PZT)**

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Mme. Oum keltoum KRIBAA	Prof	Université de Biskra	Président
Mr. Abdelhek MEKLID	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Mme. Louiza ZENKHRI	Prof	Université de Ouargla	Examineur
Mr. Omar BENTOUILA	Prof	Université de Ouargla	Examineur

## *Remerciements*

قبل كل شيء، الحمد لله الذي وفقني لإتمام هذا العمل ومنحني الإرادة والمثابرة طوال مسيرتي البحثية

Ce travail résulte d'une collaboration étroite entre plusieurs institutions à savoir :

- Le laboratoire de chimie appliquée et pédagogique de chimie, de l'Université de Mohamed Khider à Biskra, en Algérie.
- Le laboratoire des matériaux multifonctionnels et applications de l'Université de Sfax, en Tunisie.
- Le laboratoire des matériaux de l'Université d'Istanbul, en Turquie.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude et mes remerciements les plus chaleureux à mon directeur de thèse, le Dr. Meklid Abdelhek, Maître de Conférences à l'Université Mohamed Khider de Biskra. Sa direction experte et son dévouement ont été essentiels pour mener à bien ce travail. Je suis reconnaissante pour sa bienveillance constante, son écoute attentive, ses conseils précieux, sa disponibilité et sa gentillesse tout au long de mon parcours doctoral. Ses conseils ont été décisifs pour atteindre cette étape cruciale de ma vie académique.

Mes sincères remerciements à Mme. Oum Keltoum Kribaa, Professeure à l'Université de Biskra, pour avoir présidé le jury de cette thèse. Je suis également reconnaissant envers Mme. Louiza Zenkhri, Professeure à l'Université de Ouargla, pour avoir accepté d'évaluer ce travail. Ainsi que je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à Mr. Omar Bentouila, Professeur à l'Université de Ouargla, pour avoir accepté d'être examinateur de ce travail.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude envers le Dr. Salah Eddine Hachani à l'Université d'El-Oued, pour son soutien. Son assistance constante a joué un rôle crucial dans la réalisation de mon travail. Je suis vraiment reconnaissant pour ses efforts, que j'apprécie énormément.

Je suis profondément reconnaissant envers le Dr. Souhir Bouzidi, et je tiens à lui exprimer un grand merci pour son accompagnement sans faille tout au long de ma thèse. Sa générosité en partageant ses connaissances avec moi a été d'une aide inestimable.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers Pr. Hamadi KHEMAKHEM, directeur du laboratoire LaMMA à l'université de Sfax (Tunisie), pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et pour avoir partagé avec moi ses compétences en mesures diélectriques.

Un grand merci à l'ensemble des équipes de laboratoire des matériaux de l'Université d'Istanbul, en Turquie, et en particulier le directeur de laboratoire, pour m'avoir accueilli au sein de son groupe avancé, ainsi que pour ses précieux conseils et l'expérience que j'ai pu acquérir en matière de mesures électriques. Je le remercie sincèrement. Mes remerciements vont également aux doctorantes pour m'avoir accompagné tout au long de ma formation au sein de leur groupe, pour avoir résolu les problèmes rencontrés lors des expériences et pour ses conseils avisés.

Un immense merci à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail. Votre soutien et vos efforts sont grandement appréciés.

Je suis extrêmement reconnaissant envers ma famille, et en particulier envers mes parents, pour leur soutien indéfectible et leurs encouragements inlassables. Je leur suis redevable, car grâce à eux, ce projet a vu le jour et a connu le succès.

## *Dédicaces*

Je dédie cette thèse de doctorat :

À mes parents bien-aimés, qui ont été ma lumière et mon bonheur constants dans la vie.

Leur amour et leur soutien indéfectibles ont été ma force.

À mes frères chéris : Islem et Zoubir,

À mes sœurs bien-aimées : Imen, Houda et Wafa,

À tous mes professeurs qui m'ont guidé avec leur savoir et leur expertise,

À toutes mes amies qui ont partagé ce parcours avec moi,

## Résumé

L'objectif de cette thèse est la synthèse, la caractérisation structurale et physique d'un nouveau matériau céramique de type PZT dans le système ternaire  $Pb_{1-x}Sm_x[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.9}(Mo_{1/3}In_{2/3})_{0.05}(Zn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}]O_3$  (PSZT-PSMI-PSZS), avec  $0 \leq x \leq 0.08$ . Les céramiques ont été élaborées par réaction à l'état solide et frittées à 1 150 °C. Les résultats dévoilent une structure pérovskite avec une phase secondaire, dont l'intensité augmente avec la concentration en Sm, confirmée par diffraction des rayons X (DRX), affinement Rietveld et spectroscopie Raman. L'examen microscopique révèle des variations dans la microstructure, avec une densité et une taille de grain maximales observées pour  $x \leq 0.02$ . Les propriétés électriques optimales sont obtenues pour  $x = 0.00$  et  $x = 0.02$ , avec une constante diélectrique élevée (8 578 et 8 574 respectivement), une température de Curie de 303 °C et une faible perte diélectrique ( $\tan \delta$  à  $T_c = 0.34$ ) pour  $x = 0.00$ . Les études de conductivité révèlent un coefficient de température de résistance négatif pour tous les échantillons. De plus, les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques optimales sont observées pour  $x = 0.02$ , avec notamment un coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  élevé (310 pC/N), des coefficients électromécaniques améliorés ( $k_p = 60\%$ ,  $k_{31} = 35\%$ ) et une forte propriété ferroélectrique ( $P_r = 17.71 \mu C/cm^2$ ,  $P_s = 22.75 \mu C/cm^2$ ,  $E_c = 10.16 kV/cm$ ,  $d^*_{33} = 427.57 pm/V$ ,  $S_{max} = 0.17\%$ ). En outre, la corrélation entre les caractéristiques électriques et le dopage au  $Sm_2O_3$  est discutée. Cette recherche fournit des informations précieuses sur les propriétés des céramiques PZT dopées au  $Sm_2O_3$ .

**Mots clés :** PSZT-PSMI-PSZS, Céramique,  $Sm_2O_3$ , DRX, MEB, Propriétés électriques.

## Abstract

The aim of this thesis is the synthesis, structural, and physical characterization of a novel ceramic material of the PZT type in the ternary system  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sm}_x[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.9}(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{0.05}(\text{Zn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$  (PSZT-PSMI-PSZS), with  $0 \leq x \leq 0.08$ . The ceramics were prepared via solid-state reaction and sintered at  $1150^\circ\text{C}$ . The results reveal a perovskite structure with a secondary phase, whose intensity increases with the Sm concentration, as confirmed by X-ray diffraction (XRD), Rietveld refinement, and Raman spectroscopy. Microscopic examination shows variations in the microstructure, with maximum density and grain size observed for  $x \leq 0.02$ . Optimal electrical properties are achieved for  $x = 0.00$  and  $x = 0.02$ , with a high dielectric constant (8,578 and 8,574, respectively), a Curie temperature of  $303^\circ\text{C}$ , and low dielectric loss ( $\tan \delta$  at  $T_c = 0.34$ ) for  $x = 0.00$ . Conductivity studies reveal a negative temperature coefficient of resistance for all samples. Furthermore, optimal piezoelectric and ferroelectric properties are observed for  $x = 0.02$ , including a high piezoelectric coefficient  $d_{33}$  (310 pC/N), improved electromechanical coefficients ( $k_p = 60\%$ ,  $k_{31} = 35\%$ ), and strong ferroelectric properties ( $P_r = 17.71 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $P_s = 22.75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_c = 10.16 \text{ kV}/\text{cm}$ ,  $d^*_{33} = 427.57 \text{ pm}/\text{V}$ ,  $S_{\max} = 0.17\%$ ). Additionally, the correlation between electrical characteristics and  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  doping is discussed. This research provides valuable insights into the properties of  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  -doped PZT ceramics.

**Keywords:** PSZT-PSMI-PSZS, Ceramic,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , XRD, SEM, Electrical properties.

## ملخص

الهدف من هذه الأطروحة هو التوليف والتوصيف البنيوي والفيزيائي لمادة خزفية جديدة من نوع PZT في النظام الثلاثي  $Pb_{1-x}Sm_x[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.9}(Mo_{1/3}In_{2/3})_{0.05}(Zn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}]O_3$  (PSZT-PSMI-PSZS) مع  $0.00 \leq x \leq 0.08$ . تم إنتاج السيراميك عن طريق تفاعل الحالة الصلبة والتكلس عند درجة حرارة 1150 درجة مئوية. تكشف النتائج عن بنية البيروفسكايت مع وجود طور ثانوي، والتي تزداد شدتها مع تركيز Sm، وهو ما يؤكد حيود الأشعة السينية (DRX)، وصقل ريتفيلد، ومطياف رامان. يكشف الفحص المجهرى (MEB) عن اختلافات في البنية المجهرية، مع ملاحظة الحد الأقصى للكثافة وحجم الحبيبات عند  $x \leq 0.02$ . يتم الحصول على الخواص الكهربائية المثالية عند  $x = 0.00$  و  $x = 0.02$  مع ثابت عزل مرتفع (8578 و 8574 على التوالي)، ودرجة حرارة كوري تبلغ 303 درجة مئوية وفقدان عزل منخفض ( $\tan \delta = 0.34$ ) عند  $x = 0.00$ . كشفت دراسات الناقلية عن معامل درجة حرارة سالب للمقاومة لجميع العينات. بالإضافة إلى ذلك، تم ملاحظة الخصائص الكهرضغطية والكهروحريرية المثلى عند  $x = 0.02$ ، حيث وُجدَ أن لديها معامل كهرضغطية  $d_{33}$  عالي (310 pC/N)، ومعاملات كهروميكانيكية محسنة ( $k_p = 60\%$ ،  $k_{31} = 35\%$ ) وخصائص كهروحريرية قوية ( $S_{max} = 427.57 \text{ pm/V}$ ،  $E_c = 10.16 \text{ KV/cm}$ ،  $P_s = 22.75 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ ،  $P_r = 17.71 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ ) (0.17 %). علاوة على ذلك، تمت مناقشة العلاقة بين الخصائص الكهربائية ونسبة التطعيم ب  $Sm_2O_3$ . يوفر هذا البحث رؤى قيمة حول خصائص سيراميك PZT المطعم ب  $Sm_2O_3$ .

**الكلمات المفتاحية:** PSZT-PSMI-PSZS، السيراميك،  $Sm_2O_3$ ، حيود الأشعة السينية، الفحص المجهرى، الخصائص الكهربائية.

## *Abréviations*

PZT : Titanate Zirconate de plomb ( $\text{PbZrTiO}_3$ )

FPM : Frontière de phase morphotropique (en anglais : MPB)

Sm : Samarium

$T_c$  : Température de Curie

$\epsilon_r$ : Permittivité relative ou constante diélectrique

C : Constante de Curie

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

$\epsilon'$  : Partie réelle de la permittivité relative complexe

$\epsilon''$  : Partie imaginaire de la Permittivité relative complexe

$\tan\delta$  : Tangente de l'angle de pertes diélectriques

$\rho$  : Résistivité électrique

$\sigma$ : Conductivité électrique

DRX : Diffraction des rayons X

MEB : Microscope électronique à balayage

EDX : Spectroscopie en dispersion d'énergie des rayons X

$d_{33}$  : Coefficient piézoélectrique

$Q_m$  : Facteur de qualité mécanique

$K_p$  : Coefficient de couplage en mode radial

$K_{31}$  : Constante piézoélectrique de charge transversale

Z : Résonance d'impédance

$f_r$  : Fréquence de résonance



$f_a$  : Fréquence d'antirésonance

$E_c$  : Champ électrique coercitif

$P_r$  : Polarisation rémanente

$P_s$  : Polarisation à saturation

$d^*_{33}$ : Coefficients piézoélectrique inverse

S-E : Cycles de déformation bipolaire

$S_{max}$  : Maximum de la déformation unipolaire

# Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

<b>Introduction générale</b> .....	1
Références bibliographiques.....	3

## **Chapitre I : Recherche bibliographique**

I.1. La piézoélectricité.....	4
I.1.1. Définition.....	4
I.1.2. La piézoélectricité liée à la symétrie cristalline.....	5
I.1.3. Les coefficients piézoélectriques.....	7
I.2. La ferroélectricité.....	9
I.2.1. Définition.....	9
I.2.2. Les types de polarisation.....	9
I.2.3. Cycle d'hystérésis ferroélectrique.....	10
I.2.4. Température de Curie et transition de phase.....	11
I.2.5. Les ferroélectriques classiques et les relaxeurs.....	13
I.2.5.1. Les ferroélectriques classiques.....	13
I.2.5.2. Les ferroélectriques relaxeurs.....	14
I.2.6. Vieillessement.....	15
I.3. Les propriétés diélectriques des matériaux ferroélectriques.....	15
I.3.1. La diélectricité.....	15
I.3.1.1. La permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ ).....	16
I.3.1.2. Le facteur de pertes diélectriques ( $\tan \delta$ ).....	17
I.3.1.3. La rigidité diélectrique.....	17
I.3.1.4. La résistivité ( $\rho$ ) et la conductivité ( $\gamma$ ) électrique.....	18
I.4. Les principaux matériaux ferroélectriques et leurs applications.....	18
I.5. Matériaux ferroélectriques à structure pérovskite.....	20
I.5.1. Description de la structure pérovskite.....	20

I.5.2. Conditions de stabilité structurale de la pérovskite.....	21
I.5.3. Les principales catégories de céramiques ferroélectriques à structure pérovskite.....	22
I.6. La solution solide PZT.....	23
I.6.1. Diagramme de phase de PZT (la phase morphotropique).....	23
I.6.2. Effet du dopage dans les céramiques de PZT.....	25
I.6.3. Revu de littérature : Les céramiques PZT dopées.....	26
Conclusion.....	29
Références bibliographiques.....	30
<b>Chapitre II : Techniques expérimentales : élaboration et caractérisation</b>	
II.1. Choix des matériaux et des dopants.....	33
II.2. Matières premières.....	34
II.3. Procédé d'élaboration.....	35
II.3.1. Procédé d'élaboration par la méthode céramique (la voie solide).....	35
II.4. Caractérisations structurales et morphologiques.....	38
II.4.1. Technique de diffraction des rayons X (DRX) et affinement Rietveld.....	38
II.4.2. Mesure de la densité (d) et la porosité (P).....	40
II.4.3. Le microscope électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie à dispersion en énergie (EDX).....	41
II.4.4. La spectroscopie Raman.....	43
II.4.5. Spectroscopie IR.....	43
II.5. Caractérisation électrique.....	44
II.5.1. Mesures de propriétés diélectriques.....	44
II.5.2. Mesures de propriétés piézoélectriques.....	46
II.5.1.1. Polarisation des échantillons.....	46
II.5.1.2. Mesures du coefficient piézoélectrique $d_{33}$ .....	47
II.5.1.3. Mesures du coefficient électromécaniques.....	48
II.5.2. Mesures de propriétés ferroélectriques.....	49
II.5.2.1. Cycles d'hystérésis.....	49
Conclusion.....	50

Références bibliographiques.....	51
----------------------------------	----

### **Chapitre III : Les propriétés structurales et morphologiques des céramiques ternaires PSZT-PSMI-PSZS**

III.1. Synthèse des poudres.....	53
III.2. Caractérisation des poudres.....	54
III.2.1. Caractérisation des poudres par la spectroscopie infrarouge.....	54
III.2.2. Diffraction des rayons X sur poudres.....	55
III.3. Densité des céramiques PSZT-PSMI-PSZS frittées.....	57
III.3.1. Effet de la température de frittage sur la densité.....	57
III.3.2. Effet de la substitution du samarium sur la densité.....	58
III.4. Caractérisation structurale des céramiques PSZT-PSMI-PSZS.....	59
III.4.1. L'analyse par diffraction des rayons X.....	59
III.4.2. L'analyse par la méthode de Rietveld.....	61
III.4.2.1. Evolution des paramètres de maille en fonction de la concentration du dopant.....	65
III.5. Caractérisation morphologique et microanalyse.....	66
III.5.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	66
III.5.1.1. Evolution de la taille moyenne des grains en fonction de la concentration en Samarium.....	68
III.5.2. Caractérisation par la spectroscopie d'énergie dispersive (EDX).....	71
III.6. L'analyse par spectroscopie Raman.....	72
Conclusion.....	74
Références bibliographiques.....	75

### **Chapitre IV : Effet de l'oxyde de samarium sur les propriétés électriques des céramiques PZT-PMI-PZS**

IV.1. Étude des propriétés diélectriques.....	77
IV.1.1. Les permittivités et les pertes diélectriques.....	77
IV.1.2. Études de conductivité.....	82
IV.2. Étude des propriétés piézoélectriques .....	84
IV.2.1. Coefficient piézoélectrique $d_{33}$ .....	84
IV.2.2. Coefficients électromécaniques.....	85

IV.3. Étude des propriétés ferroélectrique.....	90
IV.3.1. Cycles d'hystérésis.....	90
IV.3.2. Cycles de déformation bipolaire (S-E) et les constantes $d^*_{33}$ .....	95
Conclusion.....	98
Références bibliographiques.....	99
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>101</b>
Annexes	

# *Liste des figures*

## **Chapitre I**

Figure I.1: effets piézoélectriques direct et inverse.....	5
Figure I.2: schéma de l'effet piézoélectrique à l'échelle atomique.....	5
Figure I.3: la répartition des classes cristallines.....	6
Figure I.4: modes de vibration principaux et leurs coefficients de couplage.....	7
Figure I.5: Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique.....	10
Figure I.6: Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température d'un matériau ferroélectrique.....	12
Figure I.7: Transition de phase de type displacif dans BaTiO <sub>3</sub> de structure pérovskite.....	13
Figure I.8 : Différences entre ferroélectrique classique (a) et relaxeur (b)[2].....	14
Figure I.9 : Schéma d'un condensateur.....	17
Figure I.10: Représentation de la structure pérovskite ABO <sub>3</sub> .....	21
Figure I.11: Diagramme de phase du Pb (Zr <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> )O <sub>3</sub> .....	25

## **Chapitre II**

Figure II.1 : Dispositif de frittage.....	37
Figure II.2 : Les étapes d'élaboration de nos échantillons par voie solide.....	37
Figure II.3 : La diffraction des rayons X à travers les plans cristallins (hkl) d'un cristal.....	39
Figure II.4 : Diffractomètre à rayons X : XRD, PANalytical EMPYREAN.....	39
Figure II.5 : Microscopie électronique à balayage (Thermo Scientific Prisma E).....	42
Figure II.6 : Modèle théorique du circuit équivalent d'un diélectrique.....	45
Figure II.7 : Dispositif expérimental de polarisation.....	47
Figure II.8 : Le modèle YE2730 d <sub>33</sub> piézomètre.....	47
Figure II.9 : Spectre d'impédance en fonction de la fréquence pour un matériau de structure pérovskite.....	48
Figure II.10 : Le dispositif expérimental pour la mesure de propriétés ferroélectriques.....	50

### Chapitre III

Figure III.1 : Les différentes étapes de synthèse des céramique ternaires PSZT-PSMI-PSZS par la voie solide.....	54
Figure III.2 : (a) les spectres infrarouges (IR) des mélanges à température ambiante, (b) les spectres IR des poudres après calcination à 900°C, avec diverses concentrations de Sm.....	55
Figure III.3 : (a) Diffractogrammes de DRX de poudres calcinées à 900 °C avec différentes valeurs de x, avec les cartes standard JCPDS pour R3m (PDF #73-2022), P4mm (PDF #70-4060). (b) DRX de compositions dans la plage 2θ allant de 43° à 46°.....	56
Figure III.4 : Influence de la température de frittage sur la densité de $Pb_{1-x}Sm_x[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.9}(Mo_{1/3}In_{2/3})_{0.05}(Zn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}]O_3$ .....	58
Figure III.5 : Influence de la substitution du samarium sur la densité de $Pb_{1-x}Sm_x[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.9}(Mo_{1/3}In_{2/3})_{0.05}(Zn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}]O_3$ .....	59
Figure III.6: (a) Diagrammes de diffraction des rayons X des céramiques PSZT-PSMI-PSZS pour différentes pour différentes concentrations de Sm, (b) Motifs XRD dans la plage de 2θ [43°- 46°].....	60
Figure III.7 (a-e) : Affinement de Rietveld sur les diffractogrammes DRX pour différentes valeurs de x.....	62
Figure III.8 : Structures cristallines des céramiques PSZT-PSMI-PSZS (phase rhomboédrique, phase tétragonale) .....	63
Figure III.9 : Les variations des paramètres de maille (Å) et la tétragonalité (c/a), volume de la maille (Å <sup>3</sup> ) pour différentes valeurs de x pour la phase tétragonale.....	65
Figure III.10 (a-e) : Les micrographies MEB des céramiques PSZT-PSMI-PSZS frittées à 1150 °C : (a) x = 0,00 ; (b) x = 0,02 ; (c) x = 0,04 ; (d) x = 0,06 ; (e) x = 0,08.....	67
Figure III.11 : (a-e) La distribution de la taille moyenne des grains du PSZT-PSMI-PSZS, (f) la variation de la taille moyenne des grains pour différentes valeurs de x.....	69
Figure III.12 : Spectre EDS de la céramique PSZT-PSMI-PSZS pour différentes valeurs de x.....	71
Figure III.13 : (a) Les spectres Raman des céramiques PSZT-PSMI-PSZS, (b) les modes Raman dans la plage de 100 à 1000 cm <sup>-1</sup> pour différentes concentrations en Sm.....	72

## Chapitre IV

Figure IV.1(a-e) : la variation de la constante diélectrique ( $\epsilon_r$ ) et de la perte diélectrique ( $\tan \delta$ ) avec la température à différentes fréquences des céramiques pour différentes concentrations en Sm (x mol).....	78
Figure IV.2 : La variation de $\epsilon_{r \max}$ et $T_c$ en fonction de concentration de Sm dans $Pb_{1-x}Sm_x[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.9}(Mo_{1/3}In_{2/3})_{0.05}(Zn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}]O_3$ .....	79
Figure IV.3 : Variation de $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{\max})$ en fonction de $\ln(T - T_c)$ pour les céramiques $Pb_{1-x}Sm_x[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.9}(Mo_{1/3}In_{2/3})_{0.05}(Zn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}]O_3$ avec différents x à 100 Hz.....	81
Figure IV.4 : La conductivité électrique en fonction de la température des céramiques PSZT-PSMI-PSZS avec différents contenus en Sm (x mol) à 100 Hz.....	83
Figure IV.5 : Evolution de la constante piézoélectrique $d_{33}$ en fonction de la concentration de Sm.....	84
Figure IV.6 : (a) Comparaison de spectres de résonance impédance Z et, (b) angle de la phase $\theta$ pour PSZT-PSMI-PSZS avec différentes concentrations de Sm.....	86
Figure IV.7: Spectre de résonance d'impédance Z et angle de phase $\theta$ pour la composition x = 0.02 dans la plage de fréquences [160-240 KHz].....	87
Figure IV.8 : Variations des coefficients $k_p$ (a) et $k_{31}$ (b) avec la concentration en Sm à température ambiante pour PSZT-PSMI-PSZS.....	89
Figure IV.9 (a-e) : Comparaison entre les cycles d'hystérésis pour les céramiques PSZT-PSMI-PSZS avec différentes concentrations en Sm.....	92
Figure IV.10 : Cycles d'hystérésis des céramiques PSZT-PSMI-PSZS à 40 kV/cm.....	94
Figure IV.11 : Cycles de déformation bipolaire (S-E) des céramiques PSZT-PSMI-PSZS à 40 kV/cm.....	96
Figure IV.12 : Les variations de $S_{\max}$ et des constantes piézoélectriques $d^*_{33}$ en fonction de la concentration en Sm.....	97



## *Liste des tableaux*

### **Chapitre II**

Tableau II.1 : Les formule chimique et leur facteur de tolérance des différentes compositions.....	33
Tableau II.2 : Les caractéristiques des produits utilisés.....	34

### **Chapitre III**

Tableau III.1 : Les facteurs de réalisabilité de l'affinement pour différentes valeurs de x.....	63
Tableau III.2 : Paramètres de la structure cristalline des céramiques PSZT-PSMI-PSZS obtenus à partir d'affinement de Rietveld.....	64

### **Chapitre IV**

Tableau IV.1 : Comparaison de $T_c$ (°C), $\epsilon_r$ (à $T_c$ ), $\tan\delta$ (à $T_c$ ) et $\gamma$ pour les céramiques PSZT-PSMI-PSZS avec différentes teneurs en Sm à 100 Hz.....	80
Tableau IV.2 : Résultats des mesures des propriétés piézoélectriques de ces céramiques PSZT-PSMI-PSZS.....	89
Tableau IV.3 : Polarisation rémanente ( $P_r$ ), polarisation à saturation ( $P_s$ ) et champ électrique coercitif ( $E_c$ ) des céramiques PSZT-PSMI-PSZS à 40KV.....	93
Tableau IV.4 : Comparaison des propriétés électriques de quelques céramiques PZT dopées au Sm avec notre système (0.02 Sm-PZT-PMI-PZS).....	95
Tableau IV.3 : $S_{max}$ , et les constantes piézoélectriques $d^*_{33}$ des céramiques PSZT-PSMI-PSZS à 40KV.....	96

# Introduction générale

Le titanate de zirconate de plomb (PZT), est un matériau ferroélectrique réputé avec une structure de type pérovskite  $ABO_3$  [1], où les sites A sont occupés par des cations  $Pb^{2+}$  et les sites B par des cations  $Zr^{4+}/Ti^{4+}$ . Ces céramiques se distinguent par leur polarisation spontanée, leur point de Curie élevé et leurs excellentes propriétés diélectriques et piézoélectriques, ce qui les rend très prisées dans divers domaines industriels. En dopant les sites A et B avec des cations étrangers [2], les propriétés des céramiques PZT peuvent être ajustées pour une gamme encore plus large d'applications.

Les recherches sur les céramiques PZT, qu'elles soient pures ou dopées, ont révélé des propriétés remarquables et exceptionnelles près de la frontière de phase morphotropie (FMP) [3,4]. Cette région, où les céramiques PZT montrent des réponses diélectriques et des constantes de couplage électromécanique élevées, est cruciale pour de nombreuses applications. La FMP désigne la région où une transition de phase se produit entre les phases ferroélectriques tétragonale et rhomboédrique, l'exploration continue près de la FMP est essentielle pour de futures avancées dans le domaine des céramiques PZT.

Des études ont exploré l'impact des substitutions d'additifs de terres rares sur les propriétés des céramiques PZT [5,6]. Les céramiques PZT dopées au samarium (Sm) au site A ont montré des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques élevées [7,8], mais l'introduction de Sm peut également conduire à la formation d'une phase de pyrochlore, affectant ainsi les propriétés structurales et électriques du matériau [9,10].

Après une série d'examen approfondis et en tenant compte des considérations susmentionnées, nous avons entrepris la tâche d'explorer la signification multifacette et les impacts divers de l'oxyde de samarium sur les céramiques PZT. Notre objectif est de parvenir à une compréhension plus approfondie des propriétés distinctes et des applications potentielles à ces céramiques dopées au samarium.

Dans cette étude, nous avons focalisé sur l'exploration de nouvelles compositions de matériaux ferroélectriques et piézoélectriques de type PZT, qui sont particulièrement dopés avec des ions de samarium aux sites A. Pour ce faire, nous avons synthétisé une nouvelle matrice du système ternaire  $Pb_{1-x}Sm_x[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.9}(Mo_{1/3}In_{2/3})_{0.05}(Zn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}]O_3$ , avec  $x$  prenant successivement les valeurs 0.00 ; 0.02 ; 0.04 ; 0.06 ; 0.08. Cette matrice est abrégée dans la suite en PSZT-PSMI-PSZS. Notre étude a englobé une analyse complète des

caractéristiques structurales et morphologiques, ainsi que des propriétés électriques de ces céramiques pour différentes quantités de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

Cette thèse est structurée en quatre chapitres :

- Le premier chapitre traite des caractéristiques générales des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques, ainsi que du diagramme de phase des composés PZT. Il établit le contexte du sujet de la thèse en se référant à certains résultats de recherches antérieures.
- Le deuxième chapitre présente la méthode d'élaboration des céramiques de type PZT, ainsi que les différentes techniques de caractérisation des matériaux produits. Nous abordons également les divers dispositifs électriques utilisés pour les mesures diélectriques, piézoélectriques et ferroélectriques.
- Le troisième chapitre se concentre sur l'étude de l'effet de dopage avec Sm aux sites A des céramiques PZT-PMI-PZS sur leurs caractéristiques structurales et morphologiques. Nous examinons en détail les techniques de caractérisation tout au long de cette étude, ainsi que les résultats obtenus.
- Le quatrième et dernier chapitre examine en profondeur les propriétés diélectriques, piézoélectriques et ferroélectriques des céramiques PZT-PMI-PZS pour différentes concentrations de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . L'objectif est d'identifier la concentration optimale de Sm pour améliorer les propriétés électriques.

Enfin, la conclusion récapitule les résultats obtenus dans ce travail et présente les résultats optimaux des nouveaux matériaux

### Références bibliographiques

- [1] A.K. Gupta, A. Sil, Dielectric and energy storage characteristics of 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 wt % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped PbZr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>O<sub>3</sub> ceramics synthesized by spark plasma sintering, Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol. 281 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115738>.
- [4] A. Kumar, V. Pal, S.K. Mishra, Preparation, microstructure, dielectric and electrical analysis of Fe-modified PZT piezoceramics, Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 32 (2021) 2946–2952. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-05046-3>.
- [7] L. Shi, P. Wu, L. Yu, Y. Zhao, Z. Li, W. Zhao, Z. Wang, Y. Peng, W. Hua, J. Wang, R. Song, W. Fei, Enhanced piezoelectric properties and phase transition in PZT ceramics induced by Li<sup>+</sup>-Sm<sup>3+</sup> ionic pairs, Ceram Int. 48 (2022) 10024–10030. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.211>.
- [8] S.C. Panigrahi, P.R. Das, R. Padhee, Electrical properties of Gd-modified PZT (MPB) ceramics, Pramana - Journal of Physics. 95 (2021). <https://doi.org/10.1007/s12043-021-02111-2>.
- [10] S.R. Shannigrahi, F.E.H. Tay, K. Yao, R.N.P. Choudhary, Effect of rare earth (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er and Yb) ion substitutions on the microstructural and electrical properties of sol-gel grown PZT ceramics, J Eur Ceram Soc. 24 (2004) 163–170. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00316-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00316-9).
- [11] R. Samad, M. ud D. Rather, K. Asokan, B. Want, Structural, dielectric and ferroelectric properties of rare earth substituted lead zirconate titanate, Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 29 (2018) 4226–4237. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8368-2>.
- [12] B. Gao, Z. Yao, D. Lai, Q. Guo, W. Pan, H. Hao, M. Cao, H. Liu, Unexpectedly high piezoelectric response in Sm-doped PZT ceramics beyond the morphotropic phase boundary region, J Alloys Compd. 836 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155474>.
- [13] F. Li, D. Lin, Z. Chen, Z. Cheng, J. Wang, C. Li, Z. Xu, Q. Huang, X. Liao, L.Q. Chen, T.R. Shrout, S. Zhang, Ultrahigh piezoelectricity in ferroelectric ceramics by design, Nat Mater. 17 (2018) 349–354. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0034-4>.
- [14] R. Ranjan, R. Kumar, B. Behera, R.N.P. Choudhary, Effect of Sm on structural, dielectric and conductivity properties of PZT ceramics, Mater Chem Phys. 115 (2009) 473–477. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.01.017>.
- [15] T.A. Babu, K. V. Ramesh, T. Badapanda, S. Ramesh, K.C.B. Naidu, D.L. Sastry, Structural and electrical studies of excessively Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substituted soft PZT nanoceramics, Ceram Int. 47 (2021) 31294–31301. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.002>.

# Chapitre I

## Recherche bibliographique

Ce chapitre rassemble des généralités sur les caractéristiques physiques des matériaux piézoélectriques et ferroélectriques et les céramiques piézoélectriques de structure pérovskite. Il inclut également une section sur les matériaux piézoélectriques de type Zircono-Titanate de Plomb (PZT), qui sont l'objet de cette thèse. Leur structure ainsi que leurs différentes propriétés sont également analysées en détail.

## **I.1.La piézoélectricité**

### **I.1.1. Définition**

Le mot « piézoélectricité » vient du grec « piezein », qui signifie « presser » ou « presser » [1]. Le principe de la piézoélectricité a été découvert pour la première fois en 1817, mais c'est en 1880 que Pierre et Jacques Curie ont été les premiers à l'étudier et à expliquer l'effet direct [2,3]

La piézoélectricité peut être définie comme la propriété de certains matériaux (tels que des cristaux, des céramiques, des polymères ou des composites) [4] à convertir une énergie mécanique en énergie électrique, provoquant ainsi une polarisation électrique résultant d'une déformation mécanique (et inversement) [3,5].

Il existe deux effets piézoélectriques : effet direct et effet inverse. L'effet direct est identifié comme le phénomène où une charge électrique (variation de polarisation) est générée en raison de l'application d'une contrainte mécanique externe, tandis que l'effet inverse est défini comme la déformation mécanique car de l'application d'un champ électrique [2]. Ces effets piézoélectriques ne sont observables que dans des matériaux isolants et sont illustrés à la figure I.1.

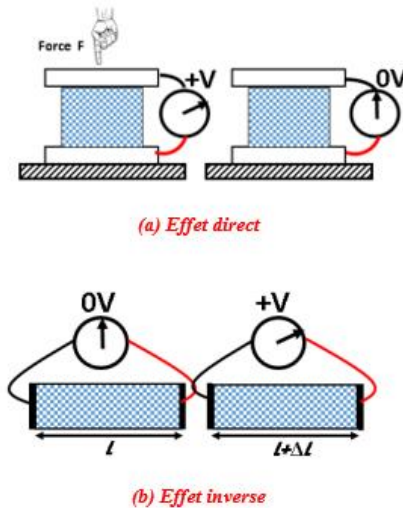


Figure I.1: effets piézoélectriques direct et inverse [2].

### I.1.2. La piézoélectricité liée à la symétrie cristalline

D'un point de vue microscopique, la piézoélectricité se manifeste par la présence de polarisation au niveau de la structure cristalline, résultant en la formation de dipôles électriques internes. Ces dipôles sont créés par la séparation du centre de gravité des charges positives et négatives.

En effet, l'origine de l'effet piézoélectrique dépend de la structure et de la symétrie cristalline des matériaux. Pour être piézoélectrique, la structure cristalline ne doit pas obligatoirement être centrosymétrique, soit absence de centre de symétrie (Figure I.2) [3].

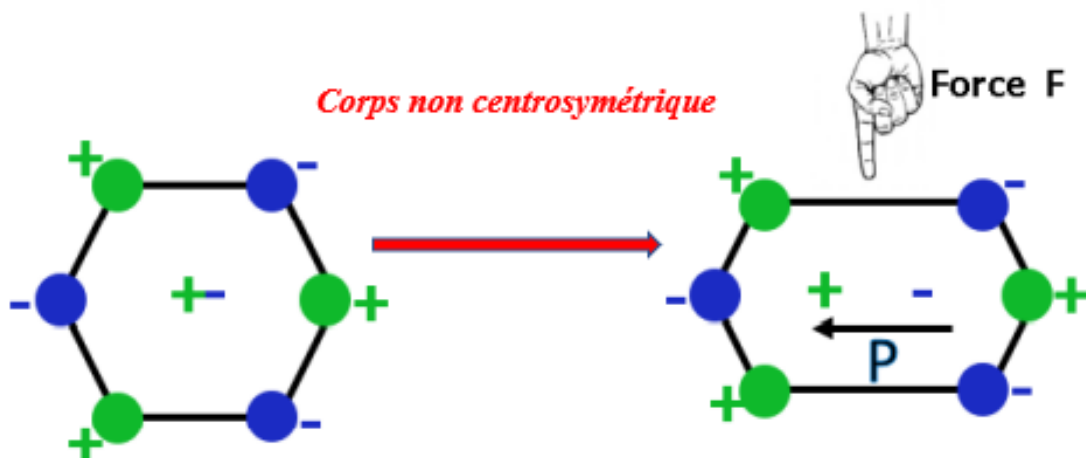


Figure I.2: schéma de l'effet piézoélectrique à l'échelle atomique [3].



En cristallographie, toutes les structures cristallines peuvent être divisées en 32 classes de cristaux. Sur les 32 classes de symétrie cristallines, 11 présentent une symétrie centrale, laissant 21 groupes de points non centrosymétriques.

Parmi ces 21 classes, 20 présentent des effets piézoélectriques. Parmi ces 20 classes, 10 sont également pyroélectriques, ce qui signifie qu'ils possèdent un moment dipolaire permanent en l'absence de champ électrique (polarisation spontanée).

Parmi les matériaux pyroélectriques, on retrouve les cristaux ferroélectriques qui se distinguent par leur capacité à se polariser le long de plusieurs axes. Ce phénomène est essentiel dans la piézo-électricité, car le retournement de polarisation modifie localement la structure cristalline.

La classification de ces matériaux basée sur la symétrie est représentée schématiquement sur la figure I.3 [6,7].

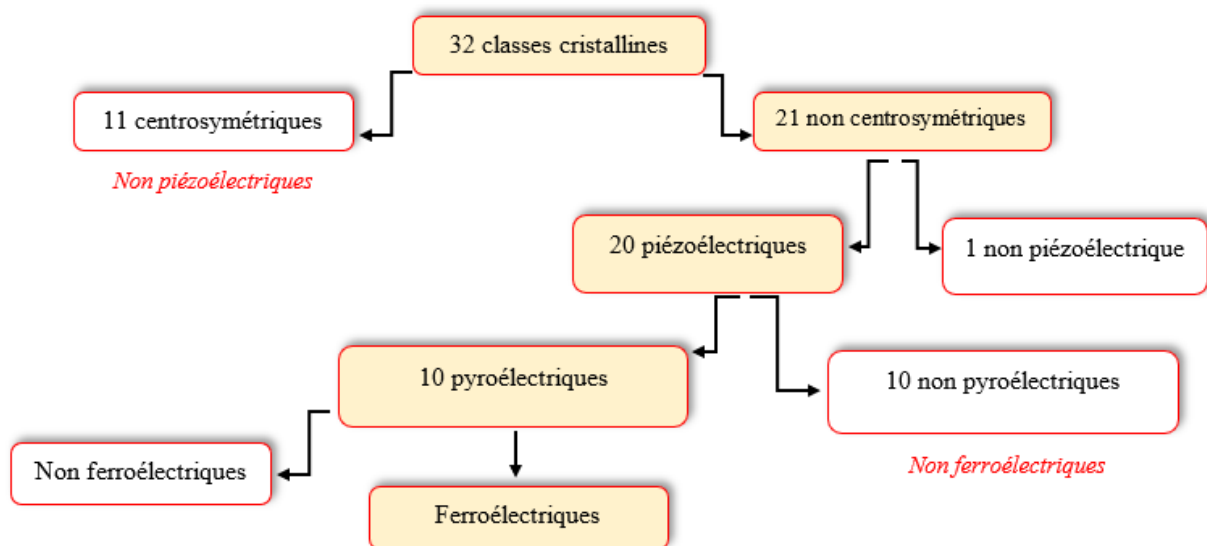


Figure I.3: la répartition des classes cristallines.

### I.1.3. Les coefficients piézoélectriques

La piézoélectricité est le résultat du développement de deux domaines scientifiques indépendants : la mécanique des solides et l'électromagnétisme.

Les propriétés des matériaux piézoélectriques varient en fonction de la température, de la contrainte et du champ électrique. Ces variations entraînent des effets mécaniques, électriques ou thermiques.

Les propriétés des matériaux piézoélectriques sont généralement caractérisées par  $k_p$ ,  $k_{33}$ ,  $d_{33}$ ,  $d_{31}$  et  $g_{33}$ .

**Les facteurs k** (par exemple  $k_{33}$ ,  $k_{31}$  et  $k_p$ ), également appelés facteurs de couplage piézoélectrique, sont des mesures pratiques et directes de la force globale des effets électromécaniques, c'est-à-dire la capacité du transducteur céramique à convertir une forme d'énergie en une autre. Ils sont définis comme la racine carrée du rapport de l'énergie produite sous forme électrique à l'apport d'énergie mécanique total (effet direct), ou la racine carrée du rapport de l'énergie disponible sous forme mécanique à l'apport d'énergie électrique total (effet inverse). Parce que la conversion de l'énergie électrique en énergie mécanique (ou vice versa) est toujours incomplète,  $k$  est toujours inférieur à l'unité [1].

Le coefficient de couplage est évalué pour chaque mode de vibration en tenant compte de la direction de polarisation et de la forme de l'échantillon [4]. La figure I.4 ci-dessous illustre différentes configurations de modes de vibration envisageables pour un matériau piézoélectrique, accompagnées des expressions des coefficients de couplage correspondants [2].

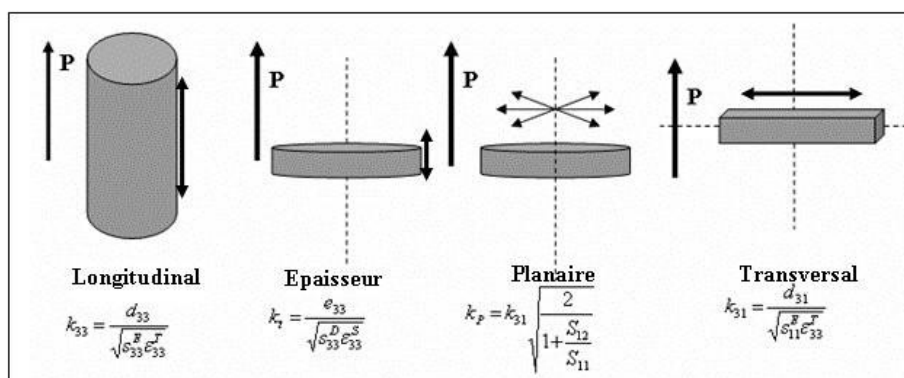


Figure I.4: modes de vibration principaux et leurs coefficients de couplage [4].

Où :

- $K_{33}$  : Correspond au mode longitudinal, pour les vibrations des pièces épaisses dans le sens de polarisation d'un cylindre.
- $K_t$  : Représente le mode de vibration des pièces minces suivant l'épaisseur, dans la direction dépendant de la polarisation.
- $K_p$  : Désigne le mode radial, dans le sens du rayon.
- $K_{31}$  : Correspond au mode transversal, où le matériau vibre à la fois transversalement et perpendiculairement à la direction de polarisation.

**Les facteurs g** sont appelés coefficients de circuit ouvert, un autre paramètre utilisé pour évaluer les céramiques piézoélectriques pour leur capacité à générer une tension élevée par unité de contrainte d'entrée. La constante  $g$  est lié à la constante  $d$  :  $g = d / K\epsilon_0$  ( $K$  est la constante diélectrique relative et  $\epsilon_0$  est la constante diélectrique de l'espace libre égale à l'unité). Les céramiques piézoélectriques à haute constante de  $g$  sont généralement des matériaux ferroélectriquement durs dont les polarisations ne sont pas facilement commutées et possèdent donc des valeurs  $K$  inférieures.

**Les coefficients d** sont appelés coefficients piézoélectriques, ayant des amplitudes de  $\times 10^{12} \text{ C N}^{-1}$  (ou  $\text{pC N}^{-1}$ ) pour l'effet direct et  $\times 10^{-12} \text{ m V}^{-1}$  (ou  $\text{pm V}^{-1}$ ) pour l'effet inverse, respectivement. L'indice est utilisé pour décrire la direction relative des entrées et des sorties. Par exemple,  $d_{31}$  signifie que ce coefficient piézoélectrique est lié à la génération de polarisation (effet direct) dans les électrodes perpendiculaires à la direction verticale (3) et à la contrainte appliquée mécaniquement dans la direction latérale (1), tandis que  $d_{33}$  indique la polarisation générée dans la direction verticale (3) lorsque la contrainte est appliquée dans la même direction. Il existe également d'autres symboles similaires [1].

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

Le coefficient de surtension mécanique, également appelé facteur de qualité mécanique, est utilisé pour évaluer les pertes mécaniques dans le matériau piézoélectrique. Il est défini comme le rapport entre l'énergie stockée pendant une période et l'énergie dissipée pendant cette période.

## I.2. La ferroélectricité

### I.2.1. Définition

Les matériaux ferroélectriques sont des diélectriques qui possèdent une polarisation électrique spontanée réversible, qui peut être inversée en appliquant une contrainte ou un champ électrique. Cette propriété de polarisation spontanée persiste sur un certain intervalle de température [8].

Les matériaux ferroélectriques se caractérisent par une température de transition structurale appelée température de Curie ( $T_c$ ). Cette température distingue deux phases du matériau : une phase "haute température" avec un comportement paraélectrique (non polaire, non ferroélectrique), et une phase "basse température" où une polarisation spontanée se manifeste par une distorsion spontanée de la maille cristalline [2].

### I.2.2. Les types de polarisation

En 1837, Michal Faraday a introduit le concept de polarisation diélectrique. La polarisation est définie comme l'alignement des moments dipolaires atomiques ou moléculaires, qu'ils soient permanents ou induits, en réponse à un champ électrique appliqué de l'extérieur.

Plusieurs formes de polarisation existent, telles que la polarisation électronique, ionique, dipolaire et par charge d'espèce. Ces divers types de polarisation apparaissent à des fréquences différentes dans un diélectrique, car ils ont des origines issues de différents phénomènes [3,9].

Les différents types de polarisation sont les suivants :

- **Polarisation électronique :** Cette forme de polarisation est due au déplacement des charges présentes dans chaque atome (électrons et noyaux) lorsque soumis à un champ électrique. La capacité à déformer le nuage électronique est représentée par la polarisation électronique.
- **Polarisation ionique :** Cette polarisation provient du mouvement individuel des atomes ou des ions. Comme la polarisation électronique, la polarisation ionique crée des dipôles induits et disparaît lorsque le champ électrique est supprimé.

- **Polarisation dipolaire :** Cette polarisation est liée au déplacement de dipôles permanents (par exemple, des molécules) qui s'alignent dans la direction du champ électrique induit par les dipôles permanents.
- **Polarisation par charges d'espace (ou interfaciale) :** Cette polarisation résulte de la migration de charges résiduelles présentes dans les domaines macroscopiques du diélectrique sous l'effet d'un champ électrique.

### I.2.3. Cycle d'hystérésis ferroélectrique

Le cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique illustre la variation de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué (Figure I.5).

Ce cycle d'hystérésis constitue la signature caractéristique d'un matériau ferroélectrique. À l'état initial (lorsque le champ extérieur est nul), le matériau présente une absence de polarisation macroscopique. Lorsqu'un champ électrique externe lui est appliqué, les dipôles de ses domaines commencent à s'orienter vers ce champ, et à mesure que le champ augmente, le nombre de domaines orientés dans la même direction que le champ, ainsi que la polarisation, augmentent jusqu'à atteindre la saturation ( $P_s$ ). Lorsque le champ appliqué diminue, certains domaines instables reviennent à leur état initial, et la polarisation diminue jusqu'à atteindre la polarisation rémanente ( $P_r$ ) lorsque le champ appliqué revient à zéro. En outre, la polarisation s'annule (devient nulle) lorsque le champ électrique atteint le champ coercitif ( $E_c$ ) [10].

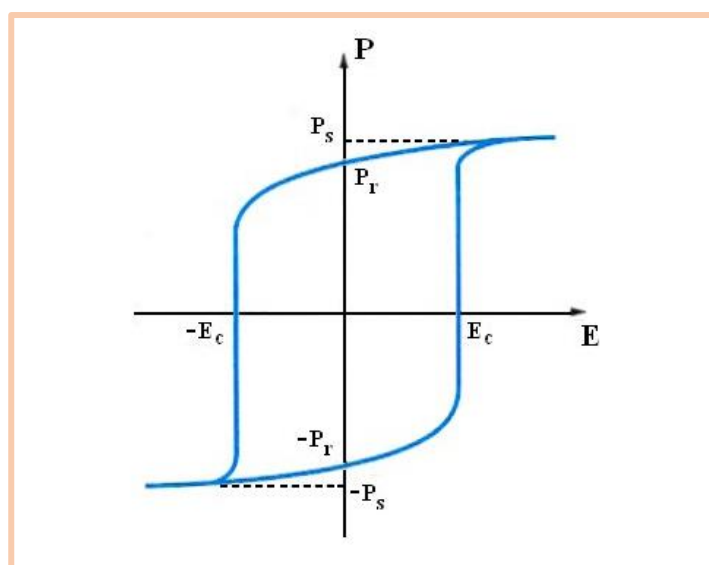


Figure I.5: Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique [10].

### I.2.4. Température de Curie et transition de phase

La transition de phase d'un matériau ferroélectrique correspond à un changement dans sa structure cristalline, généralement observé à une température bien définie où le matériau perd ses propriétés ferroélectriques pour devenir paraélectrique.

- **Température de Curie**

Le point de Curie, noté  $T_c$ , est la température à laquelle le matériau ferroélectrique subit une transition de phase structurale, entraînant la disparition de la polarisation spontanée de la maille. Au-delà de cette température, le matériau passe de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique (Figure I.6). Au point de Curie, la permittivité diélectrique relative ( $\epsilon_r$ ) atteint sa valeur maximale, définie par la relation [11] :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad \text{I.1}$$

Au-dessus de  $T_c$ , le matériau ferroélectrique devient paraélectrique non polaire, et  $\epsilon_r$  suit la loi de Curie-Weiss :

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_0} \quad \text{I.2}$$

Où :

C : Constante de Curie.

T : Température absolue (K).

$T_0$  : Température de Curie-Weiss (K).

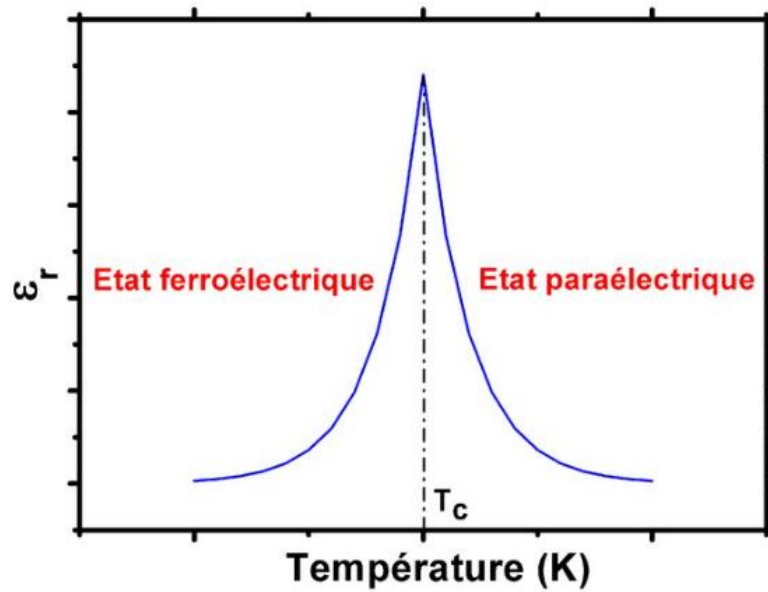


Figure I.6: Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température d'un matériau ferroélectrique.

- **Transition de phase**

Dans la plupart des cas, les matériaux ferroélectriques présentent une température de transition, connue sous le nom de température de Curie ( $T_c$ ), au-delà de laquelle ils ne démontrent plus de propriétés ferroélectriques.

Lorsque la température est inférieure à  $T_c$ , les matériaux ferroélectriques subissent une transition de phase, caractérisée par le passage d'une phase non ferroélectrique à une phase ferroélectrique. Cette transition de phase peut être de type ordre-désordre et/ou de type displacif (Figure I.7).

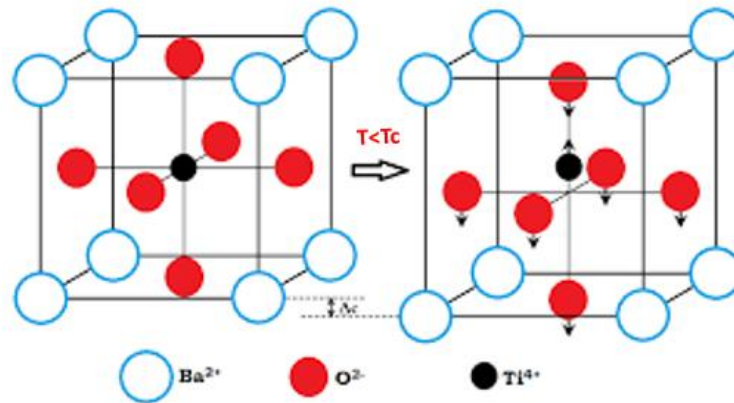


Figure I.7: Transition de phase de type displacif dans  $\text{BaTiO}_3$  de structure pérovskite.

Dans le premier cas, à  $T \geq T_c$ , les matériaux s'alignent le long des axes préférentiels de la structure à basse température.

Dans le second cas, à  $T \leq T_c$ , les ions se déplacent de leur position d'équilibre occupée dans la phase à haute température, induisant ainsi une polarisation spontanée. C'est le cas des matériaux de structure pérovskite.

## I.2.5. Les ferroélectriques classiques et les relaxeurs

Une classification des matériaux ferroélectriques de type pérovskite, basée sur les caractéristiques de la transition de phase et les propriétés qui y sont associées, permet de distinguer deux types de composés (Figure I.8) :

### I.2.5.1. Les ferroélectriques classiques

Les ferroélectriques classiques sont principalement des pérovskites simples de type  $\text{ABO}_3$ . Ils se caractérisent par une transition de phase ferroélectrique-paraélectrique du premier ou du second ordre au point de Curie.

La courbe de permittivité diélectrique d'un ferroélectrique classique présente un pic étroit à la température de Curie  $T_C$ , où se produit la transition entre l'état ferroélectrique et l'état paraélectrique.



Au-dessus de  $T_C$ , la constante diélectrique suit une loi de Curie-Weiss, et son pic maximum est proche de la température de Curie, indépendamment de la fréquence de mesure.

Les ferroélectriques classiques n'affichent aucun changement significatif de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence lorsqu'ils sont chauffés. Par conséquent, la valeur de  $T_C$  reste indépendante de la fréquence (Figure I.8 (a)) [12].

### I.2.5.2. Les ferroélectriques relaxeurs

L'effet relaxant se manifeste uniquement dans les pérovskites complexes où les sites A et/ou B sont occupés par au moins deux cations de valences différentes.

La courbe de permittivité diélectrique d'un ferroélectrique relaxeur présente un pic de transition diffuse sur une large plage de température (diminution du maximum de  $\epsilon_r$  et augmentation de la température de ce maximum  $T_c$  avec l'augmentation de la fréquence de mesure).

Dans un matériau relaxeur, lorsque la fréquence augmente, la température du pic maximum de permittivité se déplace vers des valeurs plus élevées (Figure I.8 (b)). Cette température ne correspond donc plus à la température de Curie, et le terme  $T_m$  (température de maximum de permittivité) devient plus approprié. Au-dessus de  $T_m$ , la permittivité diélectrique ne suit plus la loi de Curie-Weiss [3,12].

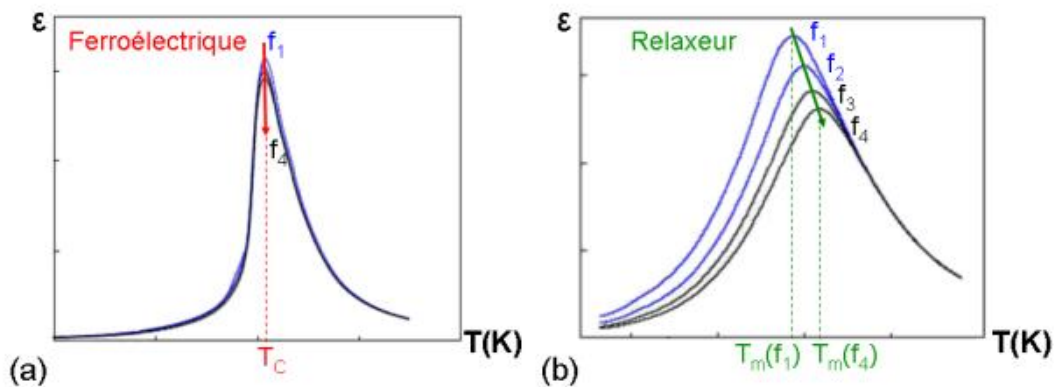


Figure I.8 : Différences entre ferroélectrique classique (a) et relaxeur (b)[2] .

## **I.2.6. Vieillissement**

Le terme "vieillissement" fait référence au changement progressif de la configuration des domaines ferroélectriques au fil du temps, où les propriétés des matériaux ferroélectriques soumis à des contraintes mécaniques ou thermiques peuvent être altérées et diminuer significativement avec le temps.

Dans certains matériaux ferroélectriques, un champ interne apparaît dans la direction opposée à l'axe de polarisation. En conséquence, les espèces qui étaient initialement dans une configuration à haute énergie se réarrangent vers des positions à plus faible énergie, ce qui minimise l'énergie de la céramique piézoélectrique [3].

## **I.3. Les propriétés diélectriques des matériaux ferroélectriques**

### **I.3.1. La diélectricité**

Un matériau est considéré comme un diélectrique lorsque sa propriété électromécanique fondamentale est la capacité à se polariser en réponse à un champ électrique. Cette polarisation induit l'apparition de charges électriques localisées qui ont une capacité de déplacement très limitée par rapport à leurs positions d'équilibre [3].

En général, un diélectrique est assimilé à un isolant électrique, placé entre deux électrodes, et fonctionne comme un condensateur capable de stocker de l'énergie électrostatique.

Les propriétés électriques des céramiques sont liées aux caractéristiques énumérées ci-dessous, ou à leurs combinaisons [11] :

- Permittivité diélectrique et facteur de pertes diélectriques.
- Rigidité diélectrique.
- Résistivité.

### I.3.1.1. La permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ )

La constante diélectrique  $\epsilon_r$  est une propriété physique qui décrit la réponse d'un matériau soumis à un champ électrique (Figure I.9). Sa valeur dépend de la température et de la fréquence.

Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique, plus sa constante diélectrique est élevée. La constante diélectrique relative représente le rapport entre la constante diélectrique du matériau et celle du vide utilisé comme référence  $\epsilon_0$  ( $8,8534 \cdot 10^{-12} \text{F/m}$ ).

La capacité mesurée dépend linéairement de la permittivité et des coefficients géométriques tels que l'épaisseur ( $d$ ) et la surface ( $S$ ), et est exprimée par la relation [9,11] :

$$C = \epsilon (S/d) \quad \text{I.3}$$

Cette capacité est comparée à celle d'un condensateur où le diélectrique est le vide, de constante diélectrique  $\epsilon_0$  et donc de capacité :

$$C_0 = \epsilon_0 (S/d) \quad \text{I.4}$$

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

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{C}{C_0} \quad \text{I.5}$$

Les diélectriques ne sont pas toujours parfaits, et il subsiste quelques charges libres sur les armatures des condensateurs. En conséquence, il est nécessaire de représenter la constante diélectrique relative sous une forme complexe et compliquée, telle que

$$\epsilon^* = \epsilon_r' + i \cdot \epsilon_r'' \quad \text{I.6}$$

Où

$\epsilon_r'$  : Représente la partie réelle (que l'on nomme constante diélectrique).

$\epsilon_r''$ : Désigne la partie imaginaire de la permittivité relative du milieu. Elle reflète la conductivité du milieu et est donc responsable des pertes diélectriques.

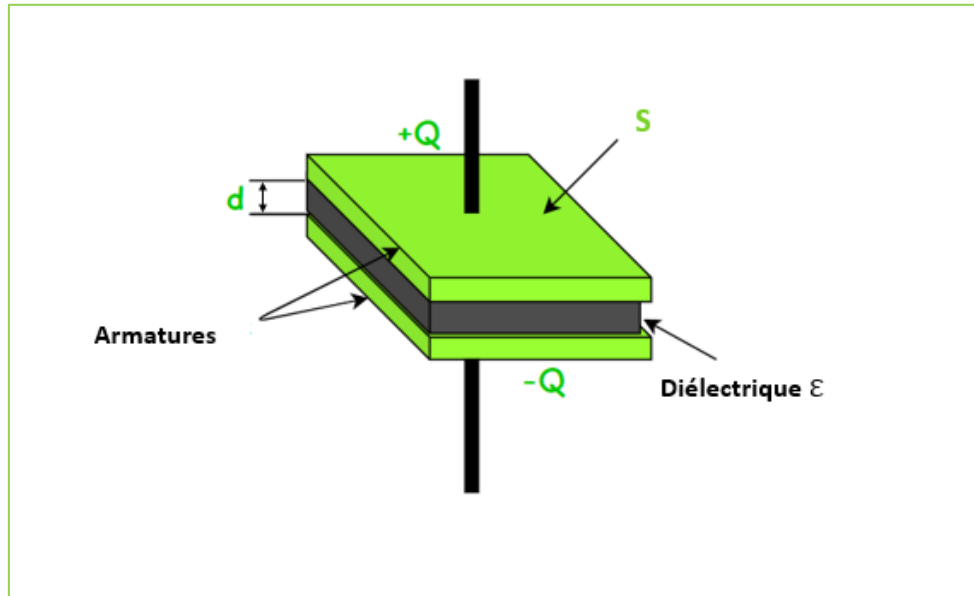


Figure I.9 : Schéma d'un condensateur.

### I.3.1.2. Le facteur de pertes diélectriques ( $\tan \delta$ )

Le facteur de pertes diélectriques, également appelé tangente delta ( $\tan \delta$ ), est défini comme le rapport entre l'énergie dissipée et l'énergie fournie par la tension appliquée.

Ce facteur revêt une importance particulière dans les circuits à haute fréquence car il représente la perte d'énergie due à la création et à l'orientation des dipôles à chaque cycle, est exprimée par la relation [9] :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad \text{I.7}$$

Les pertes des diélectriques varient en fonction de leur nature, augmentant à la fois aux basses fréquences et aux hautes fréquences, ce qui limite la plage d'applications des condensateurs [11].

### **I.3.1.3. La rigidité diélectrique**

Lorsqu'un matériau diélectrique est soumis à un champ électrique, il perd de manière permanente ses propriétés d'isolation si le champ électrique dépasse une valeur critique, appelée tension de claquage.

Cette valeur critique est également connue sous le nom de gradient de tension de claquage, exprimé en tension par unité de longueur, et est utilisée pour déterminer l'épaisseur minimale d'isolant requise sous une certaine tension pour éviter le claquage (un flux de courant soudain à travers l'isolant). À mesure que la température augmente, la tension de claquage diminue. La rigidité diélectrique dépend de plusieurs facteurs, notamment la porosité, la taille des grains et l'homogénéité des grains [13].

### **I.3.1.4. La résistivité ( $\rho$ ) et la conductivité ( $\sigma$ ) électrique**

Les diélectriques sont des matériaux dont la résistivité est extrêmement élevée. La résistivité, ainsi que le facteur de pertes diélectriques ( $\tan \delta$ ), est un paramètre qui rend compte des pertes d'énergie dans le matériau diélectrique.

Sous l'effet du dopage, de la température, etc., la résistivité peut diminuer jusqu'à atteindre des valeurs très basses. La conductivité électrique est simplement l'inverse de la résistivité [14].

## **I.4. Les principaux matériaux ferroélectriques et leurs applications**

Depuis de nombreuses années, les applications industrielles de la piézoélectricité sont réalisées au travers de matériaux ferroélectriques.

La première utilisation de la piézoélectricité fut « le sonar » développé par Paul Langevin et al pendant la première guerre mondiale. Par la suite, en 1920, Walter Cady lance le premier oscillateur à quartz où a suscité les scientifiques à développer de nouveaux dispositifs utilisables dans de nombreux domaines et la recherche de nouveaux matériaux piézoélectriques et diélectriques.

Parmi les différents types de matériaux ferroélectriques, on distingue : les céramiques, les cristaux, les polymères et les composites

- **Les céramiques :** Ce sont généralement des solutions binaires ou ternaires possédant une structure de type pérovskite. Les premiers matériaux piézoélectriques synthétisés à base de titanate de baryum ont été développés après la Seconde Guerre mondiale. Les titano-zirconates de plomb (PZT) ont également été élaborés dès 1954 et ont rapidement trouvé leur place dans l'industrie en raison de leurs propriétés particulières.
- **Les cristaux :** Les cristaux les plus connus sont le quartz, ainsi que certains cristaux à base de bismuth et de lithium. Ces matériaux sont très stables, mais ils présentent des constantes piézoélectriques et une constante diélectrique ( $\epsilon_r$ ) relativement faibles, et un coefficient de couplage électromécanique peu élevé. Il est possible de fabriquer des monocristaux ayant la même composition que les céramiques mentionnées précédemment, mais les techniques utilisées sont délicates et coûteuses. Néanmoins, les monocristaux possèdent des propriétés piézoélectriques très élevées.
- **Les polymères :** Les films polymères semi-cristallins de type polyfluorure de vinyle PVDF, découverts pour la première fois en 1969, présentent des propriétés piézoélectriques lorsqu'ils sont étirés sous un champ électrique. La cristallisation partielle de certains polymères, comme le PVDF (Poly-Vinyl-Difluoridène) et le P(VDF-TrFE), peut permettre d'obtenir des matériaux plus flexibles et mécaniquement adaptés aux grandes déformations.
- **Les composites :** Les composites sont constitués d'un assemblage de deux ou plusieurs matériaux incompatibles (non miscibles) à fort pouvoir de pénétration, dont les propriétés se complètent. La matrice et le renfort peuvent être en métal, en céramique ou en plastique, ce qui permet une grande variété de combinaisons pouvant affecter les propriétés du matériau composite [4,9].

Les matériaux ferroélectriques ont eu de nombreuses applications dans un grand nombre de domaines en raison de leurs propriétés particulières et intéressantes, car il est possible d'exploiter soit l'effet direct, soit l'effet inverse, soit les deux effets. On peut diviser les applications des matériaux piézoélectriques en trois classes [10] :

- **Applications basées sur l'effet piézoélectrique direct :**  
Générateurs d'impulsion haut tension (allumage des explosifs, briquets ...), Capteurs (microphone, télécommandes...).
- **Applications basées Sur l'effet piézoélectrique inverse :**  
Traducteurs ultrasonores de puissant (ultrasonore, soudage...), Dispositifs de positionnement (actuateur pour positionnement des miroirs...), Imprimante à jet d'encre.
- **Applications basées sur les deux effets :**  
Transducteurs ultrasonores de faible puissance (contrôle non destructif, diagnostic médical...), Filtres électromécaniques, Capteur sonar ...

## I.5. Matériaux ferroélectriques à structure pérovskite

De nombreux matériaux ferroélectriques partagent une structure pérovskite, parmi lesquels le titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ) est le plus célèbre. Les zircono-titanates de plomb (PZT) constituent une autre famille significative de ferroélectriques à structure pérovskite.

### I.5.1. Description de la structure pérovskite

À l'origine, le nom "pérovskite" était attribué au minéral  $\text{CaTiO}_3$ , découvert par Lev Aleksevich Von Perovski. Étant donné que la structure cristalline du titanate de calcium est identique à celle de nombreux autres minéraux, le terme "pérovskite" a été utilisé pour désigner cette organisation de maille cristalline.

La formule générale de la pérovskite est  $\text{ABO}_3$ , et sa structure cristalline la plus simple se cristallise dans une maille cubique lorsque A est pris comme origine de la maille. Dans cette structure, les cations A, de rayon ionique plus grand, se situent aux sommets du cube, tandis que les cations B occupent le centre du cube, et les atomes d'oxygène se placent au centre de chacune des faces (Figure I.10 (a)).

La valence des cations du site A (par exemple  $\text{Pb}^{2+}$ ) est comprise entre +1 et +3, et leur coordination est de 12, tandis que celle des cations du site B (le couple  $\text{Ti}^{4+}+\text{Zr}^{4+}$ ) varie entre +3 et +6, avec une coordination de 6.

Dans ce système, l'ion B se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygènes  $\text{BO}_6$ . Ces derniers sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel d'octaèdres  $\text{BO}_6$  (Figure I.10 (b)) [11].

Dans cette structure, les ions B se trouvent au centre d'octaèdres d'oxygène  $\text{BO}_6$ . Ces octaèdres sont reliés entre eux par leurs sommets, formant ainsi un réseau tridimensionnel d'octaèdres  $\text{BO}_6$  (Figure I.12 (b)).

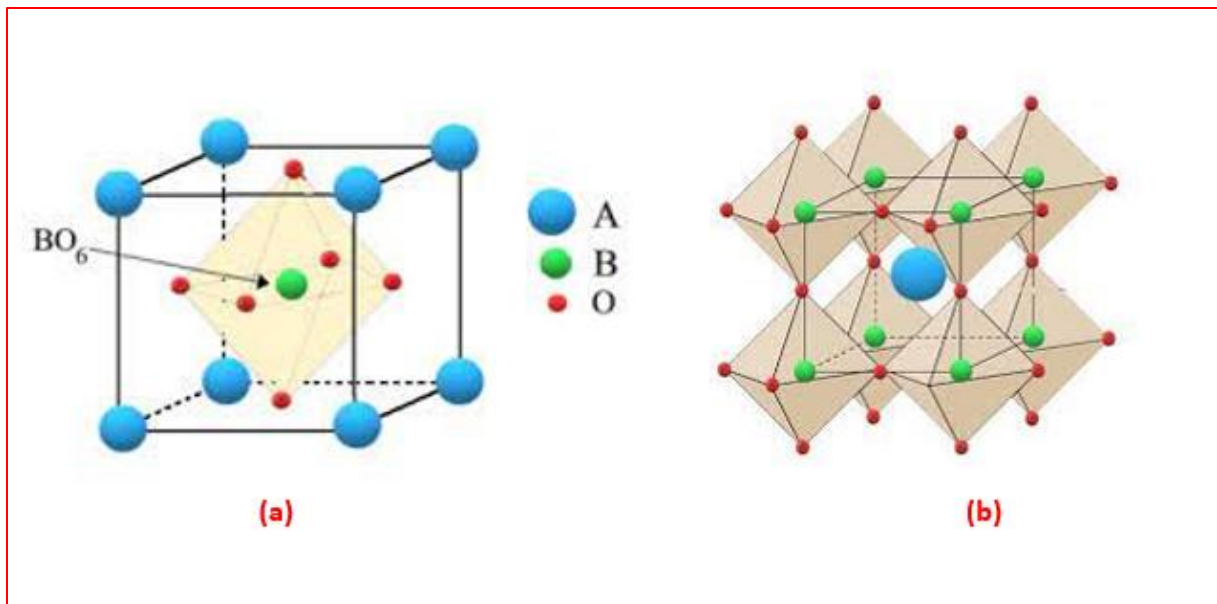


Figure I.10: Représentation de la structure pérovskite  $\text{ABO}_3$ .

### I.5.2. Conditions de stabilité structurale de la pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite est déterminée par trois facteurs principaux :

- Conditions d'électroneutralités :

Il est essentiel que la somme des concentrations des espèces chargées positivement soit égale à la somme des concentrations des espèces chargées négativement. Dans la formule  $\text{ABO}_3$ , cette condition se traduit par l'égalité 6 entre la somme des concentrations des espèces chargées positivement.

- Conditions stœchiométriques :

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

I.8

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

Avec :  $X_{A_i}$  et  $X_{B_j}$  : Les fractions molaires en cation  $A_i$  et  $B_j$  respectivement.



- Condition Géométrique (Facteur de Tolérance  $t$  de Goldschmidt) :

La taille des cations A et B est critique pour la stabilité d'une maille pérovskite. Les rayons des cations doivent suivre la relation suivante :

$$t = \frac{(\overline{R_{A_1}} + R_O)}{\sqrt{2} (\overline{R_{B_j}} + R_O)} \quad I.9$$

Où :

$\overline{R_{A_1}} = \sum_{i=1}^k X_{A_i} R_{A_i}$  ; Moyenne des rayons des atomes  $A_i$ .

$\overline{R_{B_j}} = \sum_{j=1}^L X_{B_j} R_{B_j}$  ; Moyenne des rayons des atomes  $B_j$ .

D'après Poix, la structure n'est stable que pour  $0.8 \leq t \leq 1.08$ . Toutefois, la pérovskite sera d'autant plus stable que  $t$  est proche de 1, de plus si  $t > 1$ , la phase ferroélectrique sera stable, mais si  $t < 1$  la phase antiferroélectrique sera la plus stable [11].

### I.5.3. Les principales catégories de céramiques ferroélectriques à structure pérovskite

#### ▪ Titanate de Baryum $BaTiO_3$

Le Titanate de Baryum est l'un des matériaux ferroélectriques à structure pérovskite les plus étudiés. Il possède une symétrie de classe  $4mm$  à température ambiante. Avec une constante diélectrique élevée (supérieure à 1000) et une température de Curie de  $393^\circ C$ , il est obtenu par chauffage à haute température.

#### ▪ Titanate de Plomb $PbTiO_3$

Le  $PbTiO_3$  est également un matériau ferroélectrique de symétrie quadratique avec les paramètres  $a = 3,899 \text{ \AA}$  et  $c = 4,153 \text{ \AA}$ , et appartient au groupe d'espace  $P4/mmm$ . Il présente une température de Curie élevée de  $490^\circ C$  et une constante diélectrique relativement basse, d'environ 200.

#### ▪ Zirconate de Plomb $PbZrO_3$

Le Zirconate de Plomb adopte une structure orthorhombique à température ambiante, avec les paramètres  $a = 5,87 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,74 \text{ \AA}$  et  $c = 8,10 \text{ \AA}$ . Sa température de Curie est de  $230^\circ C$ , où une transition vers une autre variété cristalline paraélectrique de symétrie cubique se produit.

### ▪ Solution solide de PZT

PZT La solution solide PZT est obtenue en combinant le titanate de plomb  $\text{PbTiO}_3$  (ferroélectrique, tétragonal,  $P4mm$ ) et le zirconate de plomb  $\text{PbZrO}_3$  (antiferroélectrique, rhomboédrique,  $R3m$ ). Cette solution présente des propriétés piézoélectriques élevées, qui sont optimales autour de la frontière de phase morphotropique (FPM) [11].

## I.6. La solution solide PZT

### I.6.1. Diagramme de phase de PZT (la phase morphotropique)

Les céramiques PZT sont des solutions solides formées à partir du mélange binaire soluble en toutes proportions de titanate de plomb  $\text{PbTiO}_3$  et de zirconate de plomb  $\text{PbZrO}_3$ .

Sa structure pérovskite à haute température est de symétrie cubique quelle que soit la composition.  $\text{PbTiO}_3$  est cubique paraélectrique à haute température et passe en phase quadratique ferroélectrique à  $490^\circ\text{C}$ , alors que  $\text{PbZrO}_3$  est antiferroélectrique à température ambiante avec symétrie orthorhombique, et passe en phase cubique paraélectrique à  $230^\circ\text{C}$ .

La structure cristallographique du PZT est fortement influencée par la fraction molaire 'x' de  $\text{PbTiO}_3$  et la température. Le diagramme de phase du système binaire  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$  proposé par Jaffe [15] est montré sur la figure I.11.

Au-dessus de la température de Curie, c'est dans la phase cubique que le PZT cristallise. En dessous de cette température  $T_c$ , le diagramme est marqué par l'existence d'une frontière de phase morphotropique divisant la région ferroélectrique en deux parties et différentes structures deviennent possibles en fonction du rapport de Zr et de Ti :

- Pour  $x > 0.55$ , un domaine riche en titane et la phase de cristallisation présente une structure quadratique.
- Pour  $x < 0.45$ , un domaine riche en zirconium et cette fois la phase de cristallisation a une structure rhomboédrique.

Pour une valeur de x comprise entre 0.45 et 0.55, on a la frontière de phase morphotropique (FPM), c'est un mélange des deux structures, où les propriétés diélectriques et piézoélectriques du PZT sont maximales [16].

En addition, une nouvelle phase monoclinique (M) près de la limite de phase morphotropique (FPM) dans  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  avec  $x = 0,48$  a été initialement faite par B. Noheda et al [17].

De nombreuses recherches ont été menées sur les céramiques PZT pures et dopées, révélant les propriétés exceptionnelles de ces matériaux. Plus précisément, des études ont démontré que les céramiques PZT situées près de la limite de phase morphotropique (FPM) présentent une réponse diélectrique significative et une constante de couplage électromécanique élevée, comme le rapportent de nombreux rapports scientifiques [18, 19, 20]. La FPM désigne la région où une transition de phase se produit entre les phases ferroélectriques tétragonale et rhomboédrique, transition pouvant être induite en variant la composition ou en appliquant une pression mécanique. Cette frontière de phase est d'un grand intérêt pour les chercheurs, car elle représente un point où le matériau présente des propriétés optimales pour une large gamme d'applications. L'étude des matériaux près de la FPM est donc cruciale dans le domaine des céramiques PZT, et des recherches en cours devraient aboutir à des découvertes encore plus passionnantes à l'avenir.

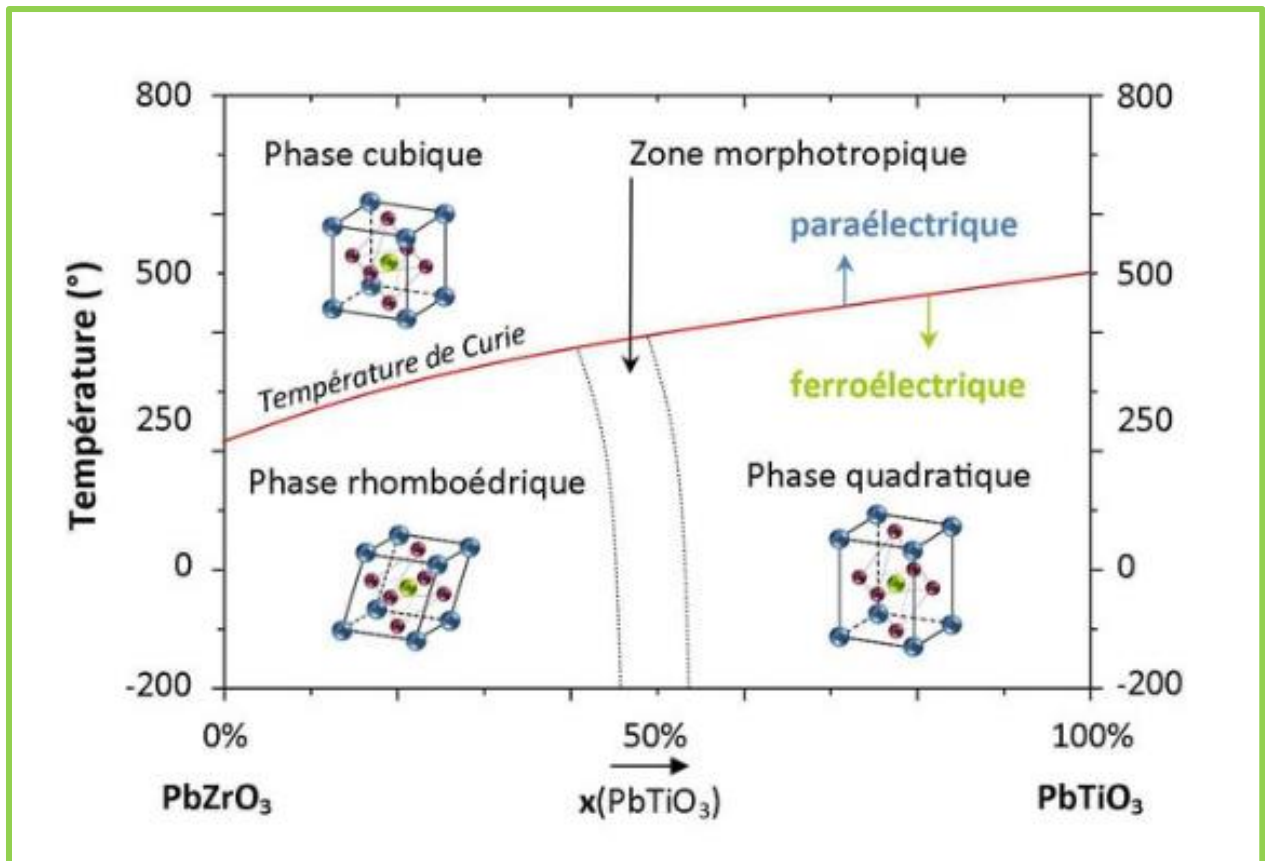


Figure I.11: Diagramme de phase du  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ .

### I.6.2. Effet du dopage dans les céramiques de PZT

Les propriétés physiques des céramiques PZT peuvent être modifiées en introduisant des cations étrangers en tant que dopants aux sites A et B de la maille pérovskite, où le rayon ionique du dopant doit être voisin de celui de l'ion auquel il se substitue [18]. Ces substitutions jouent un rôle crucial dans la modification des caractéristiques des céramiques PZT et dans l'expansion de leur potentiel pour des applications sur mesure. Généralement les dopants classés en trois catégories [11,16] :

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

Dans le PZT, une partie des ions  $Pb^{2+}$ ,  $Zr^{4+}/Ti^{4+}$  peut être remplacée par un ou plusieurs autres cations avec la même valence et le même rayon ionique que l'ion substitué. Par exemple de  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  en sites A et  $Ce^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$  en sites B de la pérovskite.

Ces dopants provoquent une augmentation forte de la permittivité diélectrique du PZT à température ambiante et une diminution du point de Curie.

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

Les matériaux PZT dopés avec des dopants donneurs sont dits « doux » car ils sont facilement dépolarisables et ne sont pas ou très peu affectés par le vieillissement. On peut citer les ions donneurs :  $La^{3+}$ ,  $Nb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$  et d'autres terres rares en site A, ainsi que  $Nb^{5+}$ ,  $Sb^{5+}$  et  $W^{6+}$  en site B.

Généralement les PZT doux possèdent une grande permittivité, de fortes pertes diélectriques et un coefficient de couplage élevé. Et on observe également une diminution : du facteur de qualité mécanique, du champ coercitif, de la conductivité, du point de curie.

- **Les 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. On peut citer quelque ions accepteurs  $K^{+}$  et  $Na^{+}$  en site A et  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  en site B de la structure pérovskite.

Généralement les PZT durs augmentation du facteur de qualité mécanique, champ coercitif, et la conductivité. De plus on observe également une diminution du la permittivité, les pertes diélectriques, les coefficients de couplage, et la taille des grains des céramiques devient plus faible.

### **I.6.3. Revu de littérature : Les céramiques PZT dopées**

Comme précédemment mentionné, les propriétés des céramiques PZT sont fortement influencées par la composition (avec des propriétés maximales près de la zone morphotropie), les modifications chimiques telles que le dopage, la température et le champ électrique.

Des recherches approfondies ont été menées sur l'effet de divers oxydes additifs sur les propriétés de ces matériaux. Nous allons restreindre notre revue de littérature à quelques exemples de dopage des PZT, notamment par des cations des terres rares comme le samarium (Sm). Voici quelques études citées dans la littérature :

- La céramique  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  (où  $x = 0.07$ ) présente un maximale diélectricité et piézoélectricité de 2400 et 380  $\text{pC/N}^{-1}$  respectivement [21].
- Kumar et al. [22] ont étudié le système PFZT et le résultat montré pour  $x = 0,04$  présentent des propriétés diélectriques améliorées ( $\epsilon_r \sim 6045$  à  $T_c \sim 325$  C).
- Rashid et al. [23] découvre Le PCLSZT [ $\text{Pb}_{0.925}\text{Ca}_{0.005}\text{La}_{0.05}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ] un nouveau matériau piézoélectrique et diélectrique d'excellentes propriétés avec  $d_{33}$ ,  $K_p$ ,  $\epsilon_r$  et  $\tan \delta$  de 430  $\text{pC/N}$ , 0.5866, 2450 et 0.0426, respectivement.
- Chen et al. [24] ont trouvé que  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  dopé avec 0,5% molaire de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  présentait d'excellentes propriétés piézoélectriques et ferroélectriques ( $d_{33} = 429$   $\text{pC/N}$ ,  $K_p = 62$ ,  $P_r = \mu\text{C/cm}^2$ ).
- Shannigrahi et al. [25] ont mené une étude exhaustive sur l'impact des substitutions d'additifs de terres rares (Nd, La, Eu, Sm, Dy, Gd, Er et Yb) à une quantité fixe de 8 % en moles sur les propriétés structurales, de polarisation, diélectriques et piézoélectriques des céramiques PZT préparées par la technique sol-gel.
- De même, Samad et al. [26] ont exploré l'influence des remplacements des ions métalliques de terres rares (Pr, Yb, Sm) sur les caractéristiques structurales, diélectriques et ferroélectriques des céramiques PZT, synthétisées à l'aide de la méthode d'auto-combustion sol-gel.

Il convient de mentionner que les céramiques à base de PZT, étant des ferroélectriques de type pérovskite à base de Pb, sont susceptibles de subir des changements structuraux locaux résultant du dopage par les terres rares (Sm) au site A [27].

- Une autre étude notable menée par Li et al. [28] s'est concentrée sur le système dopé au Sm (PMN-PT) au site A, démontrant des coefficients piézoélectriques  $d_{33}$  exceptionnels atteignant jusqu'à 1500  $\text{pC/N}$  et un rapport de permittivité diélectrique ( $\epsilon_{33}/\epsilon_0$ ) dépassant 13000, ainsi qu'une température de Curie de 89 °C.
- De même, Gao et al. [27] ont constaté que la céramique  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sm}_x(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3$  (avec  $x = 0,01$ ) présentait des qualités piézoélectriques exceptionnelles ( $d_{33} = 590$   $\text{pC/N}$ ,  $K_p =$

57,1 %) et des propriétés ferroélectriques robustes ( $P_r = 40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_c = 14,7 \text{ kV}/\text{cm}$ ), avec une température de Curie élevée de  $335 \text{ }^\circ\text{C}$ .

- Dans le but d'améliorer les caractéristiques piézoélectriques de  $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ , Shi et al.[19] ont développé une technique innovante de co-dopage accepteur-donneur impliquant  $\text{Li}^+$  et  $\text{Sm}^{3+}$ . Il convient de mentionner que cette technique a entraîné une augmentation de  $d_{33}$  de 150 à 405 pC/N avec 1,5 % mol de  $\text{Li}^+$  et  $\text{Sm}^{3+}$ . Ces céramiques présentaient des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques robustes, ainsi qu'une constante diélectrique élevée.

Outre les effets positifs du samarium sur les propriétés des céramiques PZT, certaines études antérieures indiquent que l'introduction d'un dopage par le Sm peut conduire à la formation d'une phase pyrochlore au sein des céramiques PZT, affectant ainsi les propriétés structurales et électriques dudit matériau.

- Une étude remarquable menée par Ranjan et al. [21] a exploré le système PSZT ( $x = 0,00, 0,03, 0,06$  et  $0,09$ ). L'analyse par diffraction des rayons X de cette étude a révélé une tendance discernable, à savoir, une escalade dans la teneur en samarium ( $x \geq 0,06$ ) directement corrélée à la formation de la phase pyrochlore. De manière notable, des découvertes intrigantes ont émergé concernant les propriétés diélectriques, avec les résultats les plus favorables observés à une teneur en samarium optimale de  $x = 0,06$ .
- De même, les informations de Babu et al. [22] ont mis en lumière la composition céramique  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sm}_{2x/3}\text{Zr}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{O}_3$ , englobant des valeurs de  $x$  de 0,1, 0,2, 0,3 et 0,4. Cette étude a révélé une tendance constante : une augmentation de la teneur en Sm a conduit au développement progressif de la phase pyrochlore, s'étendant de 5 % à 20 %. Conformément à cette tendance, une réduction de la constante diélectrique a été observée et attribuée à la présence croissante d'ions  $\text{Sm}^{3+}$ .

## Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons rappelé les concepts de piézoélectricité, diélectricité, ferroélectricité. Après avoir passé en revue ces notions, nous avons mis en évidence le fait que les PZT sont actuellement les matériaux les plus couramment utilisés dans ces domaines.

Enfin, nous avons évoqué quelques études antérieures qui se sont intéressées à l'amélioration des propriétés physiques des céramiques PZT en utilisant des éléments de la famille des terres rares comme dopants, et le choix s'est porté sur le Sm dans le cadre de cette thèse.



### Références bibliographiques

- [1] Haertling, G.H., Ferroelectric ceramics: history and technology, *Journal of the American Ceramic Society*. 82 (1999)797–818.
- [2] Baba Wague, Matériaux sans plomb micro structurés pour la récupération d'énergie, Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 2018.
- [3] S. Malika, Effets des conditions de synthèse sur les propriétés diélectrique, ferroélectriques et piézoélectriques de la composition  $[(\text{Na}_{0.535}\text{K}_{0.480})_{0.966}\text{Li}_{0.058}](\text{Nb}_{0.90}\text{Ta}_{0.10})\text{O}_3$ , Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ozou, 2017.
- [4] R. Thomas, Développement d'un matériau piézoélectrique sans plomb pour la réalisation de sondes ultrasonores haute fréquence, Thèse de Doctorat, Université de François-Rabelais de Tours, 2016.
- [5] K. Orlik, Nouvelles céramiques piézoélectriques sans plomb pour des applications sonar ou de contrôle non destructif, Thèse de Doctorat, Université de Polytechnique Hauts-de-France, 2019.
- [6] M.E. Lines and A.M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1977.
- [7] H.D. Megaw, *Ferroelectricity in Crystals*, Methuen Publishing Co. Ltd., London 1957.
- [8] F. Jona and G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, Pergamon Press, London, 1962.
- [9] M. Abdelhek, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate- Titanate de plomb (PZT), Thèse de Doctorat, Université de Biskra Algérie, 2018.
- [10] H. Azeddine, Propagation de fissures dans les céramiques piézoélectriques de type PZT : effet de dopage au potassium et au niobium, Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 2007.
- [11] B. Loubna, Les propriétés électriques et structurales des céramiques quaternaires de types PZT, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2018.
- [12] Z. Necira, Etude de Système Quaternaire  $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3},\text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$  Près de la Frontière Morphotropique de Phase (FPM), Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2018.
- [13] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, (1990), 908.

- [14] E.C. Subbarao, Studies on Lead Titanate ceramics containing Niobium or Tantalum *ibid*, 1960.
- [15] H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics.
- [16] F. Benabdallah, Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire  $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3 - x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  / Corrélations structures et propriétés. Matériaux, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I ; Université de Sfax., 2013.
- [17] B. Noheda, D. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones, L. Cross, Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite PbZr, 2000.
- [18] A. Kumar, V. Pal, S.K. Mishra, Preparation, microstructure, dielectric and electrical analysis of Fe-modified PZT piezoceramics, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 32 (2021) 2946–2952. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-05046-3>.
- [19] L. Shi, P. Wu, L. Yu, Y. Zhao, Z. Li, W. Zhao, Z. Wang, Y. Peng, W. Hua, J. Wang, R. Song, W. Fei, Enhanced piezoelectric properties and phase transition in PZT ceramics induced by  $\text{Li}^+ - \text{Sm}^{3+}$  ionic pairs, *Ceram Int*. 48 (2022) 10024–10030. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.211>.
- [20] S.C. Panigrahi, P.R. Das, R. Padhee, Electrical properties of Gd-modified PZT (MPB) ceramics, *Pramana - Journal of Physics*. 95 (2021). <https://doi.org/10.1007/s12043-021-02111-2>.
- [21] B. Praveenkumar, H. H. Kumar, D. K. Kharat, B. S. Murty, Investigation and characterization of La-doped PZT nanocrystalline ceramic prepared by mechanical activation route, *Mater Chem Phys*. 112 (2008) 31-34. <https://doi.10.1016/j.matchemphys.2008.04.009>.
- [22] A. Kumar, V. Pal, S. K. Mishra, Preparation, microstructure, dielectric and electrical analysis of Fe-modified PZT piezoceramics, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 32 (2021) 2946-2952. <https://doi.10.1007/s10854-020-05046-3>.
- [23] T. N. I. T. A. Rashid, Z. A. Ahmad, H. Mohamad, Influence of sintering parameters on structural, dielectric and piezoelectric properties of Ca, La and Sr-doped PZT (PCLSZT) electroceramics, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 32 (2021) 18095-18107. <https://doi.10.1007/s10854-021-06354-y>.
- [24] J. G. Chen, Z. Xu, X. Yao, Effect of bismuth doping on dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties of PZT ceramics, *Materials Research Innovations*. 14 (2010) 234-237. <https://doi.10.1179/143307510X12719005364666>.
- [25] S.R. Shannigrahi, F.E.H. Tay, K. Yao, R.N.P. Choudhary, Effect of rare earth (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er and Yb) ion substitutions on the microstructural and electrical properties of sol-gel grown PZT ceramics, *J Eur Ceram Soc*. 24 (2004) 163–170. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00316-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00316-9).

[26] R. Samad, M. ud D. Rather, K. Asokan, B. Want, Structural, dielectric and ferroelectric properties of rare earth substituted lead zirconate titanate, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 29 (2018) 4226–4237. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8368-2>.

[27] B. Gao, Z. Yao, D. Lai, Q. Guo, W. Pan, H. Hao, M. Cao, H. Liu, Unexpectedly high piezoelectric response in Sm-doped PZT ceramics beyond the morphotropic phase boundary region, *J Alloys Compd.* 836 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155474>.

[28] F. Li, D. Lin, Z. Chen, Z. Cheng, J. Wang, C. Li, Z. Xu, Q. Huang, X. Liao, L.Q. Chen, T.R. Shrout, S. Zhang, Ultrahigh piezoelectricity in ferroelectric ceramics by design, *Nat Mater.* 17 (2018) 349–354. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0034-4>.

# Chapitre II

Techniques expérimentales :  
élaboration et caractérisation

Ce chapitre présente d'abord les techniques de synthèse et de mise en forme utilisées dans la préparation de nouvelle céramique de type PZT. Ensuite, il décrit les techniques de caractérisation physico-chimiques permettant d'étudier leurs propriétés structurales, microstructurales et électriques.

## II.1. Choix des matériaux et des dopants

Dans cette étude, nous avons préparé différents matériaux PZT dopés aux sites A et B, dans la région de la frontière de phase morphotropie (FPM).

La stabilité de la structure pérovskite après dopage a été vérifiée pour toutes les compositions en calculant le facteur de tolérance de Goldschmidt ( $t$ ), qui évalue la compacité globale de la structure pérovskite et la liberté de mouvement des cations A et B.

Le tableau II.1 présente les formules chimiques des compositions fabriquées et leur facteur de Tolérance ( $t$ ).

Tableau II.1 : Les formule chimique et leur facteur de tolérance des différentes compositions.

Formule chimique	$t$
$\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.9}(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{0.05}(\text{Zn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}] \text{O}_3$	0,985731
$\text{Pb}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.9}(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{0.05}(\text{Zn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}] \text{O}_3$	0,982116
$\text{Pb}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.9}(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{0.05}(\text{Zn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}] \text{O}_3$	0,9785
$\text{Pb}_{0.94}\text{Sm}_{0.06}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.9}(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{0.05}(\text{Zn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}] \text{O}_3$	0,974885
$\text{Pb}_{0.92}\text{Sm}_{0.08}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.9}(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{0.05}(\text{Zn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}] \text{O}_3$	0,97127

Dans ce travail, nous avons introduit un dopant donneur tel que le samarium ( $\text{Sm}^{3+}$ ), appartenant à la famille des terres rares, en le plaçant sur le site A de la structure pérovskite. En même temps, nous avons substitué l'ion molybdène ( $\text{Mo}^{6+}$ ) au couple  $\text{Ti}^{4+}$ - $\text{Zr}^{4+}$  sur le site B de cette structure."

De plus, nous avons incorporé des dopants accepteurs, notamment l'indium ( $\text{In}^{3+}$ ), le zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ), et l'antimoine ( $\text{Sb}^{3+}$ ), sur le site B de la structure pérovskite.

Le choix de ces dopants est justifié par leur configuration électronique particulière, qui pourrait potentiellement induire des comportements spécifiques et créer un équilibre dans le système cristallin de PZT, contribuant ainsi à l'amélioration des propriétés du matériau [1].

De plus, le dopage n'a pas affecté le facteur de tolérance dans toute la composition, ce qui confirme la stabilité de la structure pérovskite.

## II.2. Matières premières

Les matériaux ont été élaborés à partir des poudres commerciales, dont la formule chimique et les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau II.2.

Où :

- Les oxydes de base sont : oxyde de plomb, dioxyde de zirconium et dioxyde de titane.
- Les dopants on utilise comme poudre de départ sont : l'oxyde de samarium (III), le trioxyde de molybdène, l'oxyde d'indium (III), l'oxyde de zinc et le trioxyde d'antimoine.

Tableau II.2 : Les caractéristiques des produits utilisés.

Oxydes	Les oxydes de base				Les dopants			
	PbO	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Masse molaire g/mole	223,2	123,222	79,878	348,72	143,94	309,63	81,38	291,498
Degré de pureté %	99	99	99	99.6	99	99.6	99.6	99.6

## II.3. Procédé d'élaboration

Le développement de matériaux à propriétés ferroélectriques suscite un intérêt croissant, ce qui a entraîné la mise au point de divers procédés de préparation. Le choix de la méthode de fabrication dépend à la fois de la composition du matériau et des caractéristiques souhaitées pour son utilisation future, telles que la taille des grains, la porosité, l'état de surface et l'homogénéité. Dans un contexte industriel, les méthodes les plus économiques, notamment en termes d'économie d'énergie, sont privilégiées.

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé la méthode céramique pour élaborer une nouvelle matrice de céramique PZT-PMI-PZS dopée avec différentes concentrations d'ions  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  au niveau des sites A.

### II.3.1. Procédé d'élaboration par la méthode céramique (la voie solide)

La méthode céramique est une procédure couramment utilisée dans l'industrie pour la synthèse de matériaux céramiques. Elle implique le chauffage d'un mélange de matières premières solides afin de provoquer des réactions chimiques et de produire le matériau céramique souhaité.

Bien que cette méthode présente certains inconvénients tels que l'utilisation de températures élevées et la lenteur des réactions à l'état solide, il est possible de les surmonter en effectuant un broyage minutieux des matières premières pour réduire la taille des particules et en réalisant un mélange approfondi pour augmenter la surface de contact entre les réactifs. Ces mesures contribuent à améliorer l'efficacité des réactions et à optimiser la qualité des produits céramiques obtenus [1,2].

Le processus de synthèse des céramiques de type PZT par voie solide comprend généralement trois étapes distinctes : le broyage et la calcination, la mise en particule et la mise en forme, et enfin le frittage.

- Dans la première étape, **le broyage et la calcination**, les matières premières sont pesées selon les compositions souhaitées, puis mélangées dans un bécher. Ce mélange est ensuite placé dans un milieu acétonique et agité à l'aide d'un agitateur magnétique

pendant quelques heures (3h). Ce processus facilite l'homogénéisation et permet d'obtenir un mélange uniforme. Ensuite, le mélange est séché à 100°C dans une étuve, et la poudre obtenue est broyée pendant six heures dans un mortier en verre. Cette étape de broyage vise à obtenir des particules aussi fines que possible [3,4].

La calcination de nos échantillons est réalisée à 900°C pendant sept heures avec une vitesse de chauffage de 2°C/min dans un four programmable (Nabertherm-D 2804-Lilienthal/Bremen).

- La deuxième étape, **la mise en particule et la mise en forme**, intervient après la calcination. Les échantillons sont broyés une deuxième fois pendant six heures afin d'homogénéiser la poudre et réduire les agrégats formés lors de la calcination, permettant ainsi d'obtenir des particules de taille bien définie [5]. Ensuite, la mise en forme des échantillons est réalisée à l'aide d'une presse hydrostatique sous une pression uniaxiale de 2,5 T/cm<sup>2</sup>. Pour faciliter le glissement des grains les uns par rapport aux autres et homogénéiser la pression, quelques gouttes d'alcool polyvinylique (APV) sont ajoutées à la poudre en tant que liant organique [6]. Cette étape donne aux échantillons une forme cylindrique avec un diamètre de 10 mm et une épaisseur variable en fonction de la force appliquée.
- Enfin, la dernière étape est **le frittage**, qui consiste à consolider l'agglomérat granulaire par l'action de la chaleur, avec ou sans fusion des constituants. Deux paramètres clés influent sur le frittage : la température et l'atmosphère dans laquelle il est réalisé. Ces paramètres jouent un rôle direct sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau final.

Nos échantillons sont frittés à différentes températures allant de 1100 à 1250°C pendant 2 heures, avec une vitesse de chauffage de 2°C/min. Pour éviter les pertes de plomb par sublimation pendant le frittage, nous utilisons une atmosphère riche en plomb en utilisant du PbZrO<sub>3</sub> comme poudre d'enrobage. Cela maintient une tension de vapeur en PbO supérieure à celle de la céramique à fritter, car les températures élevées du frittage entraînent généralement une volatilisation du PbO. Le dispositif de frittage utilisé comprend un double creuset et un couvercle en alumine qui maintiennent une atmosphère sursaturée en plomb. La présence de poudre d'oxyde d'aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sous le creuset facilite leur déplacement [3]. La figure II.2 donne le dispositif de frittage.



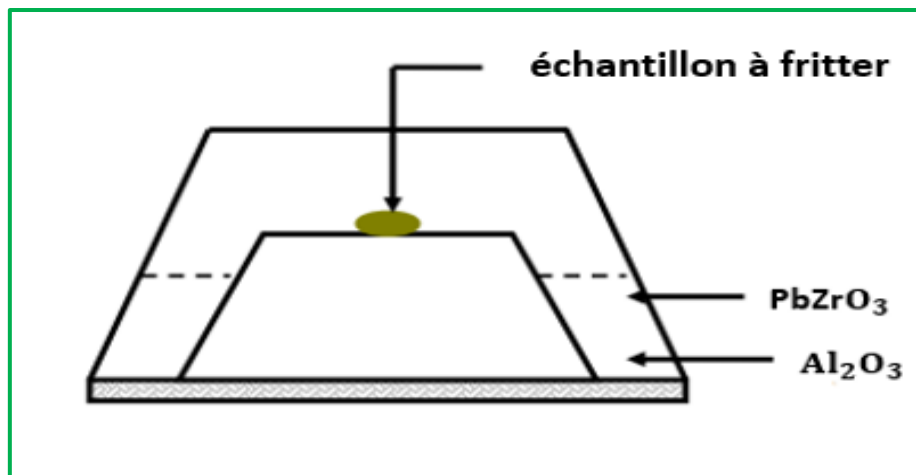


Figure II.1 : Dispositif de frittage [3].

Ces différentes étapes d'élaboration sont présentées dans ce diagramme récapitulatif de la figure II.2.

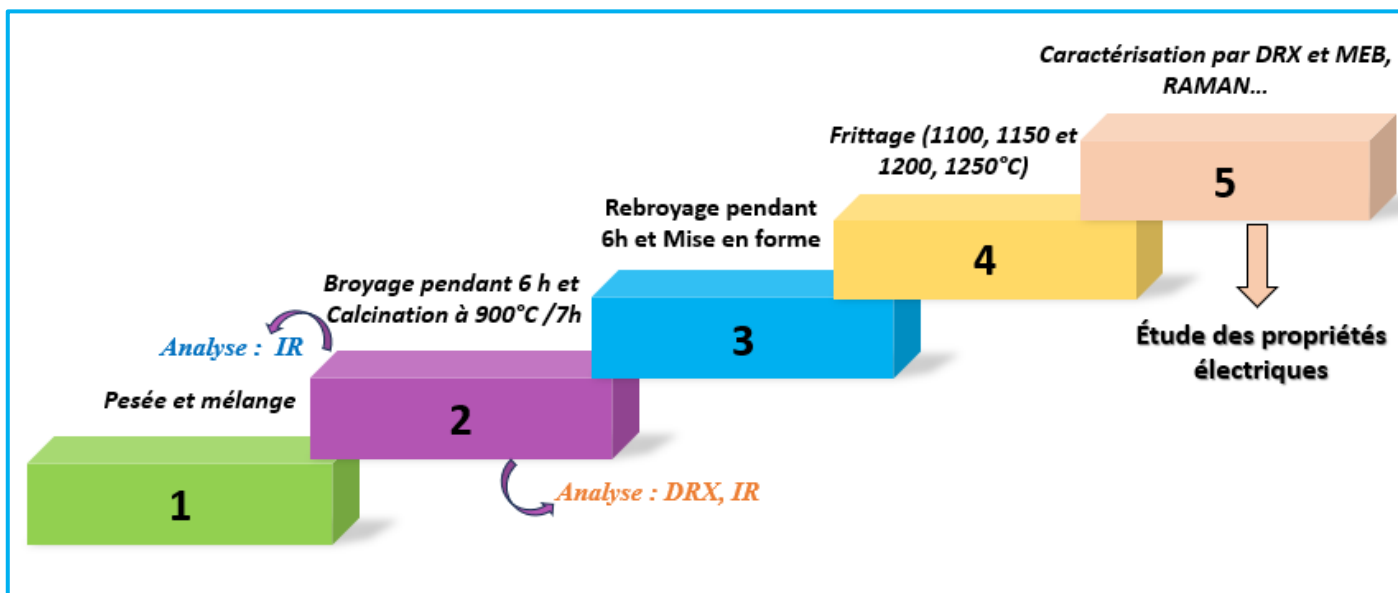


Figure II.2 : Les étapes d'élaboration de nos échantillons par voie solide.

## II.4. Caractérisations structurales et morphologiques

### II.4.1. Technique de diffraction des rayons X (DRX) et affinement Rietveld

- **Diffraction des rayons X :**

La diffraction des rayons X est une méthode couramment utilisée pour caractériser les matériaux, offrant une approche pratique et efficace pour identifier qualitativement les composés cristallins. Cette technique permet d'obtenir des informations structurales telles que les paramètres de maille, la symétrie cristalline, le groupe d'espace, le volume de la maille, et bien d'autres.

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique interagit avec un réseau cristallin, qui est une organisation périodique régulière d'atomes, cela entraîne la formation d'un faisceau diffracté dans certaines directions spécifiques. Il est essentiel que les ondes émises par les atomes individuels soient en phase les unes avec les autres dans la direction d'observation. De manière générale, un réseau cristallin est représenté comme un ensemble de lignes parallèles espacées d'une distance  $d$ , où tous les atomes sont situés dans ces plans, comme illustré dans la figure II.4.

En réalité, afin d'obtenir des interférences constructives et un signal détectable, les faisceaux incidents doivent obéir à la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

Où  $n$  est l'ordre de diffraction,  $\lambda$  représente la longueur d'onde du rayon X utilisé,  $\theta_{hkl}$  est l'angle de Bragg et  $d_{hkl}$  est l'espacement interplanaire.

Par conséquent, si  $\lambda$  et  $\theta_{hkl}$  sont connus, alors l'espacement entre les plans de réseau  $d_{hkl}$  et par conséquent, les dimensions des cellules unitaires et les indices  $h$ ,  $k$ ,  $l$  de ces plans cristallins, peuvent être déterminés [7].

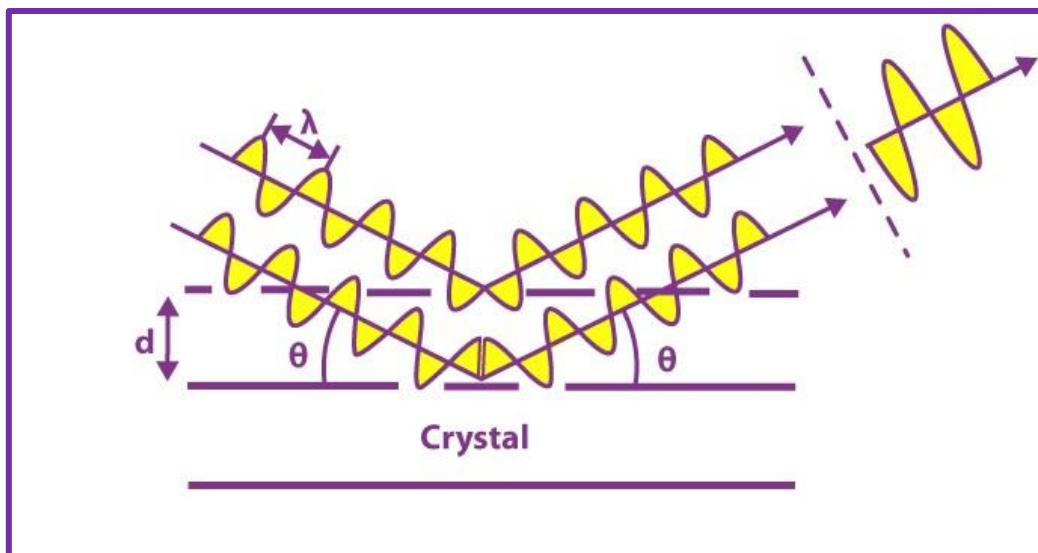


Figure II.3 : La diffraction des rayons X à travers les plans cristallins (hkl) d'un cristal [7].

Pour cette caractérisation, l'échantillon a été analysé sous forme de poudre. L'identification des phases a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre (DRX, PANalytical EMPYREAN) à température ambiante, en utilisant un rayonnement Cu-K $\alpha$  dans une plage angulaire de 10° à 80°, avec un pas de 0,02°.



Figure II.4 : Diffractomètre à rayons X : XRD, PANalytical EMPYREAN.

- **Affinement Rietveld :**

L'affinement Rietveld est une méthode développée en 1969 par H.M. Rietveld [8], est appliqué à l'aide du logiciel FullProf [9], créé par J. Rodriguez-Carvajal.

L'affinement Rietveld est une méthode utilisée pour analyser les données de diffraction des rayons X et extraire des informations structurales précises à partir des motifs de diffraction observés. Cette méthode permet de raffiner les paramètres structuraux tels que les positions atomiques, les facteurs de structure, les paramètres de maille, le volume de maille, les angles des liaisons, les positions atomiques, et bien d'autres.

L'idée principale de l'affinement consiste à comparer un diagramme de diffraction expérimental avec un autre diagramme calculé, en utilisant les profils des raies plutôt que les intensités diffractées. Elle repose sur la minimisation de la différence entre ces deux diagrammes de diffraction en utilisant la méthode des moindres carrés.

L'affinement Rietveld offre ainsi la possibilité d'obtenir une description détaillée de la structure cristalline d'un matériau en exploitant les données de diffraction des rayons X.

La qualité d'un affinement de profil est évaluée en utilisant les facteurs de réalisabilité (R), qui permettent de mesurer l'accord entre les observations expérimentales et le modèle calculé lors du processus d'affinement.

Les facteurs couramment utilisés sont :

- **Facteur de profil non pondéré (%) :  $R_p$**
- **Facteur de profil pondéré (%) :  $R_{wp}$**
- **Facteur de qualité de l'affinement :  $R_{exp}$  avec  $\chi^2$ , où  $\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^2$**
- **Facteur de Bragg :  $R_{Bragg}$**

Le facteur de  $R_{Bragg}$  est largement considéré comme le meilleur indicateur pour garantir un bon affinement. Pour un affinement réussi, on s'attend à ce que le facteur  $R_{wp}$  soit généralement inférieur à 15% et le facteur  $R_p$  inférieur à 10%. Ces facteurs sont également liés au facteur  $R_{exp}$  et au  $\chi^2$ , qui doivent tendre vers l'unité pour un affinement réussi [10,11].

### II.4.2. Mesure de la densité (d) et la porosité (P)

La densité des céramiques se définit comme la masse contenue par unité de volume. L'amélioration de la densité contribue à la qualité du matériau, et cette densité est augmentée par l'élévation de la température de frittage. Les propriétés structurales et physiques d'une céramique sont étroitement liées à sa densité.

Pour déterminer la température de frittage optimale des échantillons sélectionnés dans cette étude, des mesures de densité sont réalisées en utilisant des mesures géométriques (telles que le diamètre et l'épaisseur) sur chaque pastille des cinq compositions frittées à différentes températures (1100, 1150, 1200 et 1250°C). Ces mesures sont effectuées à l'aide d'un calibre électronique.

La densité (d) est calculée en utilisant la formule suivante :

$$d_{\text{exp}} = \frac{m}{\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot e} \quad \text{II.1}$$

Où

**m** : Masse de la pastille (g), **D** : Diamètre de la pastille (cm), **e** : Epaisseur de la pastille (cm).

La densité relative du matériau a été calculée en divisant sa densité expérimentale ( $d_{\text{exp}}$ ) par sa densité théorique ( $d_{\text{thé}}$ ). La densité théorique a été déterminée en se référant aux résultats de l'affinement de la diffraction des rayons X sur la poudre réalisée lors de cette étude [12].

### II.4.3. Le microscope électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie à dispersion en énergie (EDX)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est utilisé pour obtenir des images détaillées de la surface de l'échantillon en détectant les électrons rétrodiffusés (BSE) et les électrons secondaires (SE) produits lors du bombardement de la surface par un faisceau d'électrons. Les électrons SE fournissent des informations sur la topographie de la surface, tandis que les électrons BSE donnent des indications sur le contraste chimique de l'échantillon.

Certains MEB sont équipés de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS), une méthode permettant d'identifier la composition élémentaire des matériaux. La

microscopie électronique à balayage est utilisée en conjonction avec la spectrométrie de dispersion d'énergie pour identifier l'échantillon d'intérêt.

La limite de détection de l'EDS varie en fonction de la concentration des éléments, allant de 0,1 % à 1 % en poids. Bien que théoriquement tous les éléments de Be à U puissent être détectés, la résolution de l'EDS est inférieure à celle de la spectrométrie de dispersion d'onde (WDS).

Lorsque l'échantillon est bombardé par le faisceau d'électrons du MEB, des électrons sont éjectés de la surface des atomes, créant des lacunes d'électrons qui sont comblées par des électrons d'un niveau supérieur. Cette transition d'électrons génère des rayons X dont l'énergie est caractéristique de l'élément correspondant. L'EDS détecte les rayons X émis par l'échantillon pendant le bombardement par le faisceau d'électrons, ce qui permet de déterminer la composition élémentaire du volume analysé [7].

La microstructure et la composition des échantillons ont été examinées en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB) sur les sections transversales des pastilles. Cela a été réalisé à l'aide d'un instrument de haute qualité, le Thermo Scientific Prisma E, qui était associé à un logiciel d'analyse EDS. Le temps d'acquisition pour chaque élément était de 60 secondes.



Figure II.5 : Microscopie électronique à balayage (Thermo Scientific Prisma E).

#### II.4.4. La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse adaptée à la caractérisation vibrationnelle et chimique des matériaux polaires. Elle permet d'obtenir des informations sur la structure et la composition chimique d'un composé de manière non destructive et rapide, avec une résolution de l'ordre d'un micron. Cette technique est sensible aux variations structurales dues à des paramètres externes tels que la température, la pression ou la contrainte, ce qui en fait un outil précieux pour l'étude des transitions de phase structurales.

Un laser continu monochromatique de fréquence  $\nu_0$  est utilisé pour produire un faisceau de lumière focalisé sur l'échantillon à analyser. Lorsque les photons interagissent avec les molécules de l'échantillon, leur énergie change, ce qui entraîne un décalage de fréquence par rapport à la lumière incidente. Ce décalage de fréquence est spécifique aux vibrations moléculaires présentes dans l'échantillon et permet d'identifier les composants moléculaires et d'analyser leur structure [3].

L'analyse Raman a été réalisée à l'aide du spectrophotomètre Raman Labram HR800, qui émet un faisceau de rayons ionisés à l'hélium ( $\lambda=633$  nm) avec une résolution spectrale de  $3\text{ cm}^{-1}$ . Cette configuration expérimentale permet d'obtenir des mesures précises et détaillées des propriétés Raman de l'échantillon étudié.

#### II.4.5. Spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode qui utilise le rayonnement infrarouge pour analyser les vibrations moléculaires des composés chimiques organiques et inorganiques. Les différentes liaisons chimiques ont des fréquences de vibration spécifiques dans la plage infrarouge du spectre électromagnétique. En mesurant les variations d'absorption ou de transmission de ce rayonnement, il est possible d'identifier les groupements moléculaires et d'obtenir des informations sur la structure des composés.

Les bandes d'absorption présentes dans le spectre infrarouge dépendent des différences d'électronégativité et de masse des atomes. Cette technique permet de détecter les espèces chimiques présentes dans un échantillon et de caractériser sa composition chimique ainsi que sa structure [13]. Les échantillons ont été soumis à des analyses spectroscopiques infrarouges à l'aide d'un spectromètre Agilent Cary 630 FTIR.

## II.5. Caractérisation électrique

### II.5.1. Mesures de propriétés diélectriques

Les techniques de caractérisation diélectrique permettent d'étudier les propriétés électriques des matériaux isolants ou diélectriques en appliquant un champ électrique alternatif à l'échantillon et en mesurant sa réponse électrique. Elles sont essentielles pour comprendre les propriétés diélectriques des matériaux et optimiser leur utilisation dans diverses applications.

Dans cette étude, des mesures de la permittivité diélectrique et des pertes diélectriques ont été réalisées sur des échantillons de pastilles métallisées avec une couche mince de pâte d'argent appliquée sur les deux faces. Après le séchage et la calcination des pastilles, les mesures ont été effectuées à l'aide d'un compteur LCR de précision Agilent (4284) à différentes fréquences et sur une plage de température allant de l'ambiante à 450°C.

L'analyse des variations de la capacité et de la résistivité du condensateur chargé avec le diélectrique a permis de déterminer les paramètres diélectriques tels que la constante diélectrique relative, le facteur de dissipation et la résistivité [12].

- **Mesure de la constante diélectrique**

L'analyse diélectrique d'un matériau se base sur un modèle théorique comprenant une capacité et une résistance de fuites montées en parallèle (Figure II.7). La capacité représente l'effet de polarisation du matériau, tandis que la résistance de fuites traduit les pertes diélectriques et la conductivité du matériau.

La valeur de la constante diélectrique relative peut être déterminée en utilisant la formule suivante [14] :

$$\epsilon_r = \frac{e \cdot C}{S \cdot \epsilon_0} \quad \text{II.2}$$

Où

$\epsilon_0$ : Permittivité du vide ( $8.854 \cdot 10^{-12}$  F/ m) ; **S** : Surface de la pastille ; **e** : Épaisseur de la pastille ; **C** : capacité mesurée.



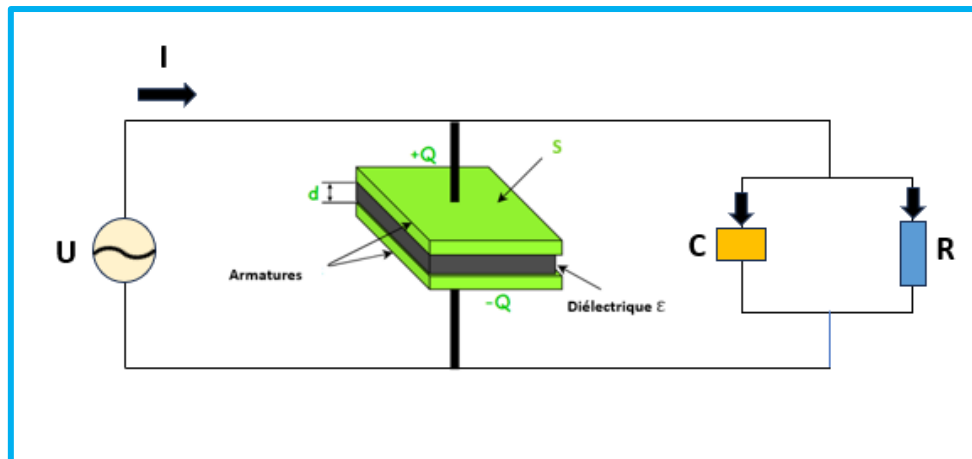


Figure II.6 : Modèle théorique du circuit équivalent d'un diélectrique.

- **Mesure du facteur de perte diélectrique ( $\tan \delta$ )**

Le facteur de perte diélectrique ( $\tan \delta$ ) est un paramètre important qui mesure la perte d'énergie dans un matériau diélectrique lorsqu'il est soumis à un champ électrique alternatif. Il varie en fonction de la température et de la fréquence et caractérise la perte d'énergie due à la création et à l'orientation des dipôles dans le matériau. Cette perte d'énergie se manifeste par une augmentation de la température.

La mesure de l'angle de perte est effectuée à l'aide de cette relation [12] :

$$\tan \delta = R.C.W \quad \text{II.3}$$

Où

**C** : capacité du matériau (F) ; **R** : résistance du matériau (Ohm) ; **W** : Pulsation (rad. Hz) =  $2\pi f$  (f : fréquence de mesure).

- **Mesure de la conductivité ( $\sigma$ ) et la résistivité ( $\rho$ )**

La conductivité d'un matériau diélectrique est une mesure de sa capacité à conduire le courant électrique. Contrairement aux matériaux conducteurs qui ont une conductivité élevée, les matériaux diélectriques ont une conductivité très faible. Cela signifie qu'ils ne permettent pas facilement le passage du courant électrique. La conductivité d'un matériau diélectrique est généralement influencée par des facteurs tels que la structure cristalline, la pureté du matériau et la présence d'impuretés.

La conductivité d'un matériau diélectrique peut être calculée à partir de deux relations différentes. La première méthode consiste à prendre l'inverse de la résistivité du matériau ( $\rho$ ).

Cette approche est basée sur la relation fondamentale entre la conductivité et la résistivité, où la conductivité ( $\sigma$ ) est l'inverse de la résistivité ( $\sigma = 1/\rho$ ).

Où la résistivité  $\rho$ , qui est une caractéristique intrinsèque du matériau, a été déterminée à partir de la mesure de la résistance  $R$ , selon cette relation [12] :

$$\rho = R \cdot \frac{S}{D} \text{ (Ohm.cm)} \quad \text{II.4}$$

Une autre méthode de calcul de la conductivité ( $\sigma$ ) consiste à effectuer des mesures de résistance ( $R_p$ ) et de capacité ( $C_p$ ), selon la formule suivante [12] :

$$\sigma = \frac{e}{S.R} \text{ (Siemens.cm}^{-1} \text{ ou S. cm}^{-1}\text{)} ; R = W.C. \tan \delta \quad \text{II.5}$$

## II.5.2. Mesures de propriétés piézoélectriques

### II.5.1.1. Polarisation des échantillons

Pour évaluer les propriétés piézoélectriques d'une céramique, il est essentiel d'appliquer une tension continue élevée afin d'orienter les divers dipôles dans une direction aussi proche que possible de celle du champ électrique.

En pratique, avant la polarisation, l'échantillon sous forme d'une pastille mince est poli pour obtenir des surfaces circulaires parfaitement planes et parallèles. Ensuite, la pastille est métallisée en déposant des électrodes en argent de manière à couvrir entièrement les deux faces circulaires. Il est important que le rapport diamètre sur épaisseur soit inférieur à 10 pour distinguer les modes de vibrations épaisseur et radiale [15].

Dans notre protocole expérimental, les pastilles des céramiques ont été exposés à des polarisations dans un bain d'huile de silicone chauffé à 120 °C à l'aide d'une plaque chauffante, optimisant ainsi la polarisation de la céramique. Ensuite, une tension de polarisation de 2,5 kV/mm a été appliquée par paliers de 100 V, afin d'éviter tout risque de rupture de la pastille. La tension n'a été appliquée qu'une fois que la température de l'huile a atteint 120 °C. Le processus a duré environ 40 min avec une tension de 25 kV/cm sur les pastilles.

Une fois le processus terminé, la céramique est récupérée et laissée reposer pendant 24 heures avant de procéder aux mesures du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  et de l'impédance électrique. Ce temps de repos minimal de 24 heures est nécessaire pour permettre à la céramique d'acquiescer une polarisation stable.

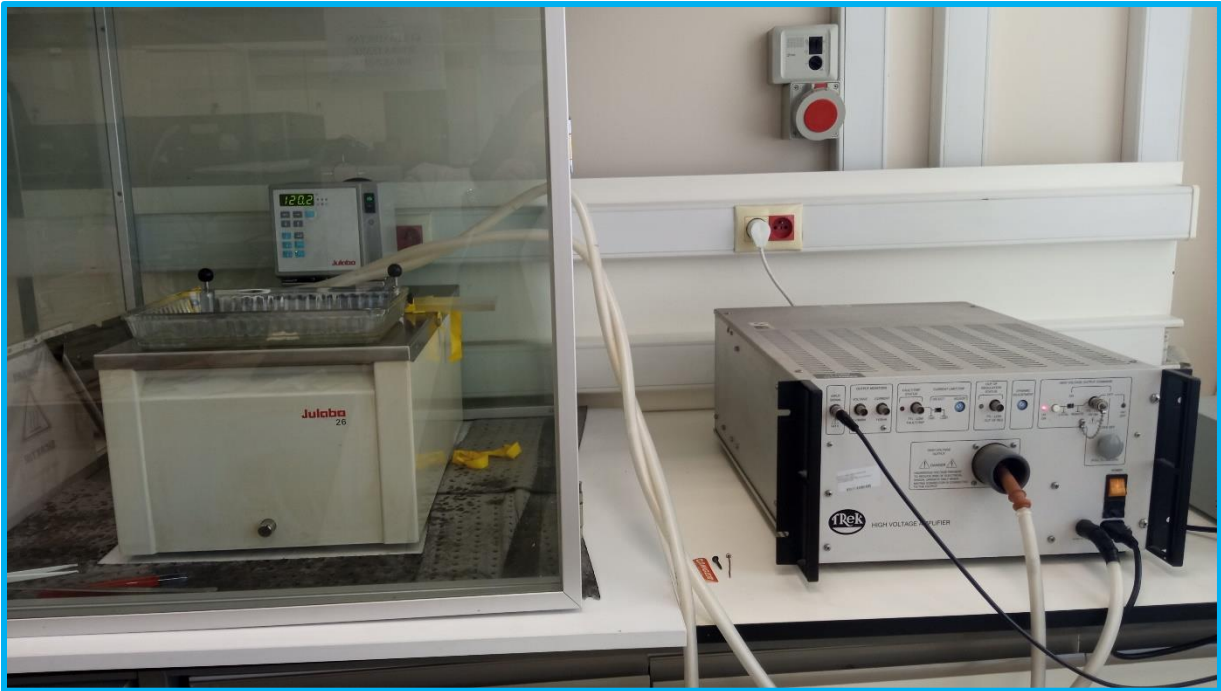


Figure II.7 : Dispositif expérimental de polarisation.

### II.5.1.2. Mesures du coefficient piézoélectrique $d_{33}$

La constante piézoélectrique  $d_{33}$  (effet direct) est mesurée 24 heures après l'application du champ électrique à l'aide d'un piézomètre (YE2730A  $d_{33}$  METER), comme illustré dans la figure II.9.



Figure II.8 : Le modèle YE2730  $d_{33}$  piézomètre.

### II.5.1.3. Mesures du coefficient électromécaniques

Pour les applications des transducteurs, l'un des paramètres les plus cruciaux d'un matériau piézoélectrique sont les coefficients de couplage électromécanique, qui traduit sa capacité à convertir une grandeur primaire, généralement mécanique, en une grandeur secondaire, électrique, et vice versa.

Dans cette thèse, une attention particulière a été accordée aux facteurs piézoélectriques tels que le coefficient de couplage en mode radial  $K_p$  et la constante piézoélectrique de charge transversale  $K_{31}$ , qui sont déterminés à l'aide de la méthode standard de résonance et d'antirésonance à partir de mesures de l'impédance électrique en fonction de la fréquence.

La fréquence de résonance  $f_r$  est déterminée pour le minimum du module d'impédance, tandis que la fréquence d'antirésonance  $f_a$  est déterminée pour le maximum du module d'impédance [15]. La figure II.10 ci-dessous présente un spectre d'impédance en fonction de la fréquence pour un matériau de structure pérovskite.

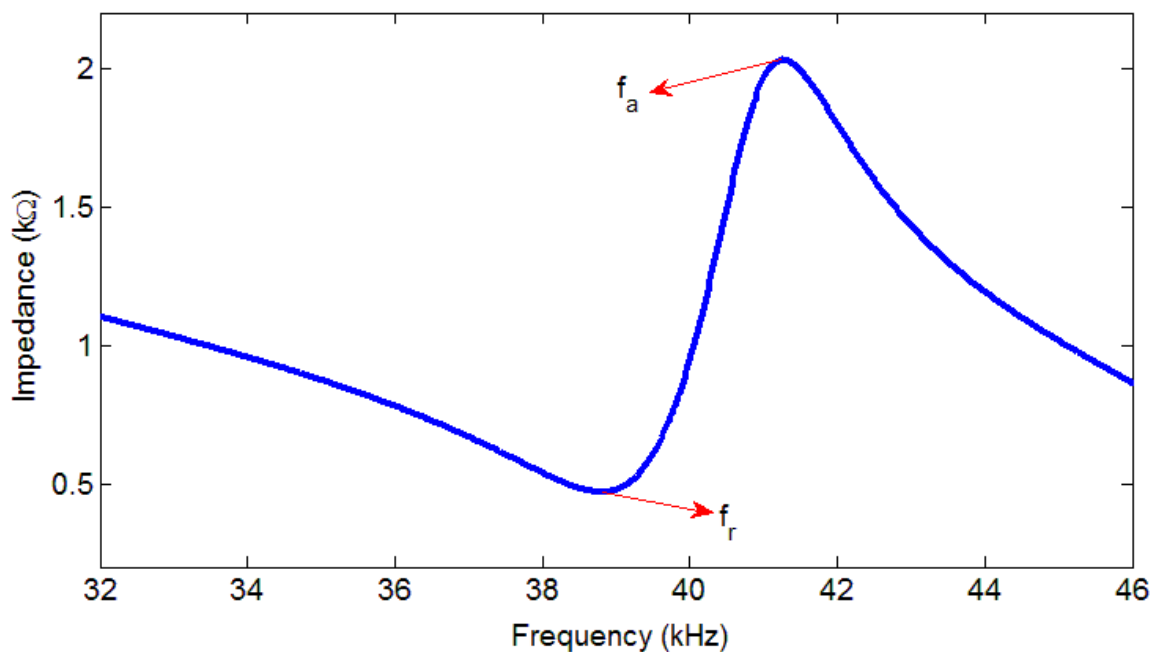


Figure II.9 : Spectre d'impédance en fonction de la fréquence pour un matériau de structure pérovskite.

Le coefficient de couplage plan  $k_p$  est calculé à partir des mesures d'impédance selon la formule suivante [16] :

$$k_p = 1/\sqrt{0.398 \times \frac{f_r}{f_a - f_r} + 0.579} \quad \text{II.6}$$

Plus l'écart entre les fréquences  $f_a$  et  $f_r$  est important, plus le coefficient de couplage  $k_p$  est élevé.

Les valeurs du coefficient de couplage transverse sont ensuite déduites à l'aide de la relation suivante [16] :

$$k_{31} = k_p \sqrt{\frac{1 - \sigma^E}{2}} \quad \text{II.7}$$

Où  $\sigma^E$  est le coefficient de Poisson, qui est égal à 0.31 pour les matériaux de structure pérovskite.

## II.5.2. Mesures de propriétés ferroélectriques

### II.5.2.1. Cycles d'hystérésis

Les matériaux ferroélectriques possèdent une polarisation rémanente, qui peut être inversée par l'application d'un champ électrique de polarité opposée. Cette caractéristique entraîne un cycle d'hystérésis ferroélectrique, qui correspond à la variation de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué. L'objectif de cette étude est de [17] :

- Déterminer le champ coercitif ( $E_c$ ), qui représente le champ électrique minimum nécessaire pour polariser le matériau, pour les céramiques élaborées.
- Déterminer la polarisation rémanente ( $P_r$ ), qui correspond à la valeur de la polarisation lorsque le champ électrique est nul ( $E = 0$ ), ainsi que la polarisation de saturation, souvent appelée polarisation spontanée ( $P_s$ ), qui représente la valeur maximale de la polarisation atteignable.

Les mesures du cycle d'hystérésis ont été réalisées sur des pastilles métallisées d'environ 10 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur, maintenues par un support et immergées correctement dans un bain d'huile de silicone pour prévenir tout risque de décharge électrique. La fréquence

de mesure a été fixée à 10 Hz et le champ électrique appliqué au matériau était compris entre 10 et 40 kV/cm à température ambiante. La figure II.11 illustre le dispositif expérimental utilisé pour la mesure du cycle d'hystérésis.

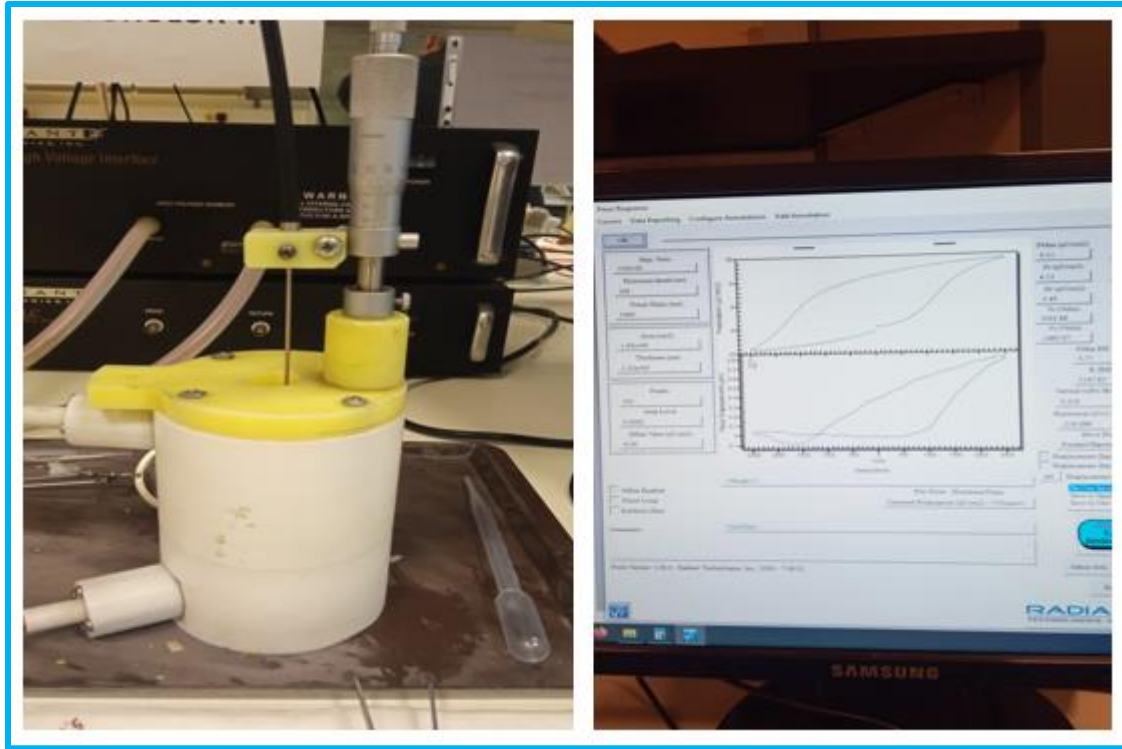


Figure II.10 : Le dispositif expérimental pour la mesure de propriétés ferroélectriques.

- **Constante piézoélectrique  $d_{33}^*$**

Les coefficients piézoélectriques inverses de grands signaux, notés  $d_{33}^*$ , ont été déterminés à partir de mesures ferroélectriques. Ces coefficients sont calculés à partir de la déformation maximale unipolaire  $S_{\max}$  et du champ électrique maximal appliqué  $E_{\max}$  [18].

## Conclusion

La totalité des processus d'élaboration des céramiques a été exposée dans ce chapitre. De plus, les méthodes de caractérisation expérimentales que nous venons de détailler sont celles que nous avons utilisées tout au long de cette étude pour obtenir les résultats présentés dans le chapitre suivant.

**Références bibliographiques**

- [1] S.Park, K.Markowshi, S.Yoshikawa , L.Cross, Effect on electrical properties of Barium and Strontium additions in the Lead Lanthanum Zirconate Stannate Titanate système, J.Am. Ceram.Soc.80 (1997) 407 - 412.
- [2] A. Singh, S. Mishra, D. Pandey, CH. Prasad, R. Lal, Low –temperature synthesis of chemically homogeneous Lead Zirconate Titanate (PZT) powders by a semi-wet method, J. Mater. Science.28 (1993) 5050 -5055.
- [3] Z. Necira, Etude de Système Quaternaire  $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3},\text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$  Près de la Frontière Morphotropique de Phase (FPM), Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2018.
- [4] B.Loubna, Les propriétés électriques et structurales des céramiques quaternaires de types PZT, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2018.
- [5] J. M. Hassonne, Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique, French Edition, Oct. 98-99(2002).
- [6] H.Azeddine, Propagation de fissures dans les ceramiques piezo- electriques de type PZT, Thèse de Doctorat, I.N.S.A -LYON (France), (2007).
- [7] Cong Xin, Growth and characterization of single crystals across the  $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-BaZrO}_3$  phase diagram for lead-free piezoelectrics, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, 2018.
- [8] R. Thaljaoui, W. Boujelben, M.Pękała, K. Pekała, J. Antonowicz, J.-F. Fagnard, Ph. Vanderbemden, S. Da browska, Structural, magnetic and magneto-transport properties of monovalent doped manganite  $\text{Pr}_{0.55}\text{K}_{0.05}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ , J. Mucha, Journal of Alloys and Compounds 611 (2014) 427– 432.
- [9] J. Rodriguez-Carvajal, FullProf, LLB Saclay, France, 1995.
- [10] B.Fayçal, Synthèse et étude des propriétés structurales et diélectriques des nouvelles solutions solides dérivées de la pérovskite  $\text{BaTiO}_3$ , Thèse de Doctorat, Université de Monastir ,2018.
- [11] B. Souhir, Élaboration, caractérisation morphologique et étude des propriétés physiques de nouveaux matériaux à propriétés remarquables de formule générale  $\text{ABO}_3$  type pérovskite, Thèse de Doctorat, Université de Sousse, 2020.
- [12] M. Abdelhek, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate- Titanate de plomb (PZT), Thèse de Doctorat, Université de Biskra Algérie, 2018.



- [13] K. Sadia, Effet de la technique et des conditions de synthèses de la composition  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  sur les propriétés diélectriques et piézo-électriques, Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ozou, 2022.
- [14] Z. Naima, Recherche de nouvelles compositions céramiques piézoélectriques performantes exemptes de plomb, Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ozou, 2016.
- [15] R. Thomas, Développement d'un matériau piézoélectrique sans plomb pour la réalisation de sondes ultrasonores haute fréquence, Thèse de Doctorat, Université de François-Rabelais de Tours, 2016.
- [16] Kh. Maria, Elaboration et caractérisation diélectrique de céramiques de formule :  $A_x(\text{Y}_{0.5}, \text{Na}_{0.5})_{1-x}[(\text{Zr}_{0.05}, \text{Ti}_{0.95})_{0.97}(\text{Al}_{1/3}, \text{Zn}_{1/2}, \text{W}_{1/3})_{0.03}]\text{O}_3$  (A= Pb, Ba), Thèse de Doctorat, Université de Biskra Algérie, 2023.
- [17] H. Azeddine, Propagation de fissures dans les céramiques piézoélectriques de type PZT : effet de dopage au potassium et au niobium, Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 2007.
- [18] H. Liu, Growth and characterization of lead-free (K, Na)NbO<sub>3</sub>-based piezoelectric single crystals, Université de Bordeaux, 2016.



# Chapitre III

Les propriétés structurales et  
morphologiques des  
céramiques ternaires PSZT-  
PSMI-PSZS

Dans ce chapitre, nous procédons à une analyse approfondie des caractéristiques structurales et morphologiques d'une nouvelle matrice de céramiques composée de PZT-PMI-PZS dopée avec différentes quantités d'ions  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  aux sites A. Ces céramiques ont été élaborées en utilisant la méthode céramique. Nous allons examiner de manière détaillée les techniques de caractérisation que nous avons employées tout au long de cette étude, en scrutant les résultats obtenus. L'objectif de cette démarche est de saisir comment le processus de dopage influence les propriétés structurales et morphologiques des céramiques.

### III.1. Synthèse des poudres

Les échantillons  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sm}_x[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.9}(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{0.05}(\text{Zn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$  avec  $0.00 \leq x \leq 0.08$  ont été fabriqués en utilisant la méthode céramique à partir d'un mélange stœchiométrique d'oxydes, comme détaillé et expliqué dans le chapitre II.

Les mélanges obtenus ont été broyés puis calcinés à 900 °C pendant 7 heures. Les poudres ainsi obtenues ont été à nouveau broyées et façonnées en pastilles de faible épaisseur (1~1.8 mm). Ensuite, elles ont été frittées à différentes températures : 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C et 1250 °C, successivement, dans le but d'optimiser la température de frittage optimale, celle à laquelle la densité des échantillons est maximale, garantissant ainsi la meilleure qualité physique du matériau. La figure III.1 illustre les différentes étapes de synthèse des céramiques.

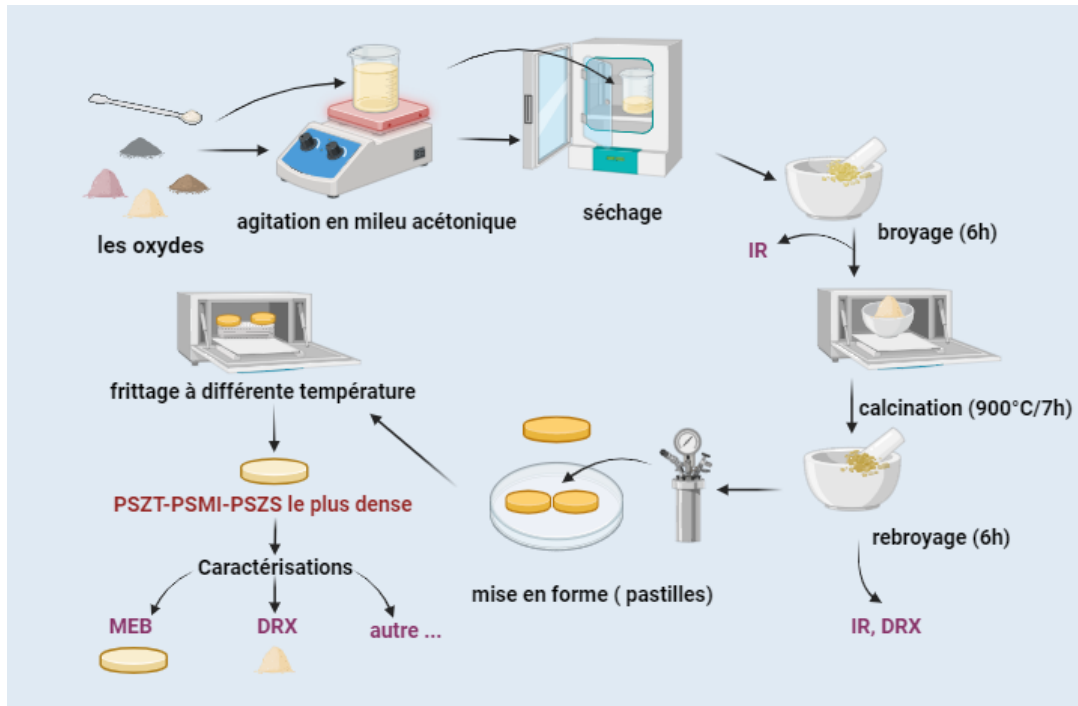


Figure III.1 : Les différentes étapes de synthèse des céramiques ternaires PSZT-PSMI-PSZS par la voie solide.

## III.2. Caractérisation des poudres

En tant qu'étape préliminaire, nous avons caractérisé nos échantillons calcinés en utilisant la spectroscopie infrarouge (IR) ainsi que la diffraction des rayons X (DRX) pour une confirmation définitive de la formation de la phase pérovskite du PZT.

### III.2.1. Caractérisation des poudres par la spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges en transmission ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Agilent Cary 630 FTIR. Les longueurs d'onde étudiées sont comprises entre  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  pour l'infrarouge moyen.

La figure III.2 (a) présente les spectres infrarouges (IR) des mélanges avant la calcination à température ambiante, tandis que (b) présente les spectres IR des poudres calcinées à  $900^\circ\text{C}$ , avec différentes concentrations de Sm.

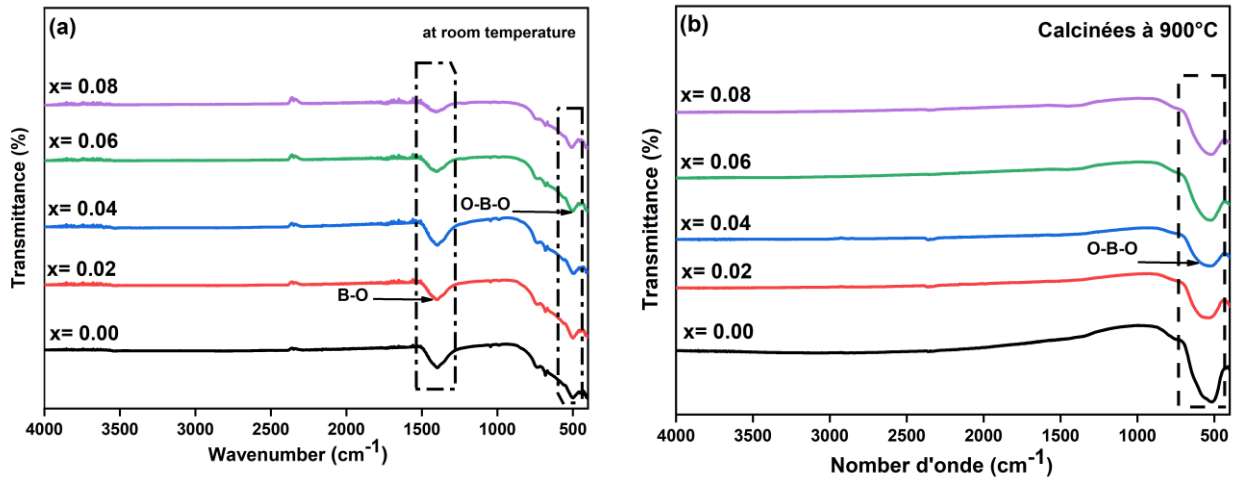


Figure III.2 : (a) les spectres infrarouges (IR) des mélanges à température ambiante, (b) les spectres IR des poudres après calcination à 900°C, avec diverses concentrations de Sm.

D'après ces spectres, nous pouvons observer dans la figure III.2 (a) l'apparition des bandes aux environs de 1400  $\text{cm}^{-1}$ , que l'on peut associer aux vibrations de la liaison B-O de la pérovskite. De plus, des bandes aux environs de 500  $\text{cm}^{-1}$  sont observées dans les deux spectres, que l'on peut attribuer aux vibrations de la liaison B-O-B dans le mode  $\text{BO}_6$  de la pérovskite [1,2].

En comparant les ensembles de compositions dans les deux spectres, il est notable que les bandes à 500  $\text{cm}^{-1}$  sont plus intenses dans le spectre des compositions calcinées (La figure III.2 (b)). Cela suggère un changement significatif dans la structure chimique du matériau après la calcination. Cette observation confirme la formation de la phase pérovskite du PZT après la calcination.

### III.2.2. Diffraction des rayons X sur poudres

La figure III.3 (a) présente les diffractogrammes des rayons X (DRX) réalisés dans la plage angulaire de 10 à 80 degrés  $2\theta$  pour les poudres calcinées à 900 °C pendant 7 h, avec différentes concentrations en samarium ( $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, \text{ et } 0.08$ ).

Après analyse des diffractogrammes de rayons X et comparaison avec deux diagrammes standards de PZT, on observe la présence de la phase caractéristique de la composition PZT [2], qui présente une structure pérovskite. Cette phase est observée à proximité de la FPM, où coexistent les phases rhomboédrique et tétragonale, correspondant respectivement aux fichiers

(R3m PDF #73-2022 et P4mm PDF #70-4060). De plus, les diffractogrammes DRX révèlent la présence d'une phase pyrochlore [3] pour  $x \geq 0.02$ .

Afin de déterminer la plage de composition dans laquelle le nouveau système pourrait former une FPM, des modèles DRX dans la plage  $2\theta$  allant de  $43^\circ$  à  $46^\circ$  ont été agrandis, comme illustré dans la figure III.3 (b). Pour les poudres avec  $x = 0.00$ , seul un pic de diffraction à  $2\theta = 44,52^\circ$  est observé, correspondant au plan (200) de la phase rhomboédrique. À mesure que la teneur en samarium augmente ( $x \geq 0,02$ ), la séparation de ces pics de diffraction (002) et (200) de la phase tétragonale devient évidente.

Les résultats des DRX des poudres calcinées confirment l'efficacité de l'intégration de tous les dopants dans le réseau cristallin du PZT. De plus, ils indiquent que les structures cristallines coexistent à proximité de la région de la frontière de phase morphotropique (FPM).

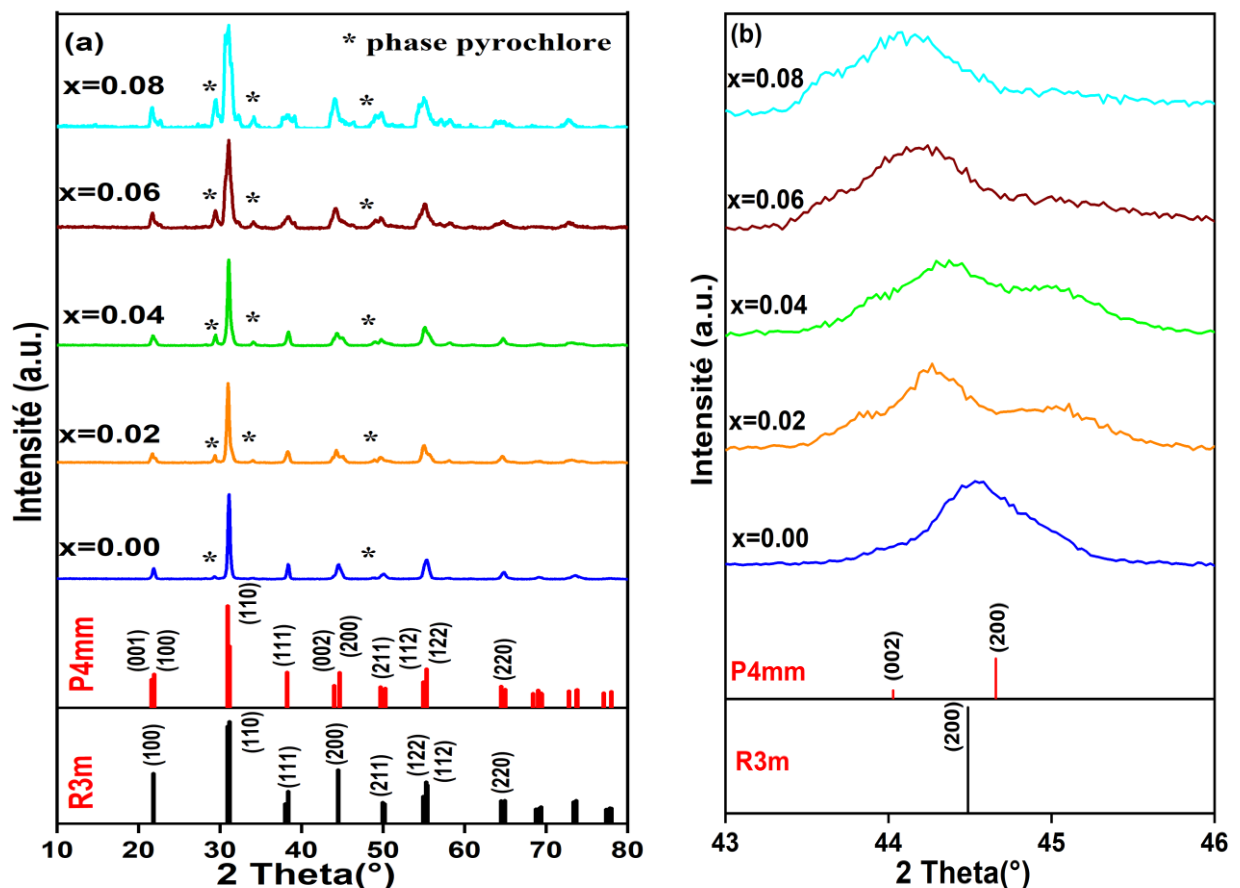


Figure III.3 : (a) Diffractogrammes de DRX de poudres calcinées à  $900^\circ\text{C}$  avec différentes valeurs de  $x$ , avec les cartes standard JCPDS pour R3m (PDF #73-2022), P4mm (PDF #70-4060). (b) DRX de compositions dans la plage  $2\theta$  allant de  $43^\circ$  à  $46^\circ$ .

### III.3. Densité des céramiques PSZT-PSMI-PSZS frittées

La densité des céramiques exerce une influence significative sur leurs propriétés diélectriques et leur conductivité. Elle se réfère à la masse du matériau par unité de volume, mesurée en  $\text{g/cm}^3$ . Les propriétés diélectriques des céramiques PZT peuvent être modifiées de diverses manières en fonction de leur densité.

En premier lieu, une densité plus élevée peut entraîner une réduction de la porosité au sein de la céramique, généralement entraînant une amélioration globale des propriétés diélectriques. De plus, une céramique plus dense présente moins de vides ou de défauts, ce qui contribue à réduire les pertes diélectriques et à améliorer la qualité du matériau.

En ce qui concerne la conductivité, la densité joue également un rôle crucial. Une céramique plus dense offre généralement une meilleure conductivité électrique en favorisant une connectivité accrue entre les grains de céramique, facilitant ainsi le déplacement des charges électriques à travers le matériau [3].

#### III.3.1. Effet de la température de frittage sur la densité

Les meilleures propriétés morphologiques de nos échantillons sont d'avoir un minimum de pores, plus compacts et denses ; pour obtenir ce type d'échantillons il faut trouver la température optimale de frittage. Pour déterminer cette température, nous avons fritté nos échantillons à plusieurs températures comprises entre  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  et  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  avec un pas de  $50\text{ }^\circ\text{C}$ .

La figure III.4 représente la variation de la densité de différentes compositions dopées par l'ion Sm en fonction de la température de frittage, presque on observe le même schéma pour toutes les courbes, la densité commence à augmenter jusqu'à atteindre une valeur maximale à la température de frittage  $T = 1150\text{ }^\circ\text{C}$ , puis diminue jusqu'à atteindre une valeur minimale à  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  pour quelques des compositions. Cela signifie que la température optimale de frittage est de  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  ce qui offre les échantillons les plus denses avec une valeur de densité d'environ  $7,77\text{ g/cm}^3$ , c'est un facteur très favorable pour d'excellentes propriétés diélectriques [4].

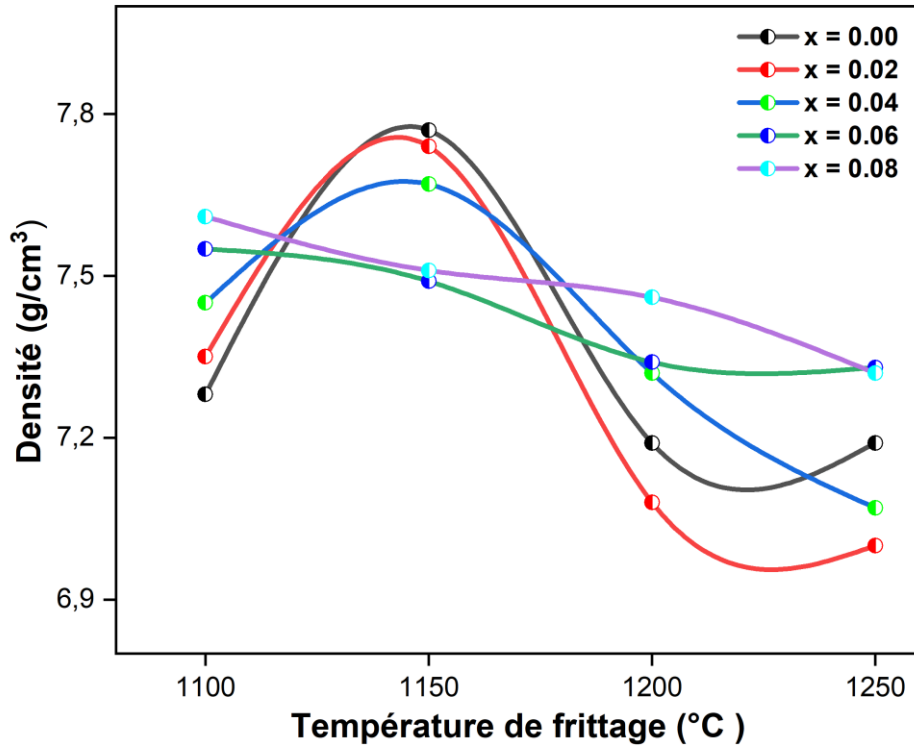
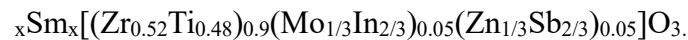


Figure III.4 : Influence de la température de frittage sur la densité de  $Pb_{1-x}Sm_x[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.9}(Mo_{1/3}In_{2/3})_{0.05}(Zn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}]O_3$ .



### III.3.2. Effet de la substitution du samarium sur la densité

L'étude antérieure se concentre sur la recherche de la température de frittage optimale pour nos échantillons, ainsi nous avons retenu la température optimale  $T=1150\text{ °C}$  pour analyser la densité en relation avec le taux de remplacement des ions samarium à cette température.

La figure III.5 illustre de manière évidente l'impact de la substitution des ions  $Sm^{3+}$  dans les céramiques PZT-PMI-PZS sur la densité. On observe que la densité des compositions atteint son maximum à  $x \leq 0.02$  ( $x = 0,00$  ( $7.77\text{ g/cm}^3$ ) ;  $x = 0,02$  ( $7.74\text{ g/cm}^3$ )). Par la suite, la densité diminue avec l'augmentation de la teneur en ions samarium, atteignant son minimum à  $7,49\text{ g/cm}^3$  pour une concentration de  $0,06$ , puis augmentant légèrement pour atteindre  $7,51\text{ g/cm}^3$  à une concentration de  $0,08$ . Cette réduction de densité peut être attribuée à l'augmentation notable de la phase pyrochlore, entraînant une hétérogénéité structurelle et, par conséquent, une baisse de densité.

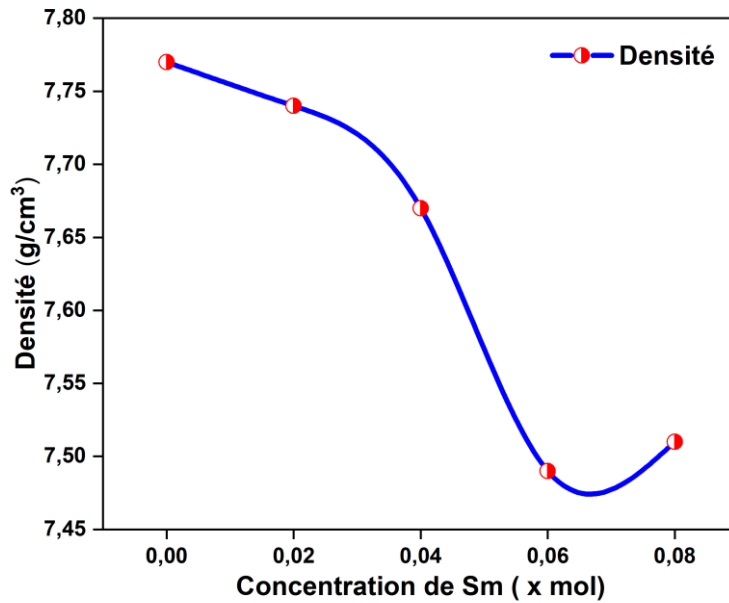
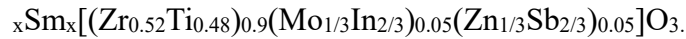


Figure III.5 : Influence de la substitution du samarium sur la densité de  $Pb_{1-x}Sm_x[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.9}(Mo_{1/3}In_{2/3})_{0.05}(Zn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}]O_3$ .



## III.4. Caractérisation structurale des céramiques PSZT-PSMI-PSZS

### III.4.1. L'analyse par diffraction des rayons X

Les compositions frittées à 1150 °C pendant 2 h ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre (DRX, PANalytical EMPYREAN) à température ambiante, en utilisant un rayonnement Cu-K $\alpha$  dans une plage angulaire de 10° à 80°, avec un pas de 0,02°.

La figure III.6 (a) illustre les diffractogrammes de diffraction des rayons X (DRX) de céramiques PSZT-PSMI-PSZS avec différentes concentrations en Sm.



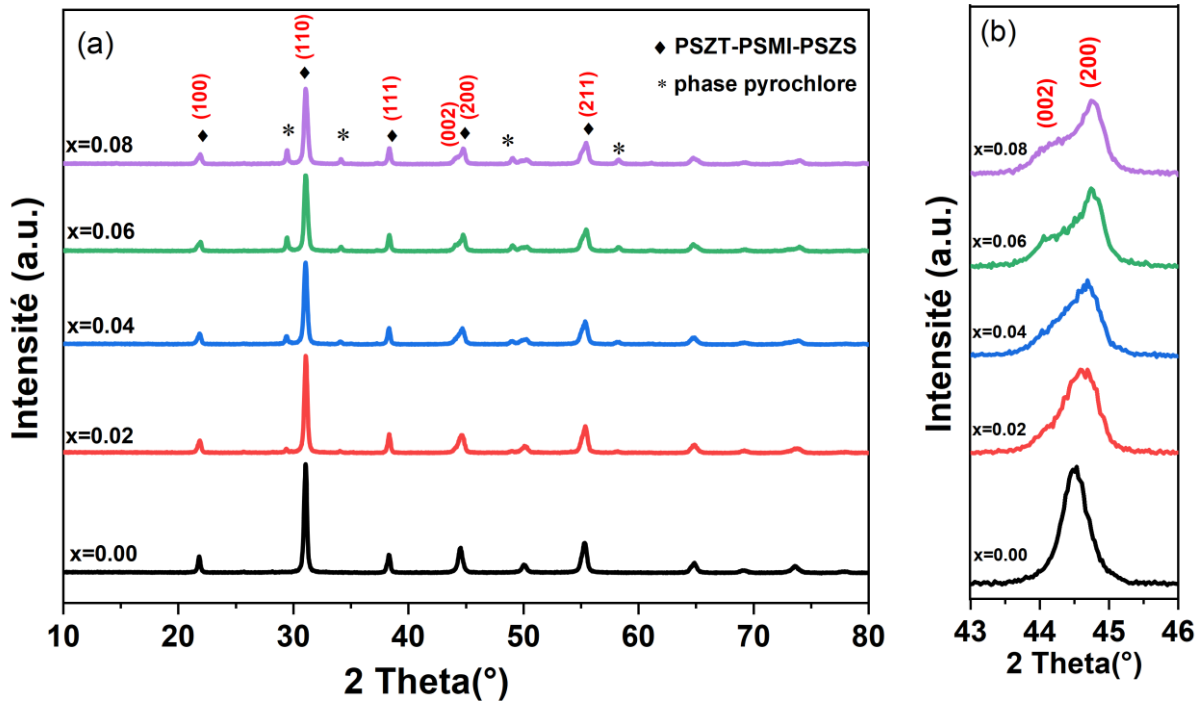


Figure III.6: (a) Diagrammes de diffraction des rayons X des céramiques PSZT-PSMI-PSZS pour différentes concentrations de Sm, (b) Motifs XRD dans la plage de  $2\theta$  [43°- 46°].

Les diffractogrammes de diffraction des rayons X présentent une structure pérovskite caractéristique avec la présence d'une phase pyrochlore. Notamment, le diffractogramme correspondant à  $x = 0,00$  ne montre aucune pyrochlore, indiquant ainsi la nature monophasée de la composition. Cependant, avec l'augmentation de la concentration en samarium, une phase pyrochlore émerge à  $x \geq 0,02$ , ce qui est conforme aux résultats précédents [5,6]. Bien que cette phase soit généralement indésirable, elle devient parfois nécessaire pour la formation de la pérovskite [7].

Sur la figure III.6 (b), une plage sélective de motifs DRX a été présentée, se concentrant spécifiquement sur la plage  $2\theta$  de [43°- 46°]. Cela permet une investigation détaillée des variations de la structure cristalline au sein de ces échantillons.

Pour les échantillons avec  $x \leq 0,02$ , les pics de diffraction (002) et (200) ne présentent pas de séparation distincte, indiquant la présence exclusive de la phase rhomboédrique dans ces compositions. À mesure que la teneur en samarium augmente ( $x \geq 0,04$ ), la séparation de ces

pics de diffraction devient évidente, signifiant la propension de la structure cristalline à passer d'une phase rhomboédrique à une coexistence des phases rhomboédrique et tétragonale dans la proximité de la région de la frontière de phase morphotropique (FPM) [8].

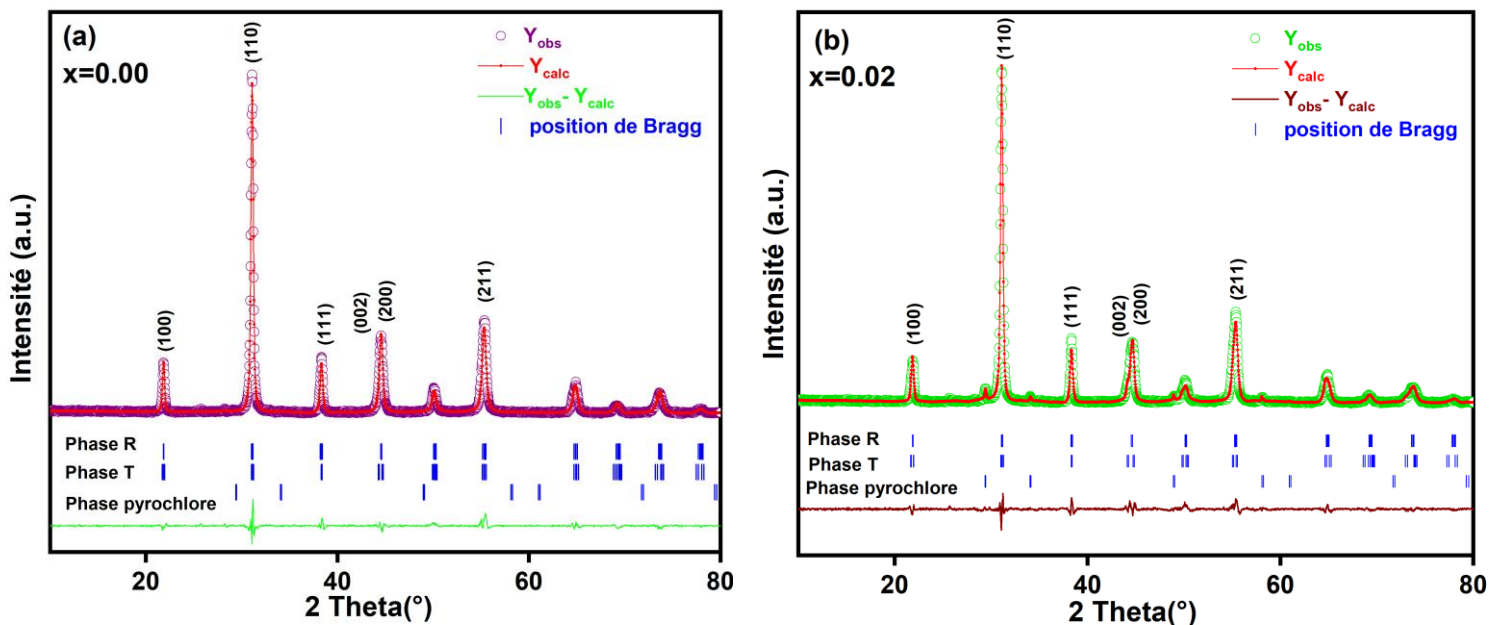
### III.4.2. L'analyse par la méthode de Rietveld

Afin de réaliser une analyse approfondie de l'influence de la concentration en Sm sur la structure cristalline des céramiques PZT-PMI-PZS, nous avons effectué un affinement de Rietveld à l'aide du logiciel FullProf sur tous les diffractogrammes DRX obtenus.

Notre affinement de Rietveld a impliqué la superposition de deux contributions structurales : R3m et P4mm, correspondant respectivement aux phases pérovskite, rhomboédrique et tétragonale, ainsi que la phase pyrochlore.

Au cours de notre processus d'affinement, nous avons identifié la phase pyrochlore comme étant cubique, avec le groupe d'espace Fm-3m. Cette découverte concorde bien avec les résultats d'une étude précédente [6], validant nos observations.

La figure III.7 (a-e) présente les résultats de l'affinement de Rietveld obtenus pour toutes les compositions étudiées.



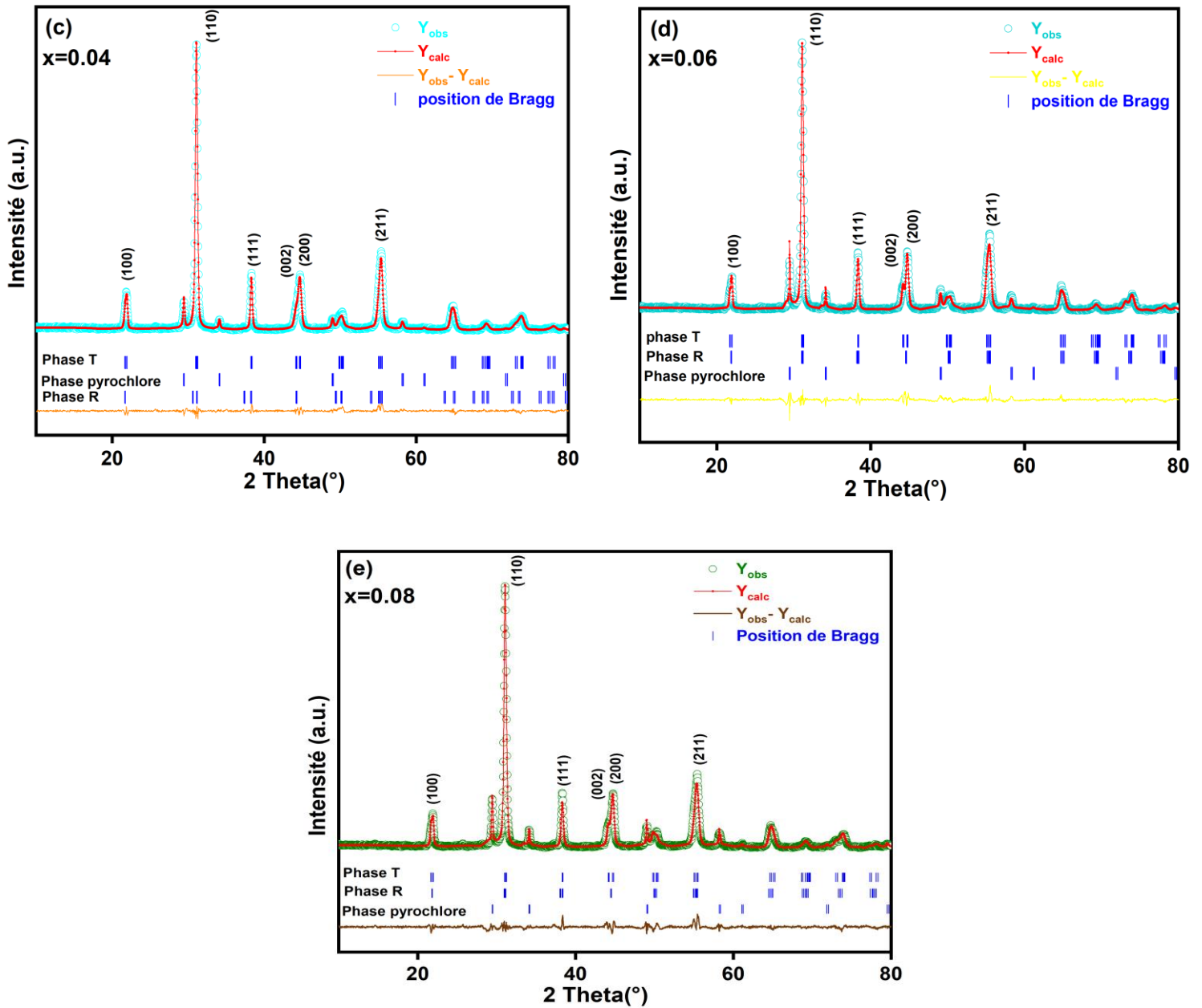


Figure III.7 (a-e) : Affinement de Rietveld sur les diffractogrammes DRX pour différentes valeurs de  $x$ .

D'après la figure III.7 (a-e), l'excellent accord entre la courbe calculée (Calc) et le profil observé (Obs) confirme la grande précision du modèle proposé.

Les facteurs de réalisabilité des phases R et T, associés à différentes valeurs de  $x$ , sont minutieusement exposés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Les facteurs de réalisabilité de l'affinement pour différentes valeurs de x.

Compositions	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$	$\chi^2$
x= 0.00	6.72	8.50	6.91	1.51
x=0.02	7.33	9.37	7.18	1.70
x=0.04	6.44	8.42	7.17	1.38
x=0.06	8.10	11.2	7.17	2.44
x=0.08	8.08	11.1	7.17	2.40

Ces facteurs de réalisabilité servent de solide indicateur de la crédibilité de nos résultats. La confirmation de la crédibilité des résultats est renforcée par le fait que les valeurs de  $R_p$  et  $R_{exp}$  sont inférieures à 10 %, que le facteur  $R_{wp}$  est inférieur à 15 % et que les valeurs de Chi-square ( $\chi^2$ ) demeurent en dessous de 4 [9,10]. Ces observations apportent des preuves convaincantes quant à la précision et à la fiabilité des résultats obtenus, ainsi que la validité de l'affinement.

De plus, la figure III.8 montre la structure cristalline de nos échantillons, laquelle a été représentée à l'aide du programme VESTA [11], basé sur les positions atomiques affinées.

Cette visualisation, offre une représentation claire de la structure cristalline PSZT-PSMI-PSZS, améliorant notre compréhension des caractéristiques du matériau.

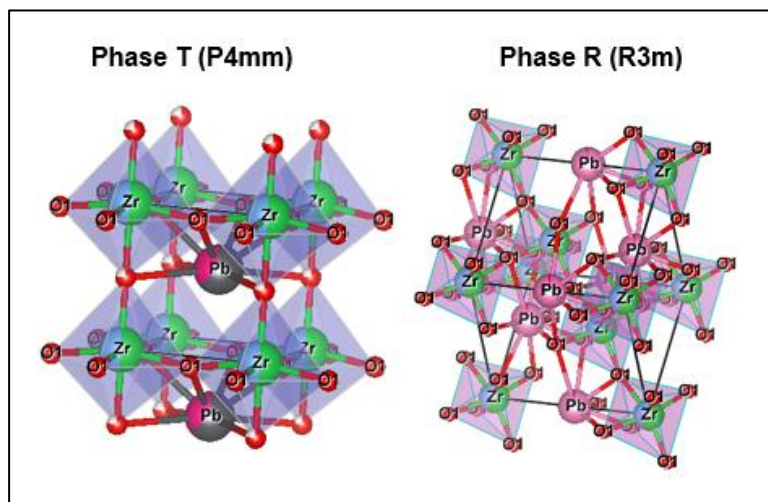


Figure III.8 : Structures cristallines des céramiques PSZT-PSMI-PSZS (phase rhomboédrique, phase tétragonale)

Les données obtenues à partir de l'affinement de Rietveld sont présentées dans le tableau III.2, offrant un aperçu complet des caractéristiques structurales.

Tableau III.2 : Paramètres de la structure cristalline des céramiques PSZT-PSMI-PSZS obtenus à partir d'affinement de Rietveld.

Compositions	La structure pérovskite								La phase pyrochlore
	Phase R (R3m)				Phase T (P4mm)				Fraction de phase
	a (Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )	Fraction de phase	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	Fraction de phase	
x= 0.00	5.74390	7.058557	201.636	77.70	4.054008	4.088030	67.187	22.09	0.21
x=0.02	5.74683	7.049711	201.593	60.19	4.050018	4.102106	67.285	37.68	2.12
x=0.04	5.740448	7.218113	205.990	2.03	4.053628	4.094802	67.285	91.06	6.91
x=0.06	5.738060	7.061063	201.340	2.19	4.048021	4.095182	67.106	88.11	9.70
x=0.08	5.746 03	7.092400	202.844	10.00	4.050704	4.100141	67.276	79.37	10.67

D'après le tableau III.2, les résultats des valeurs de fraction de phase calculées méticuleusement pour les céramiques, démontrent de manière irréfutable que l'introduction de Sm en tant que substitut entraîne une diminution significative de la fraction de phase R, passant de 77,70 % à seulement 2,03 % à  $x = 0,04$ . Simultanément, il y a une augmentation notable de la fraction de phase T, passant de 22,09 % à un impressionnant 91,06 % à  $x = 0,04$ .

Les variations observées et les fluctuations dans le rapport de phase démontrent que le samarium accélère la transition d'une phase riche en R vers la coexistence des phases R et T dans les compositions examinées.

De plus, il devient évident que la progression de la phase pyrochlore s'accélère avec une plus grande teneur en Sm. Ce développement accéléré de la phase pyrochlore soulève des inquiétudes quant à la dégradation potentielle des propriétés électriques des échantillons.

Dans l'ensemble, ces résultats mettent en évidence la capacité de Sm à stimuler l'évolution de la phase tétragonale et soulignent la croissance simultanée de la phase pyrochlore à mesure que la concentration de Sm augmente ( $x \geq 0,02$ ).

### III.4.2.1. Evolution des paramètres de maille en fonction de la concentration en Samarium

La figure III.9 présente une représentation complète des variations des paramètres de maille  $a$ ,  $c$  (Å), de la tétragonalité  $c/a$  et du volume de la maille  $v$  (Å<sup>3</sup>) correspondant à différentes valeurs de  $x$  de la phase tétragonale.

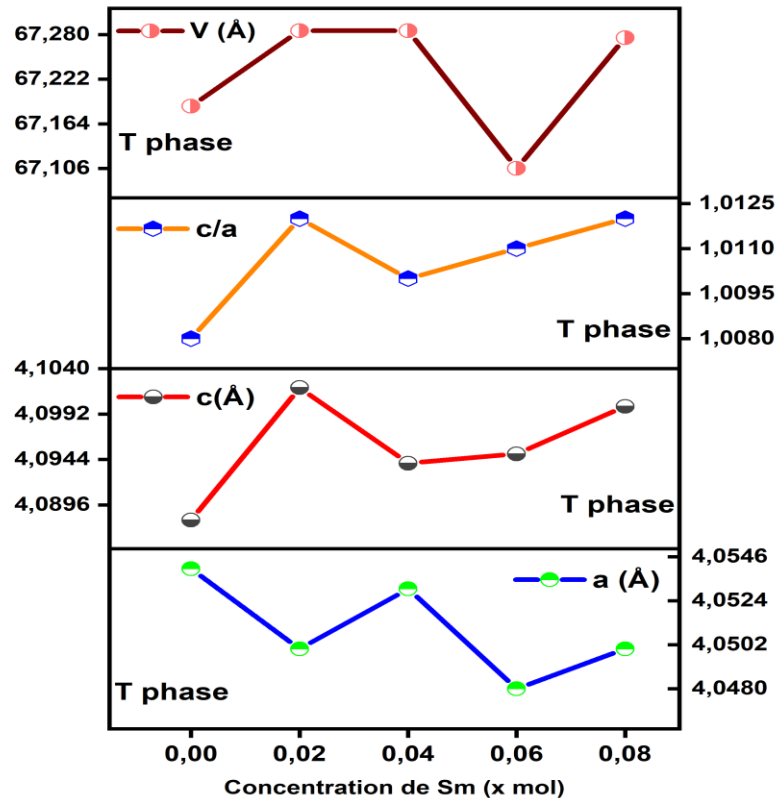


Figure III.9 : Les variations des paramètres de maille  $a$ ,  $c$  (Å) et la tétragonalité ( $c/a$ ), volume de la maille  $v$  (Å<sup>3</sup>) pour différentes valeurs de  $x$  pour la phase tétragonale.

Les informations sur la fraction de phase indiquent que la phase R est prédominante à  $x = 0,00$  et  $x = 0,02$  (comme indiqué dans le tableau III.2). De manière significative, cette domination correspond à l'augmentation du paramètre de maille  $a$ , tout en observant simultanément une diminution du paramètre de maille  $c$  à  $x = 0,00$ .

Dans le contexte de la phase tétragonale, il est important de noter que le volume de la maille augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration en Sm, atteignant sa valeur maximale de 67,285 Å<sup>3</sup> à  $x = 0,04$ . En parallèle, on observe une augmentation discernable du paramètre de maille  $a$ , tandis que, de manière contraire, l'axe  $c$  connaît une

variation contrastée. Ainsi, à  $x = 0,04$ , la tétragonalité ( $c/a$ ) enregistre un déclin, mettant en évidence des changements distinctifs dans les propriétés géométriques du système.

Le rapport de tétragonalité ( $c/a$ ) montre une tendance à la hausse avec l'augmentation de la concentration en Sm. Cette observation est accompagnée d'une augmentation du paramètre de maille  $c$  et d'une diminution correspondante du paramètre de maille  $a$ , soulignant l'influence significative de Sm sur l'évolution de la phase tétragonale.

### III.5. Caractérisation morphologique et microanalyse

#### III.5.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Afin d'approfondir la compréhension de la morphologie de surface des céramiques, une analyse en microscopie électronique à balayage (MEB) a été effectuée sur les céramiques  $Pb_{1-x}Sm_x[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.9}(Mo_{1/3}In_{2/3})_{0.05}(Zn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}]O_3$  à l'aide d'un instrument Thermo Scientific Prisma E de haute qualité. Les images obtenues par MEB ont fourni des informations visuelles précieuses, facilitant l'observation détaillée des caractéristiques microstructurales de la céramique à une résolution élevée.

La figure III.10 (a-e) présente les micrographies au microscope électronique à balayage (MEB) des céramiques PSZT-PSMI-PSZS frittées à 1150 °C pendant 2 heures, mettant en évidence différentes concentrations en Sm ((a)  $x = 0,00$ ; (b)  $x = 0,02$ ; (c)  $x = 0,04$ ; (d)  $x = 0,06$ ; (e)  $x = 0,08$ ).

Les micrographies révèlent la nature polycristalline des compositions, avec la présence de pores observables et de grains mal développés.

Pour  $x \leq 0,02$ , l'interface des grains cristallins apparaît claire et intégrée, bien que des pores visibles soient présents, notamment à  $x = 0,00$ .

Cependant, à mesure que la concentration en Sm augmente ( $x \geq 0,04$ ), des impuretés deviennent apparentes aux limites des grains, qui ne sont pas clairement discernables [8]. Cela indique la formation d'une phase secondaire (la phase pyrochlore), comme le confirment les résultats précédents de diffraction des rayons X (DRX).



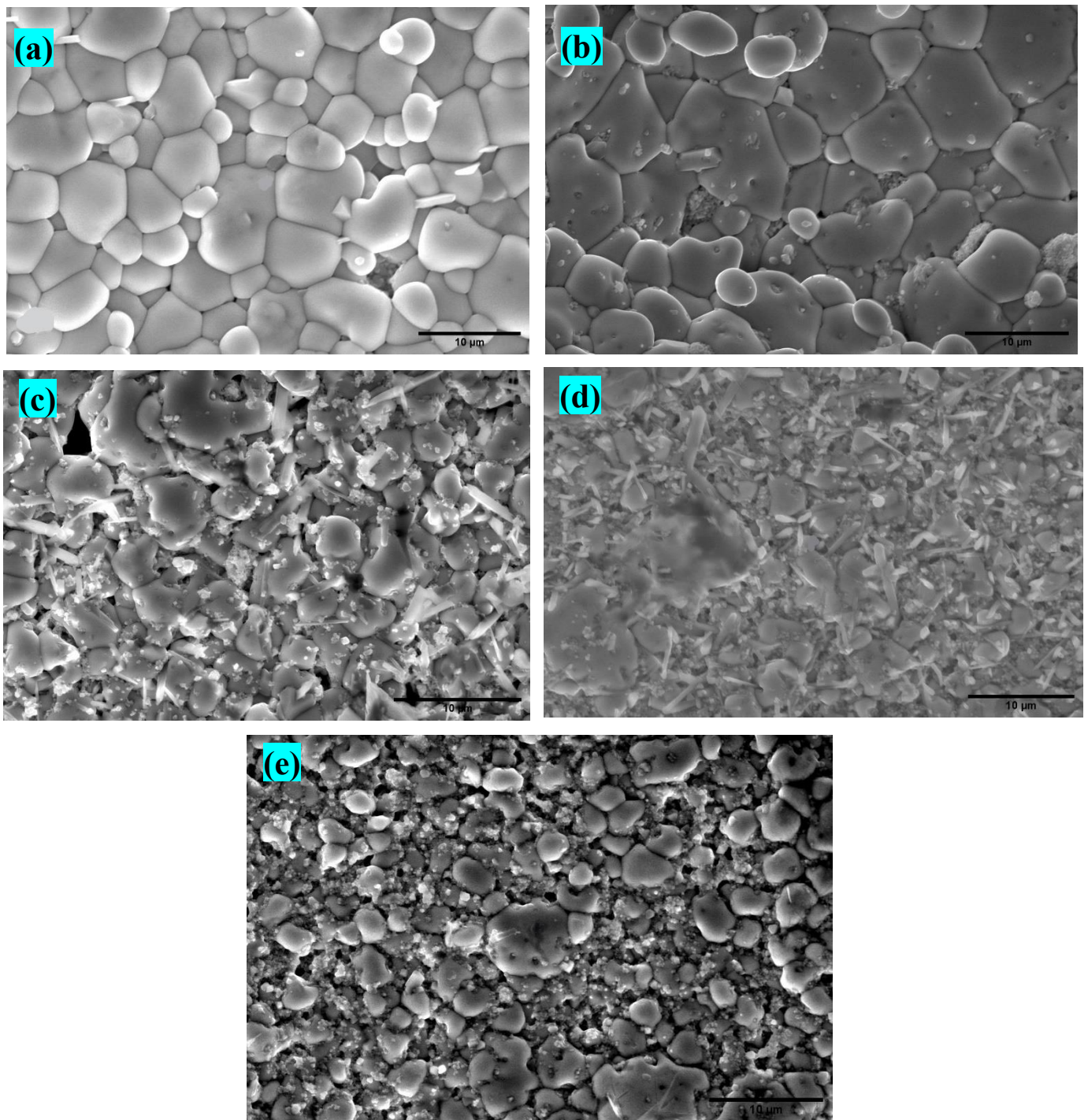


Figure III.10 (a-e) : Les micrographies MEB des céramiques PSZT-PSMI-PSZS frittées à 1150 °C : (a)  $x = 0,00$  ; (b)  $x = 0,02$  ; (c)  $x = 0,04$  ; (d)  $x = 0,06$  ; (e)  $x = 0,08$ .



### III.5.1.1. Evolution de la taille moyenne des grains en fonction de la concentration en Samarium

Les tailles moyennes des grains pour chaque composition sont déterminées à l'aide du logiciel "Image J" et sont représentées dans les histogrammes de distribution, avec la variation de la taille des grains pour différentes valeurs de  $x$  de la Figure III.11 (a-f).

Les tailles moyennes de grains mesurées sont de 4,355  $\mu\text{m}$ , 4,561  $\mu\text{m}$ , 3,439  $\mu\text{m}$ , 2,718  $\mu\text{m}$  et 3,111  $\mu\text{m}$  pour  $x = 0,00$ , 0,02, 0,04, 0,06 et 0,08, respectivement.

À noter qu'une légère augmentation de la teneur en Sm entraîne une croissance perceptible de la taille moyenne des grains, atteignant une valeur maximale de 4,561  $\mu\text{m}$ . À mesure que la concentration en Sm continue d'augmenter, la taille des grains diminue progressivement (Figure III.11 (f)). Ce phénomène peut être attribué à la présence potentielle de lacunes dans le réseau cristallin, exerçant une influence cruciale sur la dynamique de croissance des grains. Il a été rapporté que l'apparition de lacunes peut affecter la diffusion des matériaux et la croissance des grains [12].

Dans le contexte actuel, il est plausible que la substitution du Sm dans le site A facilite la formation de lacunes cationiques. Ces lacunes peuvent, à leur tour, modifier la cinétique de diffusion le long des limites de grains, potentiellement améliorer la croissance des grains, entraînant ainsi une légère augmentation de la taille des grains à  $x = 0,02$ .

Cependant, avec l'escalade progressive de la concentration en Sm, le développement de la formation de lacunes augmente et s'accumule le long des limites de grains, formant éventuellement des paires de lacunes cationiques. Ainsi, la formation de paires de lacunes cationiques due au dopage au Sm peut jouer un rôle crucial dans l'entrave à la croissance des grains dans les céramiques PZT-PMI-PZS. Ce phénomène concorde avec les observations rapportées dans une étude précédente [13].

À  $x = 0,06$ , la taille moyenne des grains atteint sa valeur minimale, suivie d'une augmentation significative à  $x = 0,08$ . Ce comportement peut s'expliquer en considérant la solubilité du Sm dans les céramiques PZT, comme indiqué dans une étude précédente [6].

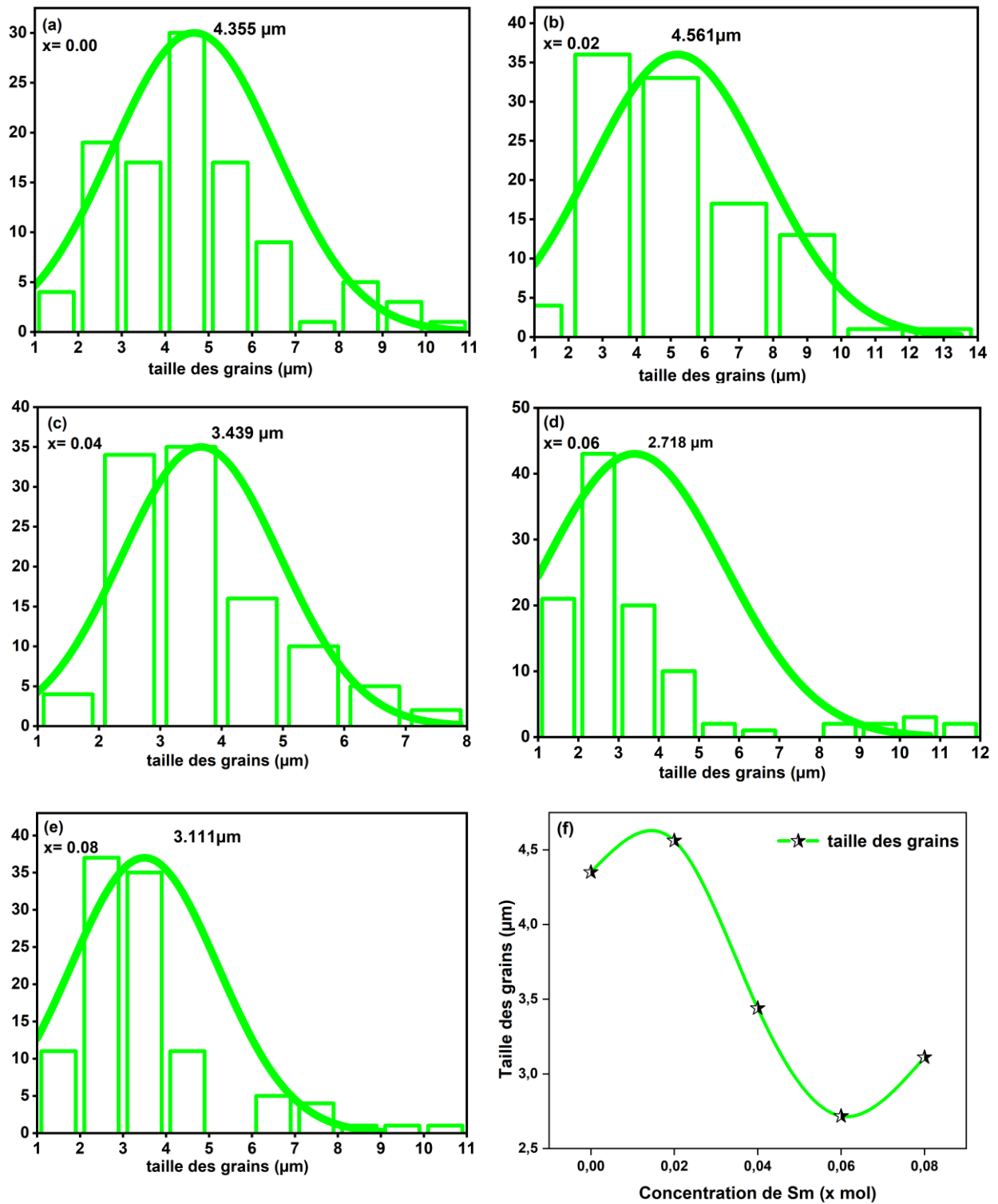
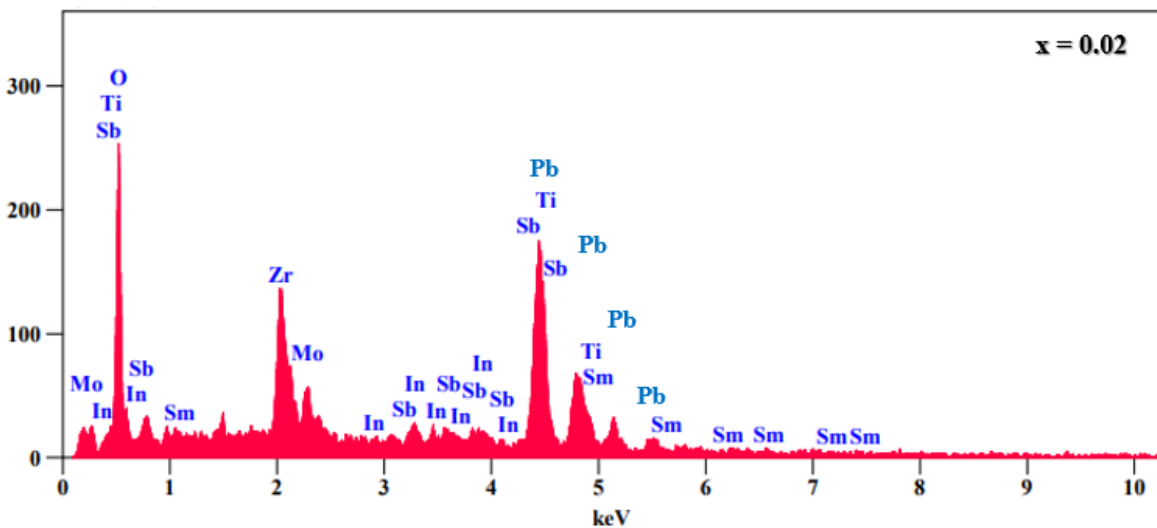
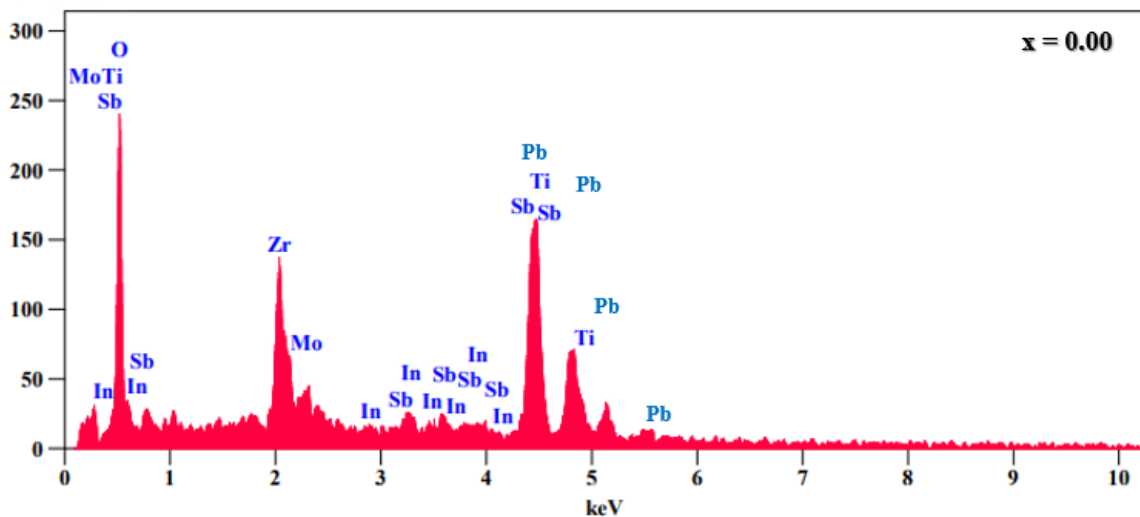


Figure III.11 : (a-e) La distribution de la taille moyenne des grains du PSZT-PSMI-PSZS, (f) la variation de la taille moyenne des grains pour différentes valeurs de x.

### III.5.2. Caractérisation par la spectroscopie d'énergie dispersive (EDX)

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) est une méthode largement employée pour examiner la composition chimique des céramiques. Cette analyse semi-quantitative a été mise en œuvre afin de confirmer la présence de tous les éléments chimiques introduits au cours de la synthèse.

D'après les figures, On peut observer clairement les pics détectant des éléments principaux de « Pb, Zr, Ti, O » et les pics des dopants « Sm, Mo, In, Zn, Sb » pour tous les échantillons et l'absence des pics représentent les impuretés. Cette observation est confirmée par les diagrammes de phase analysés par rayons X et par les photographies prises par le microscope électronique à balayage.



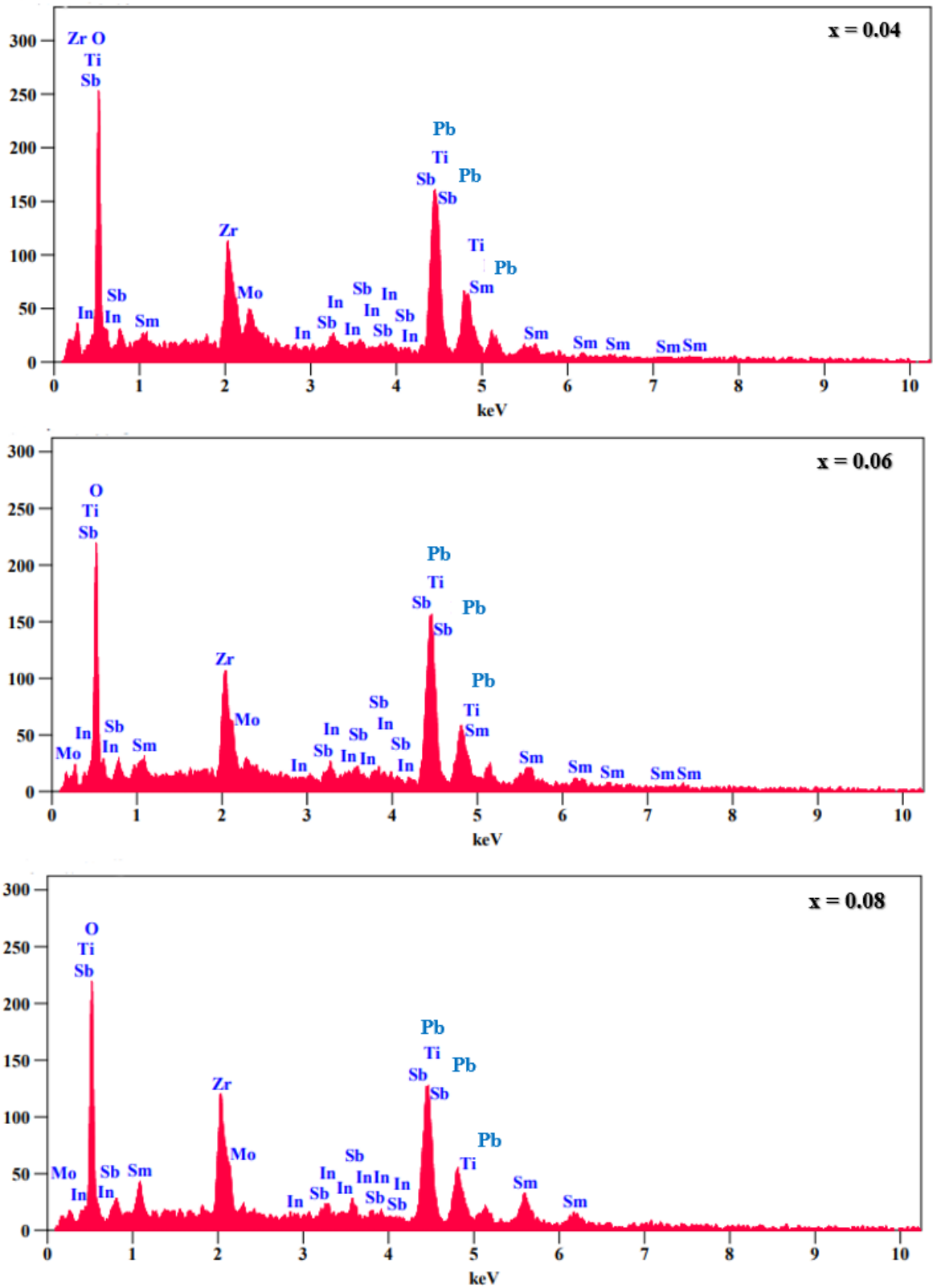


Figure III.12 : Spectre EDS de la céramique PSZT-PSMI-PSZS pour différentes valeurs de  $x$ .

### III.6. L'analyse par spectroscopie Raman

Pour approfondir l'étude structurale des céramiques PSZT-PSMI-PSZS frittées à 1150 °C et identifier les distorsions structurales locales, une analyse par spectroscopie Raman a été réalisée. Cette analyse a été effectuée en utilisant le spectrophotomètre Raman Labram HR800, qui émet un faisceau de rayons ionisés à l'hélium ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) avec une résolution spectrale de  $3 \text{ cm}^{-1}$ .

Les résultats de l'analyse Raman, obtenus à la température ambiante, ainsi que les modes Raman dans la plage de 100 à 1000  $\text{cm}^{-1}$  avec différentes concentrations de Sm, sont illustrés sur la figure III.13 (a-b).

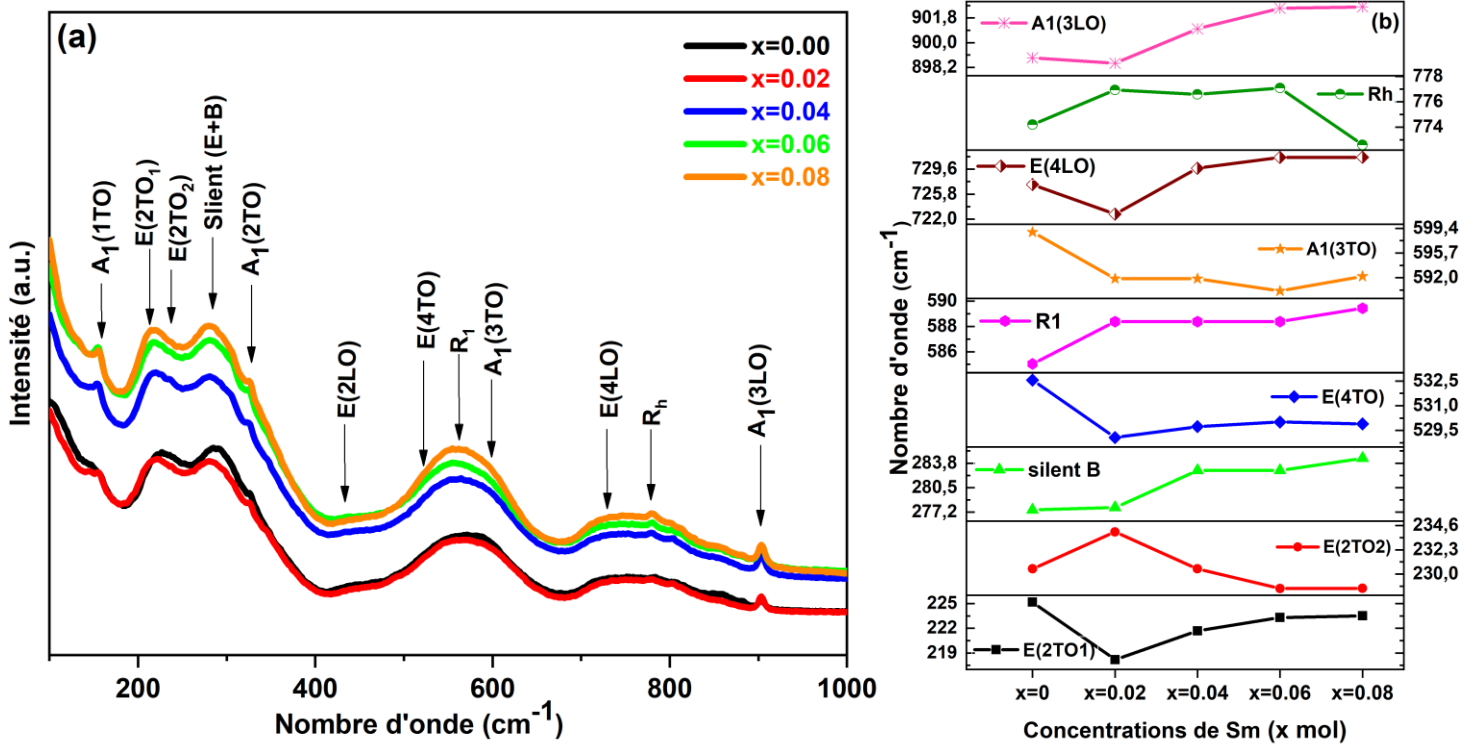


Figure III.13 : (a) Les spectres Raman des céramiques PSZT-PSMI-PSZS, (b) les modes Raman dans la plage de 100 à 1000  $\text{cm}^{-1}$  pour différentes concentrations en Sm.

Des études antérieures ont établi que le PZT possède 12 modes optiques normaux (Raman) de symétrie  $3A_1+4E+B_1$  [21,22]. Dans la plage de fréquences étudiée, le pic situé en dessous de  $150 \text{ cm}^{-1}$  peut généralement être attribué à la vibration du mode  $A_1(1TO)$ , associé au réseau Pb [14,15].

Les spectres présentent des pics remarquables à 216, 237, 277 et  $326 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant bien aux modes de vibration  $E(2TO_1)$ ,  $E(2TO_2)$ , Silien (E+B) et  $A_1(2TO)$ , respectivement [16,17]. La rotation  $BO_6$  est attribuée aux modes  $E(2TO_1)$  et  $E(2TO_2)$ , indiquant la présence de phases tétragonale et rhomboédrique, respectivement [16]. Le mode silencieux (E+B) se manifeste en raison de la coexistence des phases rhomboédrique et tétragonale [15,16]. Les pics ajustés montrent clairement l'existence de sept modes de vibration dans la plage de 400 à  $900 \text{ cm}^{-1}$ . Parmi ces modes, le mode  $R_1$  à  $562,1 \text{ cm}^{-1}$  et le mode  $R_h$  à  $787,5 \text{ cm}^{-1}$  sont liés à la structure rhomboédrique (R), tandis que le mode  $E(4TO)$  à  $520,2 \text{ cm}^{-1}$ , le mode  $A_1(3TO)$  à  $598,8 \text{ cm}^{-1}$ , le mode  $E(4LO)$  à  $727,9 \text{ cm}^{-1}$  et le mode  $A_1(3LO)$  à  $897,04 \text{ cm}^{-1}$  sont attribués à la structure tétragonale (T). Le mode  $E(2LO)$  signifie la coexistence de formes rhomboédrique et tétragonale [16,18].

Les spectres Raman révèlent clairement que les intensités des modes tétragonaux augmentent avec une concentration plus élevée en Sm pour des valeurs de x dépassant 0,02. Cela indique que la transition de la phase rhomboédrique à la phase tétragonale se produit à mesure que la concentration en Sm dans l'échantillon augmente.

De plus, la figure III.13 (b) montre que l'ajout de Sm ( $x = 0,02$ ) entraîne un déplacement des modes  $E(2TO_2)$ ,  $R_1$  et  $R_h$  vers des nombres d'ondes plus élevés, ce dernier passant de 230,5, 585,03 et  $774,2 \text{ cm}^{-1}$  à 233,99, 588,03 et  $776,94 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement. En revanche, les nombres d'ondes des modes  $E(2TO_1)$ ,  $E(4TO)$ ,  $A_1(3TO)$ ,  $E(4LO)$  et  $A_1(3LO)$ , qui représentent la phase tétragonale, diminuent.

Pour des valeurs de  $x > 0,02$ , les nombres d'ondes des modes de la phase tétragonale se déplacent vers des valeurs plus élevées, en accord avec les résultats rapportés par Zhu et al [11]. Le mouvement observé du déplacement Raman indique que l'ajout de Sm renforce la force au sein du réseau de la phase tétragonale  $BO_6$ , facilitant ainsi la transition de la phase R à la phase T. Par conséquent, il y a une coexistence des phases rhomboédrique et tétragonale dans les céramiques PSZT-PSMI-PSZS avec une composition proche de la frontière de phase morphotropie (FPM).

## Conclusion

Dans ce chapitre, l'objectif de l'étude est d'évaluer de manière approfondie l'impact du dopage au  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  sur les céramiques PZT-PMI-PZS, en mettant particulièrement l'accent sur la structure de phase et la microstructure. Le  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  a été introduit au site A avec  $0,00 \leq x \leq 0,08$  en utilisant la méthode de réaction à l'état solide et le frittage à  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ .

L'analyse des résultats a révélé que les compositions exhibaient une structure de type pérovskite ainsi qu'une phase secondaire (la phase pyrochlore), dont l'intensité augmentait avec la teneur croissante en Sm.

Les analyses de diffraction des rayons X (DRX), de l'affinement de Rietveld montrèrent une diminution du ratio de phase rhomboédrique (R) et une augmentation du ratio de phase tétragonale (T) avec une concentration accrue de Sm.

L'examen microscopique par MEB a mis en évidence des variations de microstructure, avec une densité maximale et une taille de grain optimale observées pour une faible augmentation de la teneur en Sm ( $x \leq 0,02$ ).

Les résultats de l'analyse EDS ont clairement indiqué la présence de tous les pics correspondant aux éléments principaux ainsi qu'aux pics des dopants.

L'analyse Raman a révélé que l'ajout de Sm renforce la force au sein du réseau de la phase tétragonale  $\text{BO}_6$ , facilitant ainsi la transition de la phase R à la phase T. En conséquence, il y a une coexistence des phases rhomboédrique et tétragonale dans les céramiques PSZT-PSMI-PSZS avec une composition proche de la frontière de phase morphotropie (FPM).

**Références bibliographiques**

- [1] B. Rachid, Synthèse et étude physicochimique des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{AlO}_3$ , Thèse de Doctorat, Université de Biskra Algérie, 2017.
- [2] Z. Necira, Etude de Système Quaternaire  $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$  Près de la Frontière Morphotropique de Phase (FPM), Thèse de Doctorat, Université de Biskra Algérie, 2018.
- [2] M. Abdelhek, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate- Titanate de plomb (PZT), Thèse de Doctorat, Université de Biskra Algérie, 2018.
- [3] B. Kalisky, E.M. Spanton, H. Noad, J.R. Kirtley, K.C. Nowack, C. Bell, H.K. Sato, M. Hosoda, Y. Xie, Y. Hikita, Locally enhanced conductivity due to the tetragonal domain structure in  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  heterointerfaces, *Nature materials* 12 (2013) 1091-1095.
- [4] N. Zidi, A. Chaouchi, M. Rguiti, Y. Lorgouilloux, C. Courtois, Study of structural, impedance spectroscopy and dielectric properties of Li and Al co-doped  $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$  ceramics, *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.* (2022) 1-20. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10854-022-08369-5>.
- [5] R. Samad, M. ud D. Rather, K. Asokan, B. Want, Structural, dielectric and ferroelectric properties of rare earth substituted lead zirconate titanate, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 29 (2018) 4226–4237. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8368-2>.
- [6] T.A. Babu, K. V. Ramesh, T. Badapanda, S. Ramesh, K.C.B. Naidu, D.L. Sastry, Structural and electrical studies of excessively  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  substituted soft PZT nanoceramics, *Ceram Int.* 47 (2021) 31294–31301. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.002>.
- [7] A.H. Carim, B.A. Tuttle, D.H. Doughty, S.L. Martinez, *Microstructure of Solution-Processed Lead Zirconate Titanate (PZT) Thin Films*, 1991.
- [8] A. Ksouri, A. Meklid, Z. Necira, S.E. Hachani, S. Bouzidi, A. Khiouani, H. Khemakhem, Impact of  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  doping on PZT-PMI-PZS ternary ceramics: Phase structure, microstructure, and dielectric characteristics, *Ceram Int.* 49 (2023) 39223- 39231. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.266>.
- [9] J. Du, L. Qiu, X. Xiao, X. Zhai, L. Wang, K. Zhu, High piezoelectricity in PFN–PNN–PZT quaternary ceramics achieved via composition optimization near morphotropic phase boundary, *Ceram Int.* 48 (2022) 30891–30899. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.043>.



- [10] B. Souhir, *Élaboration, caractérisation morphologique et étude des propriétés physiques de nouveaux matériaux à propriétés remarquables de formule générale  $ABO_3$  type pérovskite*, Thèse de Doctorat, Université de Sousse, 2020.
- [11] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J Appl Crystallogr.* 44 (2011) 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- [12] W. Rheinheimer, M.J. Hoffmann, Grain growth in perovskites: What is the impact of boundary transitions? n.d.
- [13] B. Gao, Z. Yao, D. Lai, Q. Guo, W. Pan, H. Hao, M. Cao, H. Liu, Unexpectedly high piezoelectric response in Sm-doped PZT ceramics beyond the morphotropic phase boundary region, *J Alloys Compd.* 836 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155474>.
- [14] P. Kour, S.K. Pradhan, P. Kumar, S.K. Sinha, M. Kar, Enhanced ferroelectric and piezoelectric properties in La-modified PZT ceramics, *Appl Phys A Mater Sci Process.* 122 (2016) 1–7. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0122-8>.
- [15] D.A. Quang, L.D. Vuong, Enhanced piezoelectric properties of  $Fe_2O_3$  and  $Li_2CO_3$  co-doped  $Pb[(Zr_{0.48}Ti_{0.52})_{0.8}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.125}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.075}]O_3$  ceramics for ultrasound transducer applications, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices.* 7 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2022.100436>.
- [16] A. Kumar, S.K. Mishra, Effects of  $Sr^{2+}$  substitution on the structural, dielectric, and piezoelectric properties of PZT-PMN ceramics, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials.* 21 (2014) 175–180. <https://doi.org/10.1007/s12613-014-0882-0>.
- [17] H. Chen, J. Xing, J. Xi, T. Pu, H. Liu, J. Zhu, Origin of high piezoelectricity in low-temperature sintering PZT-based relaxor ferroelectric ceramics, *J Alloys Compd.* 860 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157930>.
- [18] M.K. Zhu, P.X. Lu, Y.D. Hou, X.M. Song, H. Wang, H. Yan, Analysis of phase coexistence in  $Fe_2O_3$ -doped 0.2PZN-0.8PZT ferroelectric ceramics by Raman scattering spectra, *Journal of the American Ceramic Society.* 89 (2006) 3739–3744. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01281.x>.

# Chapitre IV

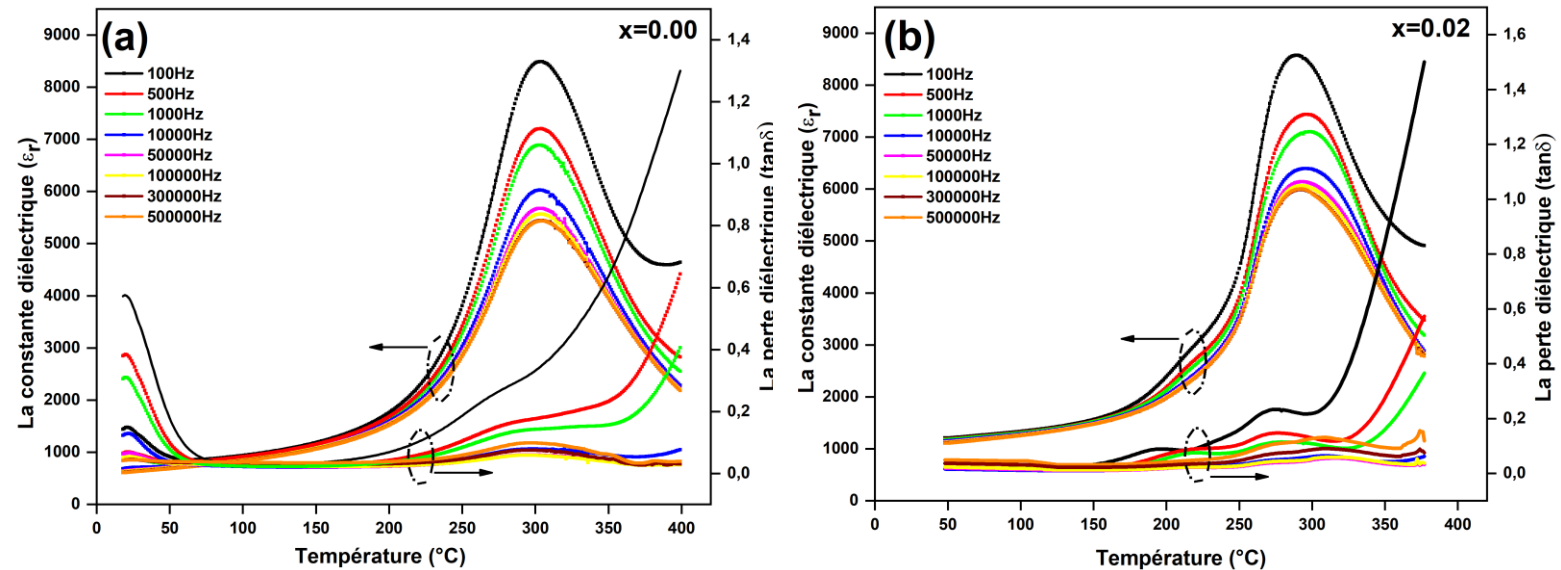
Effet de l'oxyde de samarium  
sur les propriétés électriques  
des céramiques PZT-PMI-PZS

Dans ce chapitre, notre étude a englobé une analyse approfondie des propriétés diélectriques, piézoélectriques et ferroélectriques des céramiques PZT-PMI-PZS pour différentes quantités de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Nous nous sommes attelés à explorer les implications et les effets divers de l'oxyde de samarium sur les céramiques PZT, dans le but d'identifier la concentration optimale de Sm pour améliorer les propriétés électriques. Ainsi, notre objectif est d'acquérir une compréhension plus profonde des caractéristiques uniques et des applications potentielles de ces céramiques dopées au Sm.

## IV.1. Étude des propriétés diélectriques

### IV.1.1. Les permittivités et les pertes diélectriques

La figure IV.1(a-e) présente la variation de la permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) et de la perte diélectrique ( $\tan\delta$ ) en fonction de la température pour des céramiques PZT-PMI-PZS avec différentes concentrations en Sm, mesurées à différentes fréquences (100 Hz, 500 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 50 kHz, 100 kHz, 300 kHz, 500 kHz).



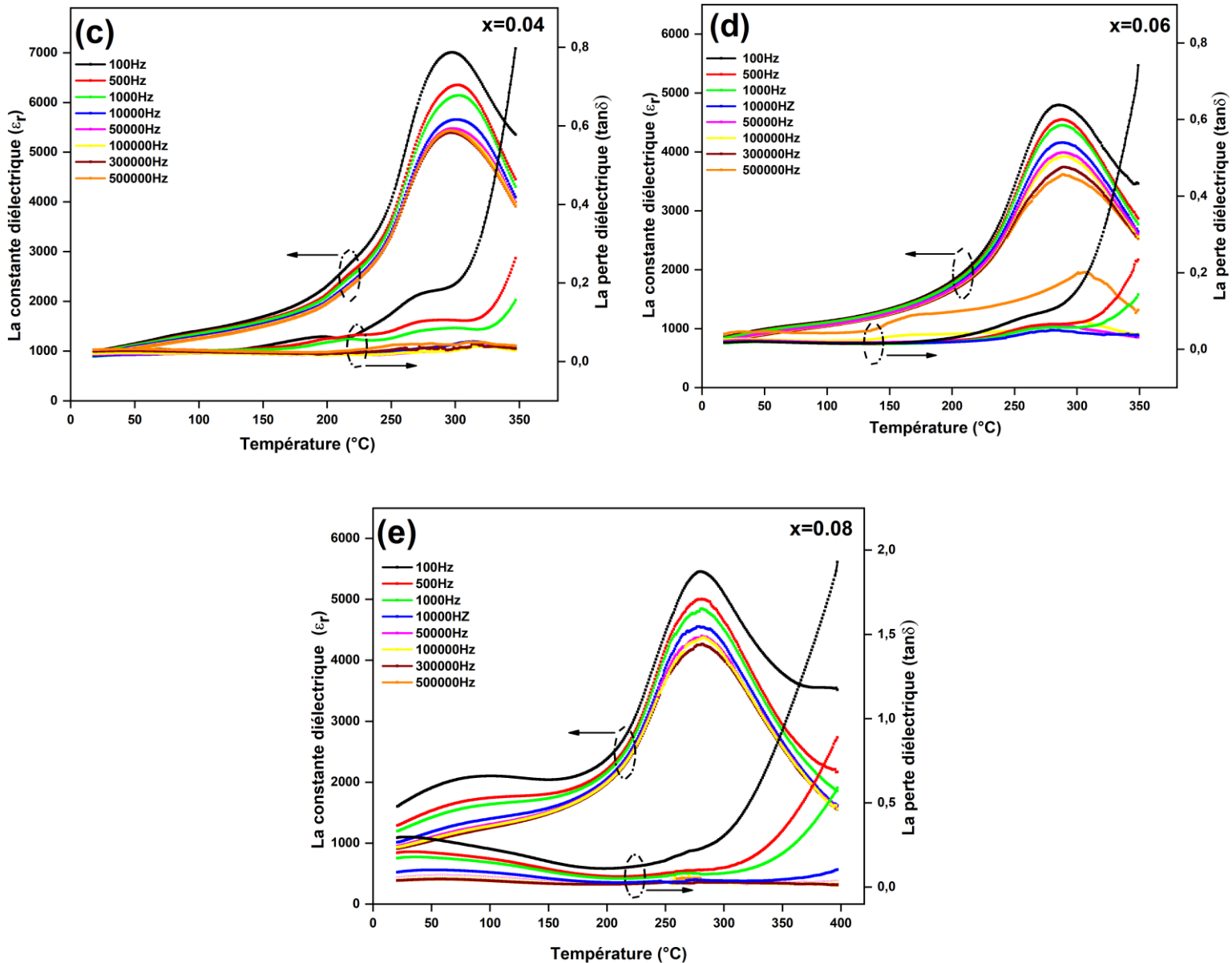


Figure IV.1(a-e) : la variation de la constante diélectrique ( $\epsilon_r$ ) et de la perte diélectrique ( $\tan\delta$ ) avec la température à différentes fréquences des céramiques pour différentes concentrations en Sm ( $x$  mol).

La constante diélectrique présente une tendance décroissante avec l'augmentation de la fréquence, un comportement couramment observé dans les matériaux diélectriques et ferroélectriques. Cette diminution de la constante diélectrique de PZT en fonction de la fréquence peut être attribuée au mécanisme de relaxation de la polarisation.

À des fréquences plus basses, des valeurs de constante diélectrique plus élevées sont observées en raison de la présence simultanée de diverses polarisations, telles que la polarisation d'espace, d'orientation, ionique et électronique.

Cependant, à mesure que la fréquence augmente, certains types de polarisations deviennent moins efficaces, ce qui entraîne une diminution de la constante diélectrique. Ce phénomène peut être attribué à la polarisation interfaciale, en accord avec des recherches antérieures [1,2]. Par conséquent, il est crucial de prendre en compte la dépendance en fréquence des propriétés diélectriques du PZT lors de la conception et de l'utilisation de dispositifs électroniques basés sur ce matériau.

À mesure que la température augmente, on observe que la valeur de  $\epsilon_r$  de chaque composition augmente initialement lentement, suivie d'une augmentation rapide jusqu'à une valeur maximale ( $\epsilon_{r \max}$ ) à température de Curie ( $T_c$ ), ce qui signifie la transition de phase entre ferroélectrique et paraélectrique. Au-delà de ( $T_c$ ), la constante diélectrique commence à diminuer.

De plus, les valeurs de perte diélectrique ( $\tan\delta$ ) restent faibles et presque constantes pour tous les échantillons jusqu'à la température de Curie, après quoi elles augmentent significativement en raison de la polarisation de charge. De plus, on note que les valeurs de  $\tan\delta$  diminuent avec l'augmentation de la fréquence, en accord avec des études antérieures [3,4].

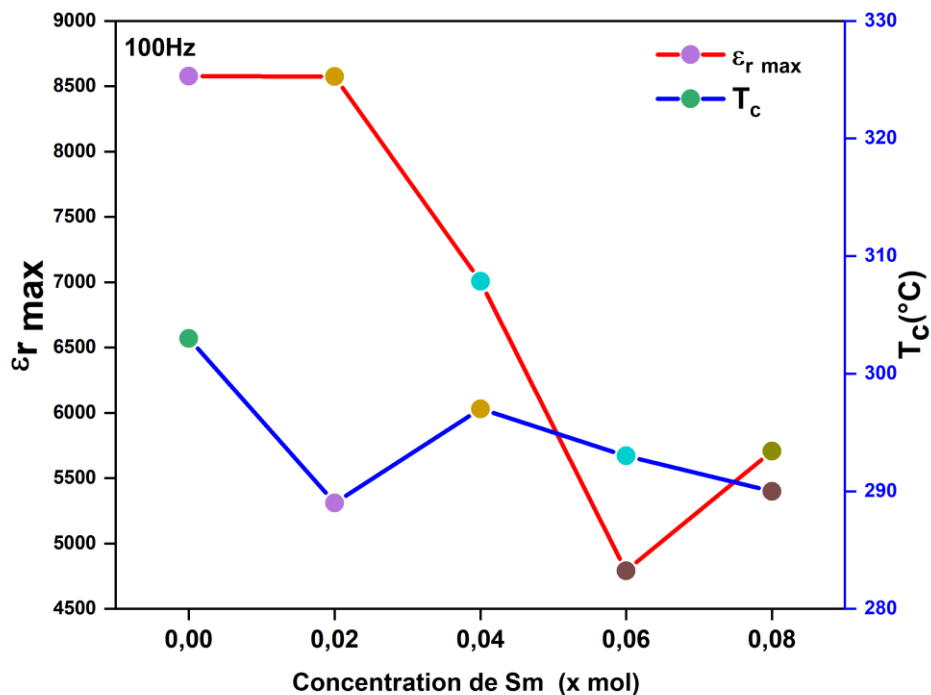
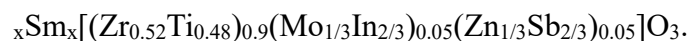


Figure IV.2 : La variation de  $\epsilon_{r \max}$  et  $T_c$  en fonction de concentration de Sm dans  $Pb_{1-x}Sm_x[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.9}(Mo_{1/3}In_{2/3})_{0.05}(Zn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}]O_3$ .



Nos résultats ont démontré une diminution de la constante diélectrique avec l'augmentation de la concentration de Sm. Il convient de mentionner que les céramiques contenant des concentrations de Sm plus faibles ( $x \leq 0,02$ ) présentent des constantes diélectriques maximales ( $\epsilon_{r \text{ max}}$ ) plus élevées, comme illustré dans la figure IV.2.

De plus, à mesure que la concentration de samarium augmente, la température de Curie  $T_c$  subit une réduction graduelle et légère. Cela indique que l'augmentation de la concentration de dopage avec le Sm n'a pas influencé de manière significative sur la diminution des valeurs de  $T_c$  pour les céramiques PZT-PMI-PZS.

La diminution de la constante diélectrique avec l'augmentation du dopage au Sm peut être attribuée à la formation de lacunes d'oxygène et de défauts dans le réseau cristallin, ainsi qu'à l'apparition de la phase pyrochlore. Ces défauts donnent lieu à des états localisés qui piègent les porteurs de charge, limitant le mouvement global des domaines électriques et entraînant une diminution de la constante diélectrique.

Le tableau IV.1 présente des informations concernant la température de Curie, la constante diélectrique (à  $T_c$ ) et la perte diélectrique (à  $T_c$ ) de toutes les compositions à 100 Hz.

Tableau IV.1 : Comparaison de  $T_c$  ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $\epsilon_r$  (à  $T_c$ ),  $\text{Tan}\delta$  (à  $T_c$ ) et  $\gamma$  pour les céramiques PSZT-PSMI-PSZS avec différents teneurs en Sm à 100 Hz.

Compositions	Paramètres (100 Hz)			
	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\epsilon_r$ (at $T_c$ )	$\text{Tan}\delta$ (at $T_c$ )	$\gamma$
x = 0.00	303	8578	0.34	1.74
x = 0.02	289	8574	0.36	1.83
x = 0.04	297	7006	0.39	1.96
x = 0.06	287	4867	0.43	1.39
x = 0.08	280	6055	0.45	1.10

Comme indiqué dans le tableau IV.1, les valeurs de  $\text{tan}\delta$  augmentent avec l'augmentation du dopage en Sm à la température de Curie, ce qui indique une augmentation de la dissipation d'énergie due aux défauts induits par le dopage au Sm. Ces résultats concordent

avec des études antérieures sur l'impact du Sm sur les propriétés diélectriques des céramiques PZT [3,4].

Pour approfondir l'étude des propriétés diélectriques des céramiques, nous utilisons une version modifiée de l'équation de Curie-Weiss [5,2] :

$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_{\max}} = \frac{(T-T_c)^\gamma}{C} \tag{IV.1}$$

Le constant  $\gamma$  représente le degré de diffusivité, variant de 1 pour une ferroélectrique normale à 2 pour une transition de phase entièrement diffusée [6,7].

La figure IV.3 présente  $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{\max})$  en fonction de  $\ln(T - T_c)$  à 100 Hz dans le domaine de température  $T > T_c$  pour toutes les céramiques PSZT-PSMI-PSZS.

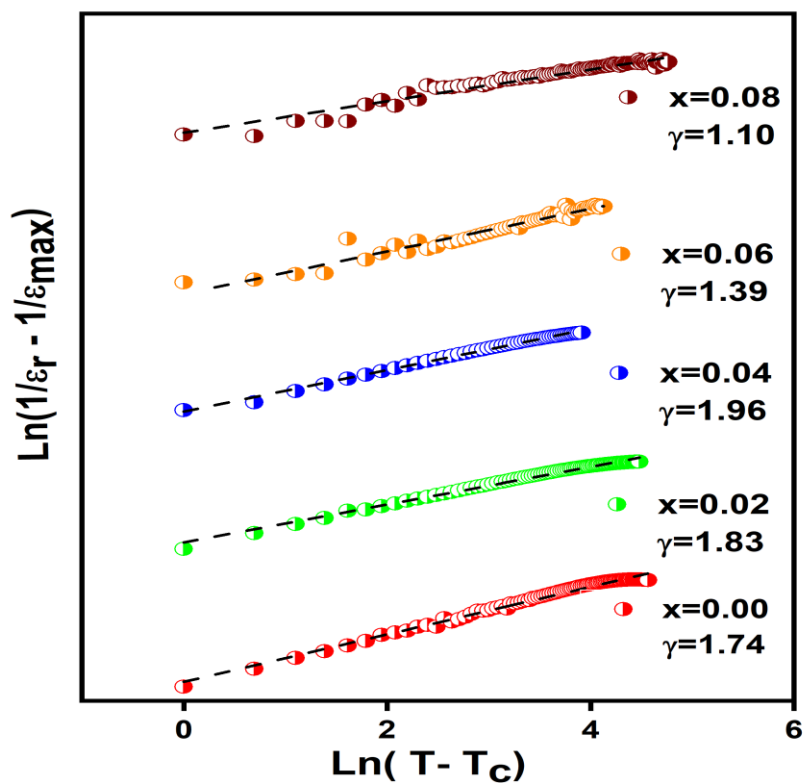


Figure IV.3 : Variation de  $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{\max})$  en fonction de  $\ln(T - T_c)$  pour les céramiques  $Pb_{1-x}Sm_x[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.9}(Mo_{1/3}In_{2/3})_{0.05}(Zn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}]O_3$  avec différents x à 100 Hz.

La figure IV.3 indique que la valeur de  $\gamma$  augmente progressivement avec l'accroissement de la concentration en Sm, atteignant un maximum à 0,04 % en moles. Au-delà de ce seuil, toutefois, la valeur de  $\gamma$  commence à diminuer.

Cette augmentation initiale de  $\gamma$  indique une transition de phase de plus diffusée à mesure que la concentration en Sm augmente. Ce phénomène est étroitement lié à la nature diffuse de la transition de phase paraélectrique-ferroélectrique, attribuée à la valeur élevée de  $\gamma$  [8].

Cependant, lorsque la teneur en Sm dépasse 0,04 % en moles, une diminution de la diffusivité de la transition de phase est observée. Notamment, à  $x = 0,08$ , la valeur atteint 1,10, ce qui signifie une absence totale de la transition de phase de diffusion, ce résultat indique efficacement la nature ferroélectrique dans ce cas [3].

Cette diminution peut être attribuée à l'augmentation de la présence de la phase pyrochlore avec une teneur en Sm plus élevée, qui infiltre le réseau pérovskite, entraînant des hétérogénéités structurales et une distribution aléatoire des cations, aboutissant finalement à une diminution des valeurs de  $\gamma$  [4].

### IV.1.2. Études de conductivité

La conductivité a été déterminée en utilisant la relation décrite dans le chapitre 2.

La figure IV.4 illustre la variation de la conductivité électrique en fonction de la température à 100 Hz pour les céramiques PSZT-PSMI-PSZS avec différentes concentrations de Sm.



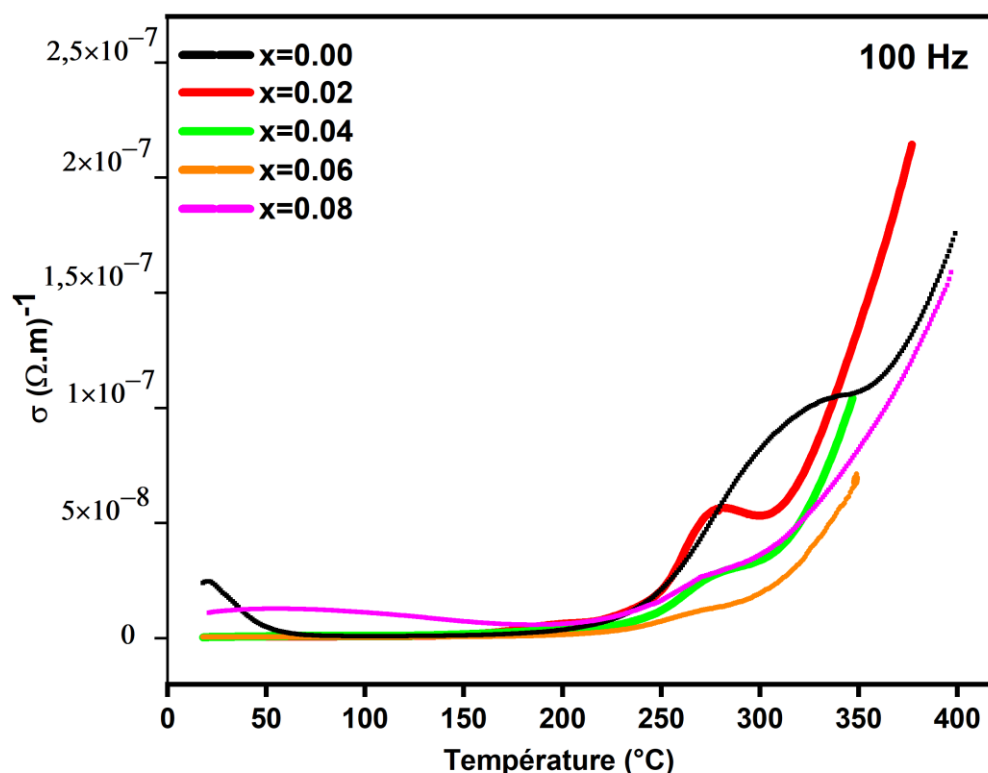


Figure IV.4 : La conductivité électrique en fonction de la température des céramiques PSZT-PSMI-PSZS avec différents contenus en Sm ( $x$  mol) à 100 Hz.

Il est observé que la conductivité reste constante dans la plage de températures inférieure à la température de transition ( $T < T_c$ ), tandis que dans la plage de températures plus élevées, elle augmente de manière exponentielle avec l'élévation de la température, indiquant ainsi un coefficient de résistance thermique négatif (CRTN) [4,9].

La formation de lacunes d'oxygène est souvent favorisée par la présence d'ions de faible valence capables de s'insérer dans le réseau cristallin. À mesure que le nombre de lacunes augmente, les ions substitués jouent le rôle d'accepteurs et de trous, contribuant au processus de conduction. Un dopage excessif peut entraîner la formation de lacunes au niveau du site A (Pb) ou d'oxygène. L'augmentation du nombre de lacunes de plomb favorise l'action du samarium en tant que donneur, contribuant ainsi aux électrons du processus de conduction. Par conséquent, la conductivité augmente à des températures plus élevées en raison de la contribution du donneur [4].

La valeur de conductivité la plus élevée a été observée à  $x = 0.02$ , ce qui indique que le samarium à cette concentration a rendu la structure plus conductrice. Cependant, à mesure que la concentration augmentait, la conductivité diminuait. Cela peut être attribué à une augmentation de la formation de la phase pyrochlore, qui est impliquée dans la structure pérovskite. Cette augmentation a entraîné des effets négatifs sur la structure, aboutissant finalement à une diminution de la valeur de conductivité.

## IV.2. Étude des propriétés piézoélectriques

### IV.2.1. Coefficient piézoélectrique $d_{33}$

Les coefficients piézoélectriques  $d_{33}$  sont déterminés Après 24 heures de la polarisation. La figure IV.5 présente le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  mesuré à température ambiante pour les céramiques PSZT-PSMI-PSZS. Il est clairement observé que  $d_{33}$  est fortement dépendant de la teneur en Sm.

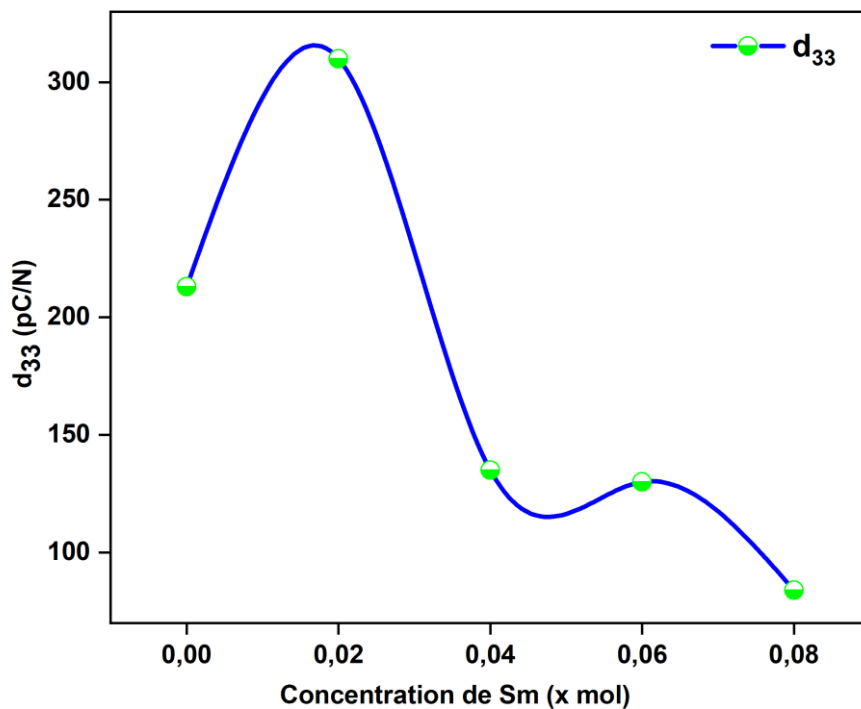


Figure IV.5 : Evolution de la constante piézoélectrique  $d_{33}$  en fonction de la concentration de Sm.

Il est pertinent de noter que la composition avec  $x = 0,02$  atteint une valeur maximale ( $d_{33} = 310$  pC/N). Ceci peut être attribué à de bonnes caractéristiques morphologiques telles qu'une densité élevée et une augmentation de la taille des grains à cette concentration ( $x = 0,02$ ), facilitant ainsi la réorientation du domaine [10]. De plus, l'effet FPM se traduit par une augmentation de l'orientation de polarisation résultant de la coexistence des phases rhomboédrique et tétragonale dans cette composition [11].

Cependant, une diminution drastique de  $d_{33}$  a été observée avec une augmentation de la concentration en samarium, attribuable à un écart progressif de la structure par rapport à FPM, entraînant une transition de la structure de R à T, comme démontré par la diffraction des rayons X et l'affinement, conduisant ainsi à une diminution de la polarisation et des performances piézoélectriques. De plus, avec une augmentation de la concentration de samarium ( $x > 0,02$ ), la phase pyrochlore a augmenté, entraînant une détérioration de la structure et une diminution de la densité. Cependant, les valeurs de  $d_{33}$  obtenues dans cette étude sont plus élevées que celles rapportées dans la littérature [12].

#### IV.2.2. Coefficients électromécaniques

Les coefficients électromécaniques peuvent être évaluées après l'opération de la polarisation (24 heures) des céramiques à l'aide de la mesure des fréquences de résonance et anti-résonance à partir de mesures de l'impédance électrique en fonction de la fréquence, comme indiqué dans le chapitre 2.

La figure IV.6 (a-b) présente les spectres de résonance impédance ( $\text{Log } Z$  en fonction de la fréquence) ainsi que la mesure de la phase ( $\theta$ ) à température ambiante, permettant d'évaluer le comportement des céramiques PSZT-PSMI-PSZS et leur efficacité dans la conversion de l'énergie électromécanique.

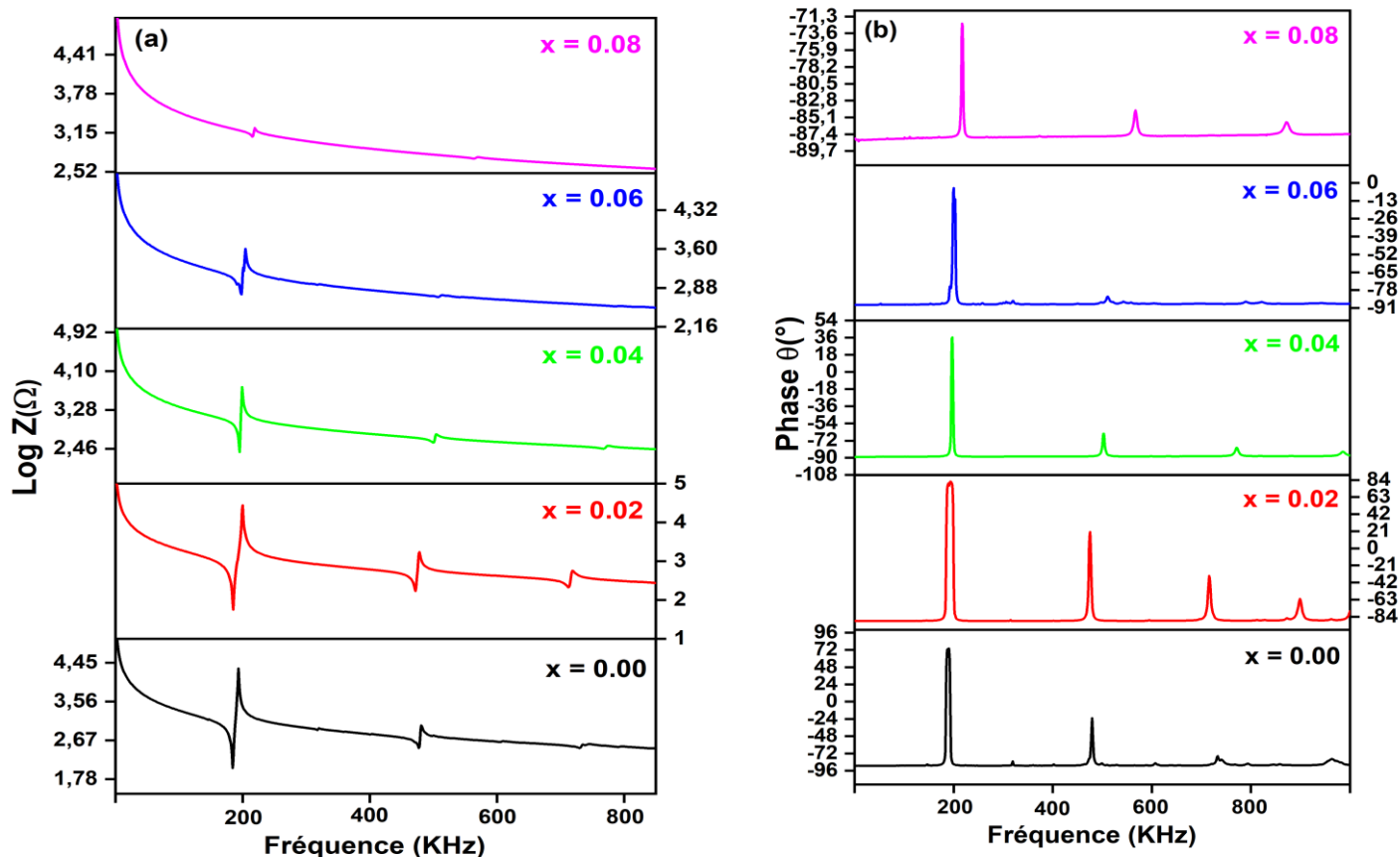


Figure IV.6 : (a) Comparaison de spectres de résonance impédance Z et, (b) angle de la phase  $\theta$  pour PSZT-PSMI-PSZS avec différentes concentrations de Sm.

Les fréquences de résonance et d'antirésonance ont été évaluées sur une plage de fréquences allant de 160 à 240 kHz, comme illustré dans la figure IV.7 pour la composition  $x = 0.02$ . Cette plage a été sélectionnée en fonction des propriétés prévues du matériau et des fréquences attendues de l'interaction électromécanique dans les céramiques piézoélectriques [13].

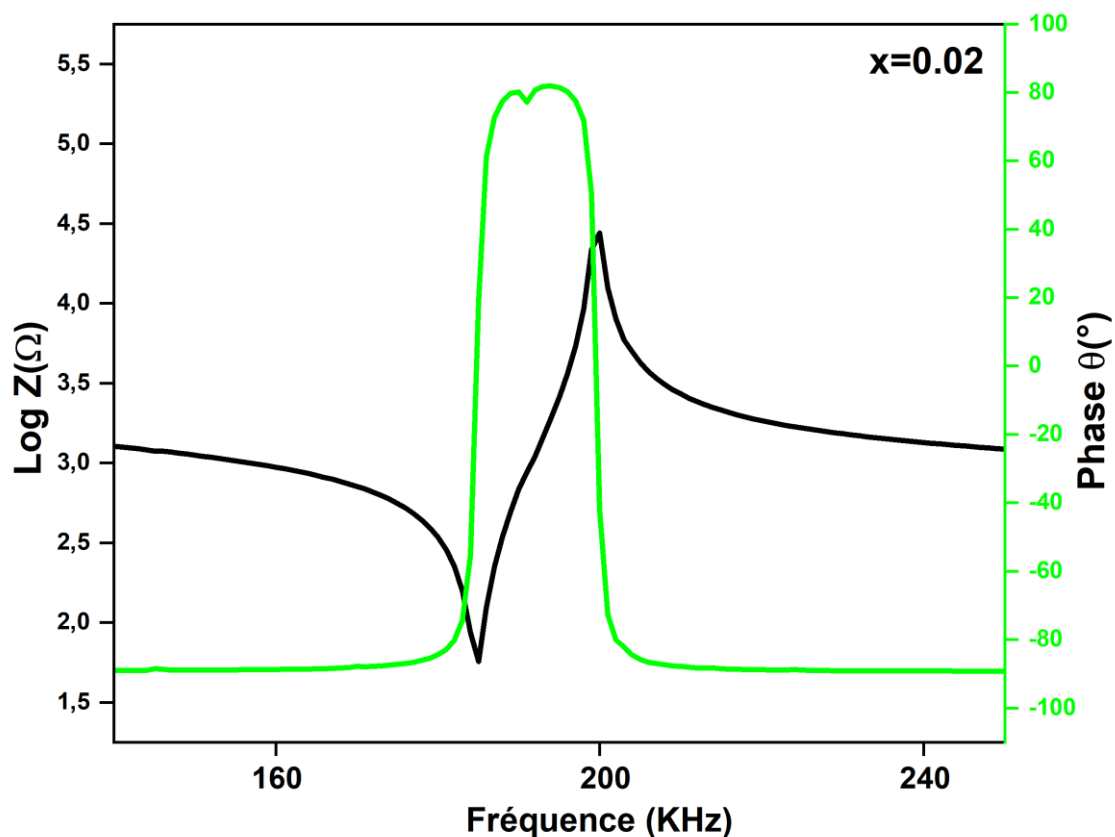


Figure IV.7: Spectre de résonance d'impédance  $Z$  et angle de phase  $\theta$  pour la composition  $x = 0.02$  dans la plage de fréquences [160-240 KHz].

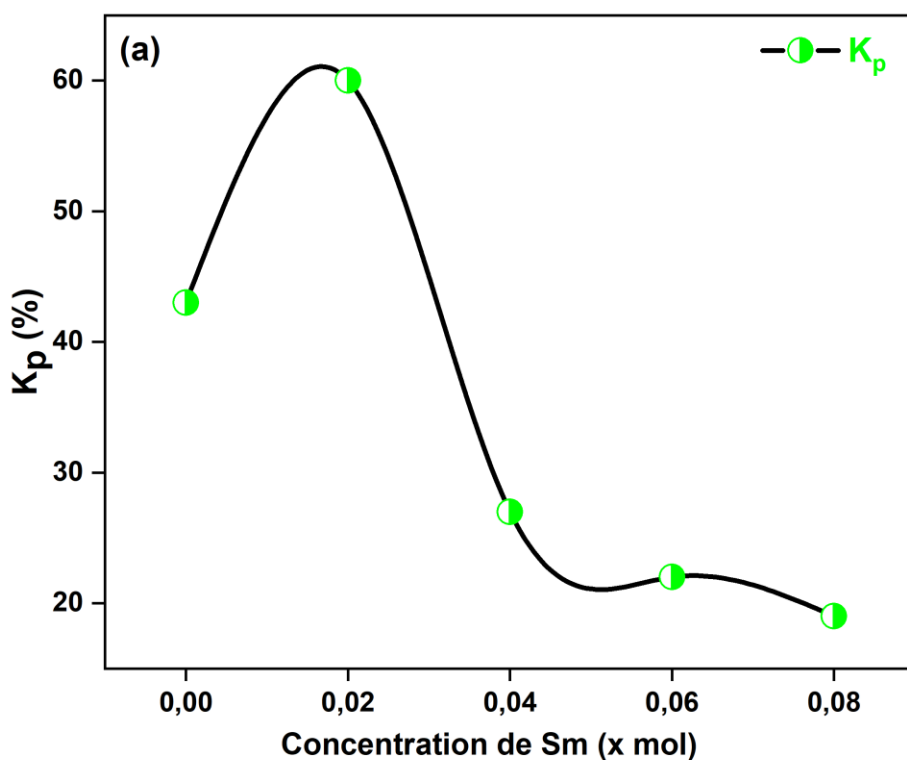
Les résultats des différentes compositions ont révélé une variabilité dans les spectres de résonance d'impédance  $Z$ . À mesure que la concentration de samarium augmentait, on observait une baisse des valeurs de  $Z$  ainsi qu'une diminution de la séparation entre les fréquences propres ( $f_a$  et  $f_r$ ), avec une réduction des valeurs de  $\theta$ .

Il est à noter que l'angle de phase  $\theta$  a dépassé  $80^{\circ}$  uniquement à la concentration de samarium avec  $x = 0,02$ , ce qui suggère que la céramique était entièrement polarisée, favorisant ainsi un mouvement facile de la paroi du domaine et des performances piézoélectriques élevées. De plus, cette composition a montré une meilleure résonance (plus grand  $\Delta f$ ) à température ambiante, ce qui suggère que cette composition possède un  $Q_m$  inférieur et des valeurs plus élevées de  $k_p$  et  $k_{31}$ .

Comme indiqué dans la figure IV.8 (a-b), les propriétés électromécaniques les plus élevées ont été observées pour la composition  $x = 0,02$ , ce qui est en accord avec les résultats de la constante  $d_{33}$  (Figure IV.5). Cette amélioration est attribuée à une répartition homogène et à un équilibre de la structure morphologique de l'échantillon, démontrant la capacité du matériau à générer efficacement des charges électriques sous l'application de champs électriques. Ces valeurs obtenues pour la composition  $x = 0,02$  dans cette étude surpassent celles des autres céramiques piézoélectriques dopées aux terres rares et au samarium dans les littératures [1,14,15,].

Cependant, à mesure que la concentration en samarium augmente, on observe une diminution de la résonance ( $\Delta f$ ), ainsi que des coefficients  $K_p$  et  $K_{31}$ , ce qui indique une diminution de l'efficacité de la transformation électromécanique du matériau. Cette observation est attribuée à l'apparition de la phase pyrochlore, confirmée par l'analyse de diffraction des rayons X et l'analyse d'affinement Rietveld dans le chapitre 3, l'émergence de cette phase secondaire peut contribuer à la détérioration de l'arrangement cristallin et de la distribution des particules, et donc à la dégradation des performances électriques des céramiques [16].

Les résultats des mesures des propriétés piézoélectriques de ces céramiques PSZT-PSMI-PSZS sont présentés dans le tableau IV.2.



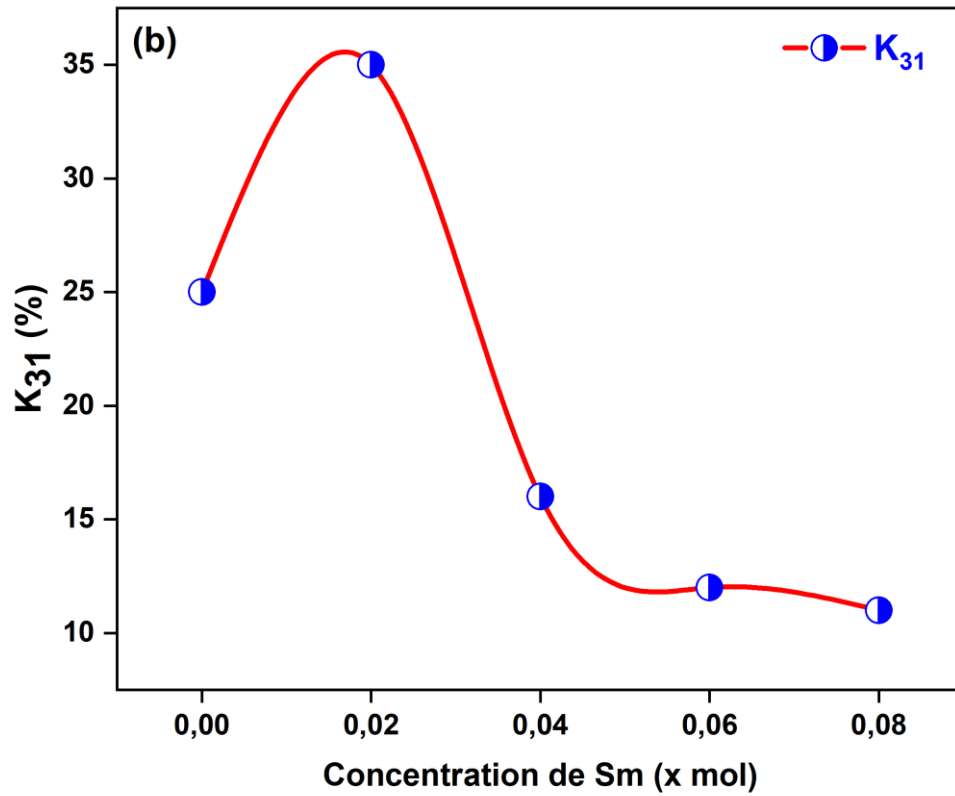


Figure IV.8 : Variations des coefficients  $k_p$  (a) et  $k_{31}$  (b) avec la concentration en Sm à température ambiante pour PSZT-PSMI-PSZS.

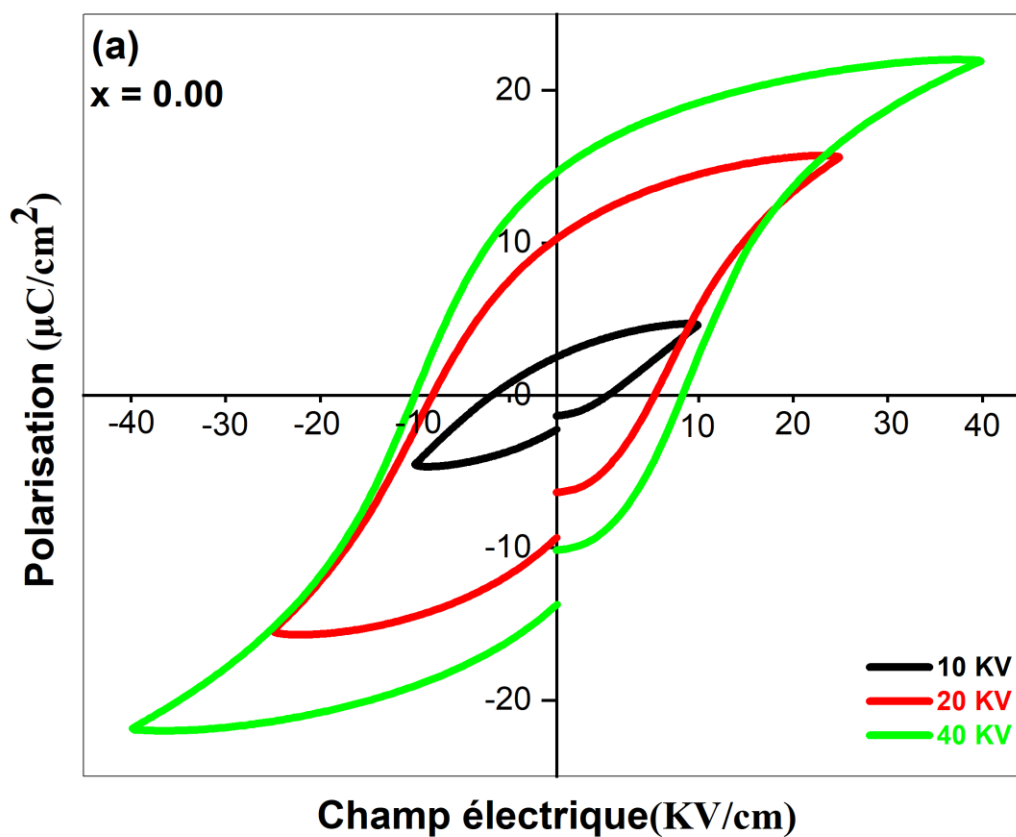
Tableau IV.2 : Résultats des mesures des propriétés piézoélectriques de ces céramiques PSZT-PSMI-PSZS.

Compositions	$d_{33}$ (pC/N)	$\Delta f$ (KHz)	$k_p$ (%)	$k_{31}$ (%)
<b>x = 0.00</b>	213	8.28	43	25
<b>x = 0.02</b>	310	15.05	60	35
<b>x = 0.04</b>	135	6.17	27	16
<b>x = 0.06</b>	130	3.94	22	12
<b>x = 0.08</b>	84	3.20	19	11

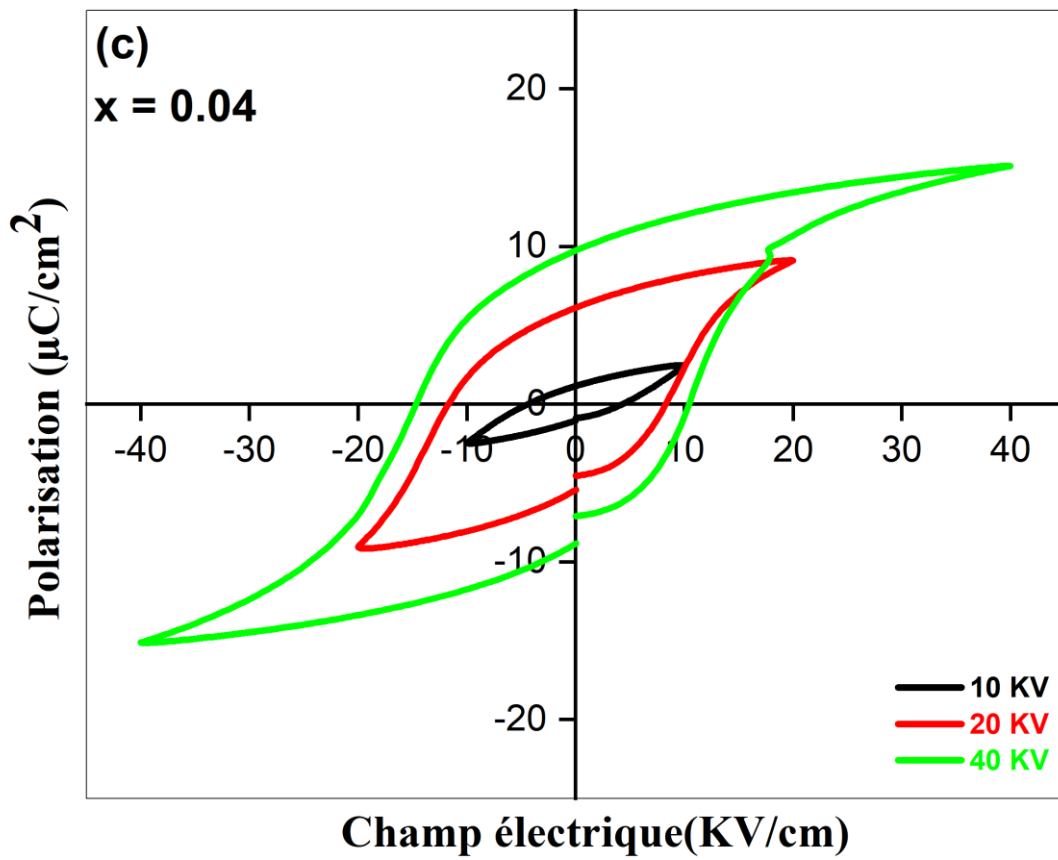
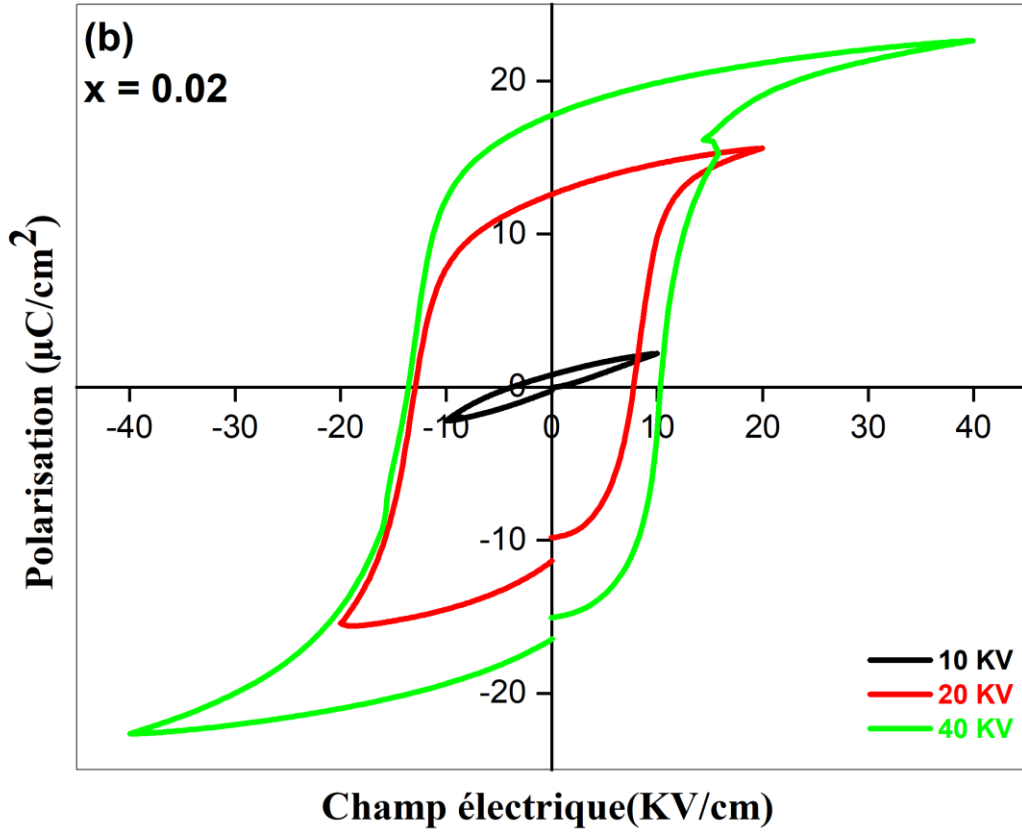
### IV.3. Étude des propriétés ferroélectrique

#### IV.3.1. Cycles d'hystérésis

Pour évaluer la nature ferroélectrique des céramiques PSZT-PSMI-PSZS étudiées, des mesures des cycles d'hystérésis ont été effectuées à température ambiante et à une fréquence de 10 Hz, en fonction de la tension appliquée. Les cycles d'hystérésis pour les céramiques avec différentes concentrations de dopage sont illustrés dans la figure IV.9 (a-e).







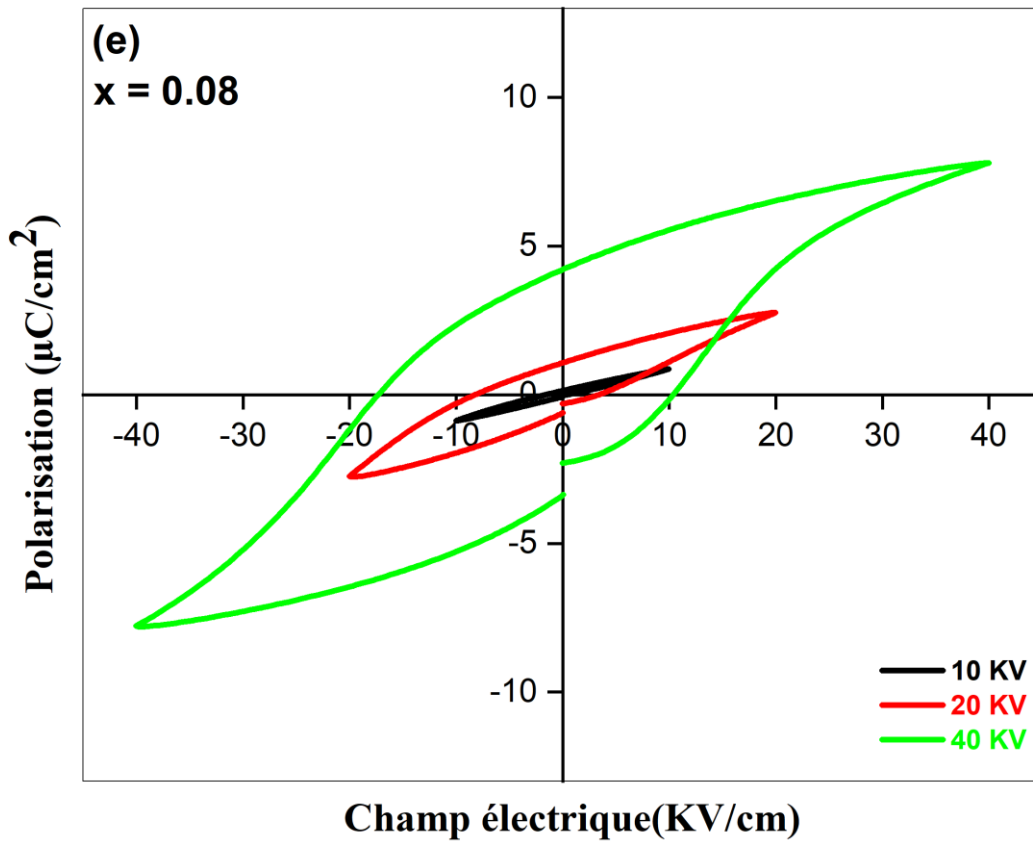
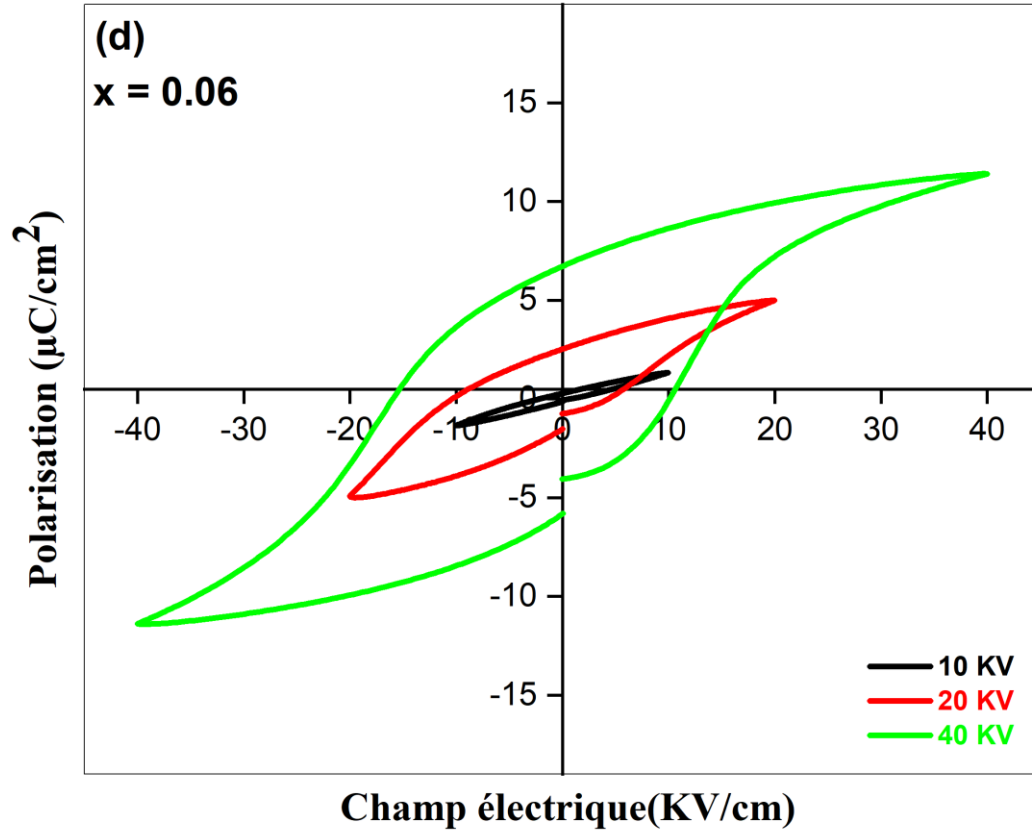


Figure IV.9 (a-e) : Comparaison entre les cycles d'hystérésis pour les céramiques PSZT-PSMI-PSZS avec différentes concentrations en Sm.

D'après la figure, il est observé que les boucles d'hystérésis des céramiques PSZT-PSMI-PSZS présentent une forme satisfaisante ainsi qu'une saturation adéquate, indiquant toutes des caractéristiques ferroélectriques [11].

On remarque également que la surface de la boucle d'hystérésis s'élargit avec l'augmentation du champ électrique appliqué. La polarisation des dipôles dans les céramiques est considérablement améliorée lorsque le champ électrique est suffisamment élevé pour orienter les grains, contrairement à la faible polarisation observée avec un champ électrique faible. Cela met en évidence l'implication des grains dans le processus de polarisation. En conséquence, l'augmentation de la polarisation des dipôles entraîne une augmentation de la polarisation rémanente ( $P_r$ ) du matériau, ce qui se traduit par un élargissement du cycle d'hystérésis.

Pour évaluer l'effet du samarium sur les propriétés ferroélectriques des céramiques PZT-PMI-PZS, la comparaison des cycles d'hystérésis des céramiques étudiées à température ambiante, sous un champ électrique maximal de 40 kV/cm, est présentée dans la Figure IV.10. Les caractéristiques ferroélectriques telles que la polarisation rémanente ( $P_r$ ), la polarisation à saturation ( $P_s$ ) et le champ électrique coercitif ( $E_c$ ) sont répertoriées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Polarisation rémanente ( $P_r$ ), polarisation à saturation ( $P_s$ ) et champ électrique coercitif ( $E_c$ ) des céramiques PSZT-PSMI-PSZS à 40KV.

Compositions	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$P_s$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$E_c$ (KV/cm)
$x = 0.00$	14.68	22.11	13.33
$x = 0.02$	17.71	22.75	10.16
$x = 0.04$	9.90	15.06	10.57
$x = 0.06$	6.74	11.16	10.36
$x = 0.08$	4.23	7.64	10.54

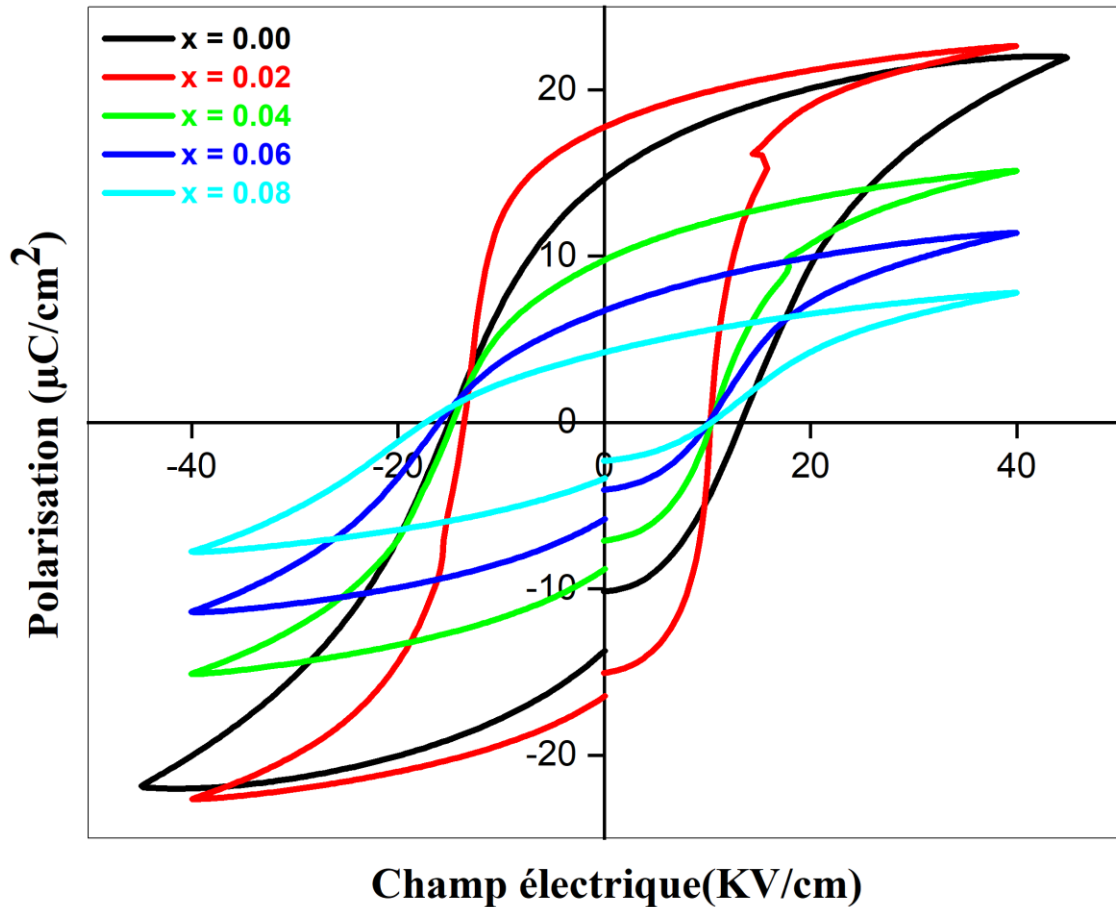


Figure IV.10 : Cycles d'hystérésis des céramiques PSZT-PSMI-PSZS à 40 kV/cm.

Les observations montrent une nette diminution de la polarisation maximale ( $P_s$ ), de la polarisation résiduelle ( $P_r$ ) des céramiques avec l'augmentation de la concentration de dopage en samarium, comme le montre la figure. La polarisation maximale et la polarisation résiduelle atteignent leur maximum avec un faible champ coercitif lorsque la concentration de dopage est de 2 %, ce qui est en accord avec les résultats piézoélectriques obtenus (Tableau IV.2).

Ce phénomène peut être expliqué par l'influence significative de la taille des grains sur la structure, la nucléation et la mobilité des domaines ferroélectriques, jouant ainsi un rôle crucial dans la détermination des propriétés ferroélectriques du matériau. D'étude antérieure a été montré que la largeur du domaine d'équilibre dépend de la taille des grains et diminue pour des tailles de grains inférieures à 10  $\mu\text{m}$ , restant constante pour des tailles de grains supérieures à 10  $\mu\text{m}$  [17]. Dans notre étude, la valeur minimale de  $P_r$  est observée à la concentration  $x \geq 0.06$ , correspondant à une taille de grains minimale.

De plus, l'apparition de la phase pyrochlore peut contribuer à la détérioration de l'arrangement cristallin et de la distribution des particules, entraînant ainsi une dégradation des performances électriques des céramiques.

Les valeurs de polarisation obtenues pour notre composition dans cette étude surpassent celles des autres céramiques piézoélectriques dopées au samarium dans les études précédentes.

Le tableau IV.4 compare les propriétés électriques de quelques systèmes de matériaux piézoélectriques à base de PZT dopées au Sm avec notre système (0.02 Sm-PZT-PMI-PZS). En comparaison, notre composition présente d'excellentes propriétés globales, tirant parti de ses caractéristiques uniques, ce qui lui confère un potentiel important pour les applications de dispositifs à haute puissance.

Tableau IV.4 : Comparaison des propriétés électriques de quelques céramiques PZT dopées au Sm avec notre système (0.02 Sm-PZT-PMI-PZS).

Céramiques	$\epsilon_r \text{ max}$	$T_c$ (°C)	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$P_s$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$E_c$ (KV/cm)	$d_{33}$ (pC/N)
PSZT [12]	5594	284	7.58	—	5.51	151
Sm-PZT [18]	210.48	353	4.64	8.295	21.77	—
0.02Sm-PZT-PMI- PZS Ce travail	8574	289	17.71	22.751	10.16	310

### IV.3.2. Cycles de déformation bipolaire (S-E) et les constantes $d^*_{33}$

Dans cette partie examiner l'impact du dopage en samarium sur les cycles de déformation bipolaire et les constantes piézoélectriques  $d^*_{33}$  des céramiques PZT-PMI-PZS.

La figure IV.11 présente les courbes de déformation bipolaire en fonction du champ électrique (S-E) des céramiques avec différentes concentrations en Sm, mesurées à 40 kV/cm et 10 Hz.

Le maximum de la déformation unipolaire,  $S_{\max}$ , et les constantes piézoélectriques  $d^*_{33}$  calculées pour grand signal sont résumés dans le tableau IV.5, ainsi que dans la figure IV.12.

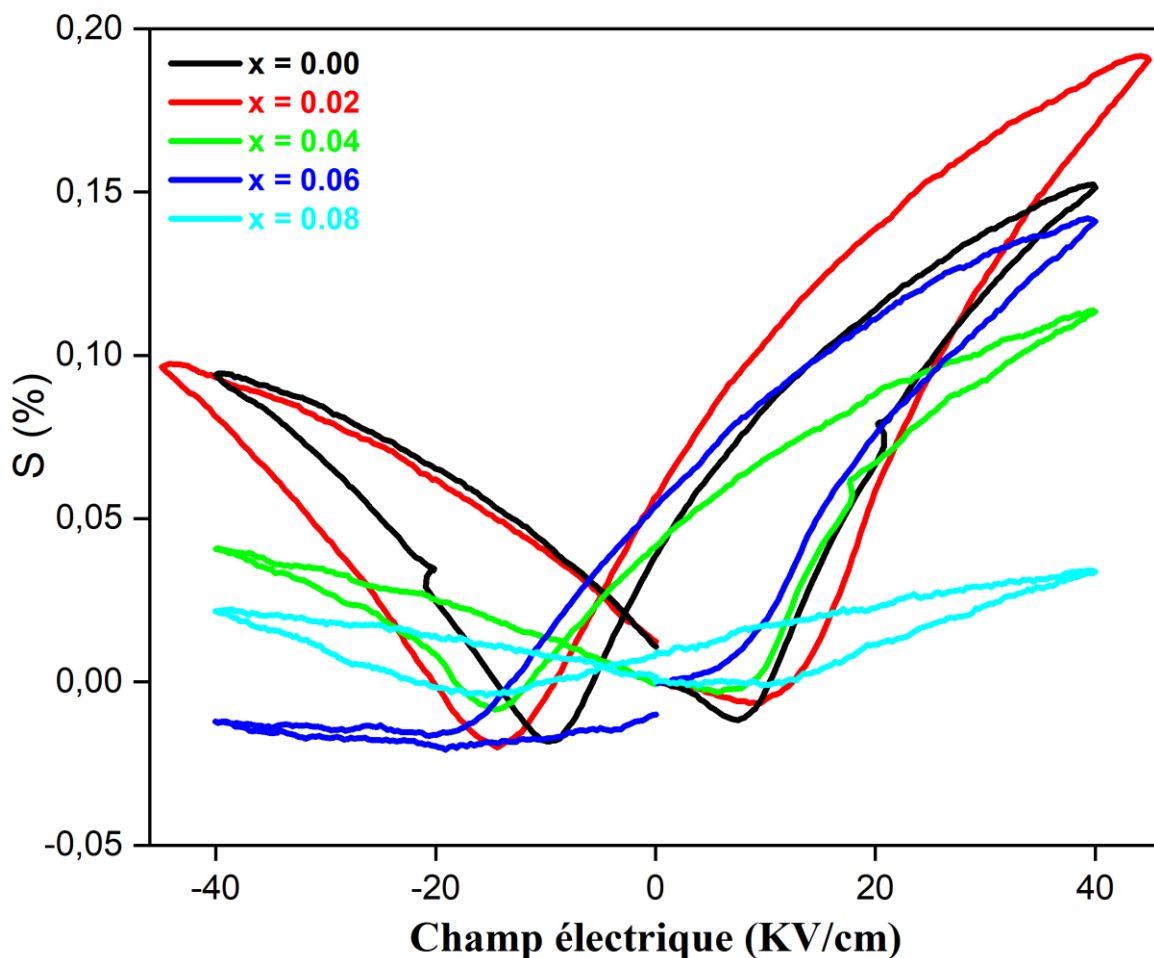


Figure IV.11 : Cycles de déformation bipolaire (S-E) des céramiques PSZT-PSMI-PSZS à 40 kV/cm.

Tableau IV.3 :  $S_{\max}$ , et les constantes piézoélectriques  $d^*_{33}$  des céramiques PSZT-PSMI-PSZS à 40KV.

Compositions	$S_{\max}$ (%)	$d^*_{33}$ (pm/V)
$x = 0.00$	0.15	377.78
$x = 0.02$	0.17	427.57
$x = 0.04$	0.14	352.51
$x = 0.06$	0.11	282.641
$x = 0.08$	0.03	82.56

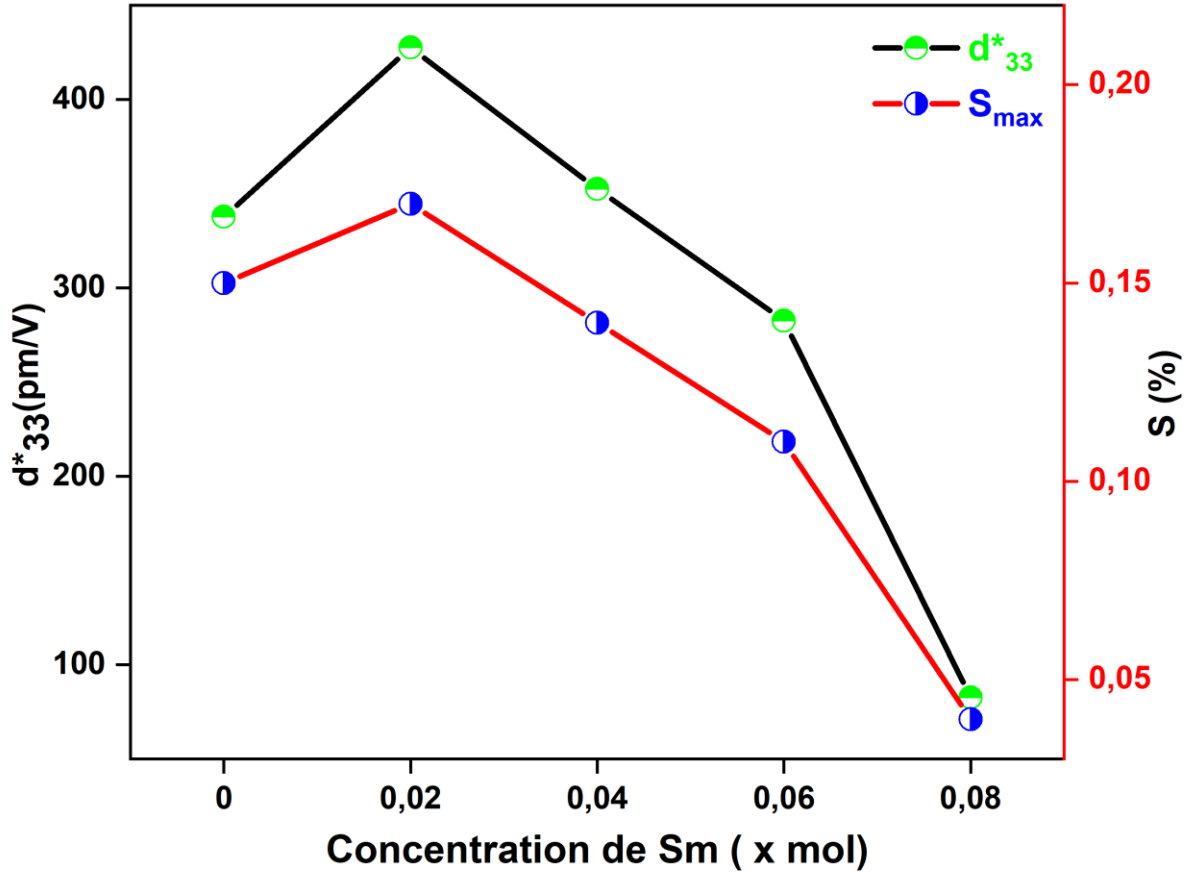


Figure IV.12 : Les variations de  $S_{max}$  et des constantes piézoélectriques  $d^*_{33}$  en fonction de la concentration en Sm.

Les courbes S-E présentent une forme acceptable pour toutes les compositions selon les données fournies. Les valeurs maximales de  $S_{max}$  et de  $d^*_{33}$  sont observées à des concentrations de samarium inférieures à 0,02, atteignant un maximum de 0,17% et 427,57 pm/V, respectivement à  $x = 0,02$ . Par la suite, ces valeurs diminuent avec l'augmentation de la concentration de samarium.

Ces résultats sont cohérents avec les observations dans les résultats piézoélectriques et ferroélectriques. Ils indiquent que la céramique avec une concentration de 2% possède d'excellentes propriétés électriques. Ceci est attribué aux bonnes caractéristiques morphologiques, à une densité élevée et à une taille de grain élevée, ainsi qu'à la coexistence des phases rhomboédrique et tétragonale près de la région de la frontière de phase morphotropie (FPM) à cette concentration ( $x = 0,02$ ).

## Conclusion

Dans ce chapitre, notre objectif est d'examiner de manière approfondie l'effet du dopage au  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  sur les propriétés diélectriques, piézoélectriques et ferroélectriques des céramiques PZT-PMI-PZS.

Nos recherches ont produit des résultats significatifs et cohérents, notamment dans la plage de concentrations de Sm de  $x \leq 0,02$ , où des caractéristiques électriques et microstructurales prometteuses ont été observées. Les valeurs de la constante diélectrique étaient élevées et étroitement alignées, atteignant respectivement 8 578 et 8 574 pour  $x = 0,00$  et  $x = 0,02$ . De plus, la température de Curie était la plus élevée ( $T_c = 303 \text{ °C}$ ) et la perte diélectrique la plus faible ( $\text{Tan } \delta \text{ à } T_c = 0,34$ ) à  $x = 0,00$ . Les études de conductivité ont révélé un coefficient de température de résistance (NTCR) négatif pour tous les échantillons.

Des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques optimales ont été observées à  $x = 0,02$ , avec notamment un coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  élevé ( $d_{33} = 310 \text{ pC/N}$ ) et de meilleurs coefficients électromécaniques ( $k_p = 60\%$ ,  $k_{31} = 35\%$ ) ainsi qu'une propriété ferroélectrique élevée ( $P_r = 17.71 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ ,  $P_s = 22.75 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ ,  $E_c = 10.16 \text{ KV/cm}$ ,  $d^*_{33} = 427.57 \text{ pm/V}$ ,  $S_{\text{max}} = 0.17\%$ ). Ces résultats mettent en évidence les excellentes propriétés électriques de la céramique avec une concentration de 2% de dopage.



### Références bibliographiques

- [1] B. Gao, Z. Yao, D. Lai, Q. Guo, W. Pan, H. Hao, M. Cao, H. Liu, Unexpectedly high piezoelectric response in Sm-doped PZT ceramics beyond the morphotropic phase boundary region, *J Alloys Compd.* 836 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155474>.
- [2] X. Li, J. Ma, K. Chen, C. Li, X. Zhang, L. An, Design and investigate the electrical properties of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  high-entropy ferroelectric ceramics, *Ceram Int.* 48 (2022) 12848–12855. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.156>.
- [3] R. Ranjan, R. Kumar, B. Behera, R.N.P. Choudhary, Effect of Sm on structural, dielectric and conductivity properties of PZT ceramics, *Mater Chem Phys.* 115 (2009) 473–477. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.01.017>.
- [4] T.A. Babu, K. V. Ramesh, T. Badapanda, S. Ramesh, K.C.B. Naidu, D.L. Sastry, Structural and electrical studies of excessively  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  substituted soft PZT nanoceramics, *Ceram Int.* 47 (2021) 31294–31301. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.002>.
- [5] H. Chen, J. Xing, J. Xi, T. Pu, H. Liu, J. Zhu, Origin of high piezoelectricity in low-temperature sintering PZT-based relaxor ferroelectric ceramics, *J Alloys Compd.* 860 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157930>.
- [6] J. Du, L. Qiu, X. Xiao, X. Zhai, L. Wang, K. Zhu, High piezoelectricity in PFN–PNN–PZT quaternary ceramics achieved via composition optimization near morphotropic phase boundary, *Ceram Int.* 48 (2022) 30891–30899. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.043>.
- [7] Z. Sun, L. Li, H. Zheng, L. Luo, Dielectric properties and diffuse phase transition behavior of CuO-doped lead-free  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ceramics, *Ceram Int.* 42 (2016) 12246–12252. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.170>.
- [8] D.A. Quang, L.D. Vuong, Enhanced piezoelectric properties of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  co-doped  $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})_{0.8}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.125}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.075}]\text{O}_3$  ceramics for ultrasound transducer applications, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices.* 7 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2022.100436>.
- [9] K. Fares, B. Sabrina, H. Louanes, G. Abderrezak, A. Michel, B. Ahmed, Structural, dielectric and piezoelectric characterization of BFN-modified PZT-based (MPB) ceramics, *Phase Transitions.* (2023). <https://doi.org/10.1080/01411594.2023.2175676>.

- [10] H. Zhang, J. Shen, J. Tian, J. Zhou, W. Chen, Elastic, dielectric and piezoelectric properties of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  doped PMnS-PZN-PZT ceramics, *Ferroelectrics* 491 (2016) 15–26. <https://doi.org/10.1080/00150193.2015.1069922>.
- [11] X. Li, J. Ma, K. Chen, C. Li, X. Zhang, L. An, Design and investigate the electrical properties of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  high-entropy ferroelectric ceramics, *Ceram Int* 48 (2022) 12848–12855. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.156>.
- [12] S.R. Shannigrahi, F.E.H. Tay, K. Yao, R.N.P. Choudhary, Effect of rare earth (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er and Yb) ion substitutions on the microstructural and electrical properties of sol-gel grown PZT ceramics, *J Eur Ceram Soc* 24 (2004) 163–170. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00316-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00316-9).
- [13] J. Du, L. Qiu, X. Xiao, X. Zhai, L. Wang, K. Zhu, High piezoelectricity in PFN–PNN–PZT quaternary ceramics achieved via composition optimization near morphotropic phase boundary, *Ceram Int* 48 (2022) 30891–30899. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.043>.
- [14] H. Chen, T. Pu, S. Fan, H. Liu, J. Zhu, Q. Chen, Enhanced electrical properties in low-temperature sintering PNN – PMW –PZT ceramics by  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  doping, *Mater Res Bull* 146 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111576>.
- [15] T. N. I. T. A. Rashid, Z. A. Ahmad, H. Mohamad, Influence of sintering parameters on structural, dielectric and piezoelectric properties of Ca, La and Sr-doped PZT (PCLSZT) electroceramics, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 32 (2021) 18095-18107. <https://doi.10.1007/s10854-021-06354-y>.
- [16] A. Ksouri, A. Meklid, Z. Necira, S.E. Hachani, S. Bouzidi, A. Khiouani, H. Khemakhem, Impact of  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  doping on PZT-PMI-PZS ternary ceramics: Phase structure, microstructure, and dielectric characteristics, *Ceram Int*. 49 (2023) 39223- 39231. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.266>.
- [17] G. Arlt, D. Hennings, G. De With, Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics, *J Appl Phys* 58 (1985) 1619–1625. <https://doi.org/10.1063/1.336051>.
- [18] R. Samad, M. ud D. Rather, K. Asokan, B. Want, Structural, dielectric and ferroelectric properties of rare earth substituted lead zirconate titanate, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 29 (2018) 4226–4237. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8368-2>.

# Conclusion générale et perspectives

Dans le cadre de cette thèse, nous sommes concentrés sur la synthèse et la caractérisation d'un nouveau matériau céramique de type PZT de la solution solide  $Pb_{1-x}Sm_x[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.9}(Mo_{1/3}In_{2/3})_{0.05}(Zn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}]O_3$ . Nous avons introduit du  $Sm_2O_3$  sur le site A avec des valeurs de x variant de 0,00 à 0,08. L'objectif principal était d'obtenir des matériaux présentant des propriétés optimales.

Cette étude se divise en deux parties principales : la première partie traite de la synthèse des céramiques PSZT-PSMI-PSZS en utilisant la méthode de réaction à l'état solide. La deuxième partie se concentre sur l'étude de l'impact du dopage avec le samarium aux sites A sur les caractéristiques structurales et morphologiques, ainsi que sur les propriétés diélectriques, piézoélectriques et ferroélectriques, à température ambiante.

Nous pouvons conclure les principaux résultats obtenus :

Du point de vue structural et morphologique :

L'analyse des résultats a révélé que les compositions exhibaient une structure de type pérovskite ainsi qu'une phase secondaire (la phase pyrochlore), dont l'intensité augmentait avec la teneur croissante en Sm.

Les analyses de diffraction des rayons X (DRX), de l'affinement de Rietveld et l'analyse Raman, ont montré une diminution du ratio de phase rhomboédrique (R) et une augmentation du ratio de phase tétragonale (T) avec une concentration accrue de Sm. De plus, la détermination de la frontière morphotropie de phase (FMP) où les deux phases tétragonale et rhomboédrique coexistent pour une concentration de Sm égale à 0,02.

L'analyse microscopique par MEB a révélé des variations dans la microstructure, mettant en évidence une densité maximale et une taille de grain optimale pour une légère augmentation de la teneur en Sm ( $x \leq 0,02$ ). Les valeurs de densité étaient élevées et étroitement alignées, atteignant respectivement  $7,77 \text{ g/cm}^3$  et  $7,74 \text{ g/cm}^3$  pour  $x = 0,00$  et  $x = 0,02$ , avec une taille moyenne de grains optimale mesurée à  $4,561 \text{ }\mu\text{m}$  pour  $x = 0,02$  (x mol de Sm).

## Conclusion générale et perspectives

Du point de vue physique :

Les valeurs de la constante diélectrique étaient élevées et étroitement alignées, atteignant respectivement 8 578 et 8 574 pour  $x = 0,00$  et  $x = 0,02$ . De plus, la température de Curie était la plus élevée ( $T_c = 303$  °C) et la perte diélectrique la plus faible ( $\text{Tan } \delta$  à  $T_c = 0,34$ ) à  $x = 0,00$ .

Les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques optimales ont été observées à  $x = 0,02$ , avec notamment un coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  élevé ( $d_{33} = 310$  pC/N) et de meilleurs coefficients électromécaniques ( $k_p = 60$  %,  $k_{31} = 35$  %), ainsi qu'une propriété ferroélectrique élevée ( $P_r = 17,71$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $P_s = 22,75$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_c = 10,16$  kV/cm,  $d^*_{33} = 427,57$  pm/V,  $S_{\text{max}} = 0,17$  %).

Les résultats des mesures des différentes propriétés physiques à la température ambiante pour la composition  $\text{Pb}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}[(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})_{0,9}(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{0,05}(\text{Zn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0,05}]\text{O}_3$  (près de la frontière morphotropie de phase) sont résumés dans le tableau ci-dessous :

$\epsilon_r$ (à $T_c$ )	8574
$T_c$ (° C)	289
$\text{Tan } \delta$ (at $T_c$ )	0.36
$d_{33}$ (pC/N)	310
$k_p$ (%)	60
$k_{31}$ (%)	35
$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	17.71
$P_s$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	22.75
$E_c$ (KV/cm)	10.16
$S_{\text{max}}$ (%)	0.17
$d^*_{33}$ (pm/V)	427.57

Donc après ces résultats, nous avons réussi à améliorer les propriétés physiques du système ternaire PZT en remplaçant 2 % des éléments en site A par du  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Ces améliorations sont significatives par rapport aux résultats obtenus dans d'autres études portant sur le système Sm-PZT.

## Conclusion générale et perspectives

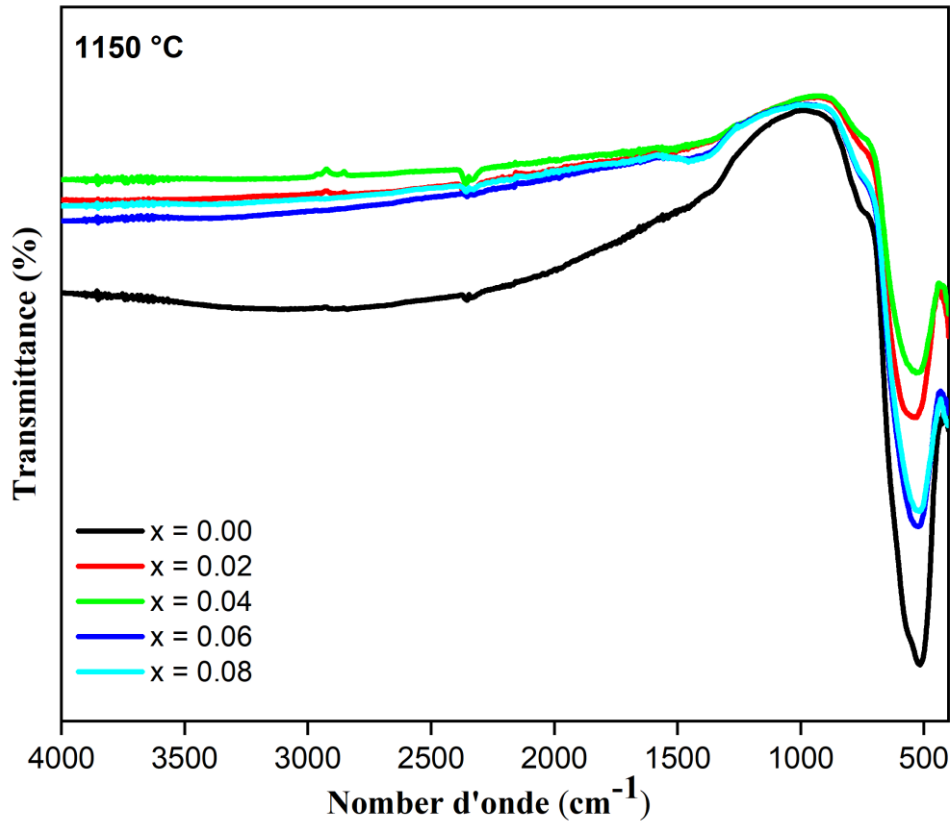
Cette étude apporte une contribution significative en clarifiant les effets de l'introduction du dopage au  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  sur les propriétés électriques des céramiques PZT. Elle souligne le potentiel de notre compréhension pour améliorer la conception et l'optimisation des céramiques PZT pour des applications futures. Une piste d'amélioration du PZT pourrait consister à formuler des céramiques PZT avec une faible concentration de dopage au samarium pour obtenir des céramiques aux excellentes propriétés électriques.

En conclusion, les résultats obtenus démontrent que nous avons réussi à atteindre notre objectif en développant des matériaux céramiques PZT dopés au Sm. Cependant, il est clair que le travail réalisé nécessite des compléments et des approfondissements pour améliorer les propriétés des nouveaux matériaux sans plomb à base de Ba (BZT). Dans cette perspective, plusieurs axes de recherche sont proposés :

Premièrement, il est envisagé d'affiner davantage la composition en optimisant le taux de concentration de Sm dans la structure pérovskite. De plus, il est suggéré d'explorer la substitution de Pb au site A de la pérovskite PZT par le Ba (BZT) afin d'obtenir un matériau offrant le meilleur compromis entre la température de Curie et les propriétés électriques, tout en préservant l'environnement.

Deuxièmement, il est essentiel d'approfondir la caractérisation ferroélectrique sur une large plage de température, notamment dans le domaine où la polarisation devient non nulle pour la composition 0.02 Sm-PZT-PMI-PZS. Ce faisant, une meilleure compréhension des comportements ferroélectriques à différentes températures pourra être obtenue, ce qui contribuera à la valorisation et à l'optimisation des propriétés des matériaux développés.

## Annexe



Les spectres infrarouges des céramiques PSZT-PSMI-PSZS frittée à 1150 °C, avec diverses concentrations de Sm.

Les valeurs de la fréquence de résonance  $f_r$  et la fréquence d'antirésonance  $f_a$  pour les différentes compositions

Compositions	$F_r$ (KHz)	$F_a$ (KHz)
x = 0.00	184.626	192.907
x = 0.02	185.021	200.075
x = 0.04	197.825	203.998
x = 0.06	195.117	199.060
x = 0.08	215.866	219.072