

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra  
Faculté des Sciences Exactes et  
Sciences de la Nature et la Vie  
Département des Sciences de la Matière



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة  
قسم علوم المادة

## Thèse de Doctorat LMD

Option : Chimie moléculaire

Filière : Chimie

Présentée par : Mme SAOULI Fatma

*Intitulée*

**Synthèse et caractérisations d'un nouveau matériau  
de type  $MZrTiO_3$  ;  
 $Pb_{(0,95-x)} La_{0.03} Sm_{0.02} Bi_x (Zr_{0.3}, Ti_{0.7})_y O_3$ .**

**Le jury :**

**Mr. OMARI Mahmoud**

**Prof, Univ. Biskra**

**Président**

**M<sup>me</sup> ABBA Malika**

**M.C.A, Univ. Biskra**

**Examinatrice**

**M<sup>me</sup> BENBELLAT Noura**

**M.C.A, Univ. Batna1**

**Examinatrice**

**M<sup>me</sup> SRITI. F. Zohra**

**M.C.A, Univ. Biskra**

**Directrice de thèse**

2022/2023

# Remerciements

*Je tiens à remercier en premier lieu Dieu tout-puissant qui m'a donné la force et le courage de continuer, m'avoir aidé et éclairé le chemin pour la réalisation de ce travail.*

*J'exprime vivement toute gratitude à mon encadreur, docteur **SRITI Fatima Zohra**, Maitre de conférences à l'université de Biskra pour ses merveilleux conseils et son aide pendant la réalisation de ce travail. Ce fut un honneur de travailler avec vous.*

*J'adresse mes sincères remerciements à M. **OMARI Mahmoud**, professeur à l'université de Biskra pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je lui exprime ici mon profond respect.*

*Je tiens également à remercier Mme **BENBELLAT Noura**, Maitre de conférences à l'université de Batna pour m'avoir fait honneur d'accepter et d'évaluer le présent travail.*

*Je souhaite davantage remercier chaleureusement Mme **ABBA Malika**, maître de conférences à l'Université de Biskra pour avoir accepté de participer à ce jury. Mais ainsi pour toutes les innombrables discussions fructueuses qui m'ont toujours aidé à progresser dans mon travail et de son aide irremplaçable.*

*Je ne peux manquer de remercier Mme **MENASERA Hayat** et Mme **NECIRA Zelikha** maîtresses assistantes à l'université de Biskra, pour leurs critiques et leurs participations au bon déroulement de ce travail et surtout leurs partages de connaissances scientifiques.*

*Je remercie Mme Saida SEGHIROU, Mme Hayat BENMACHICHE, et M. Brahim GUESMI responsables de laboratoire de physique, et de chimie à l'université de Biskra, pour leur aide, matériels et moyens qu'ils ont mis à ma disposition. Ainsi, leur disponibilité et leur encouragement.*

*Mes remerciements vont également à l'ensemble des enseignants du département des Sciences de la matière/Chimie pour la formation qu'ils m'ont donné pendant mon cycle d'étude. je citerai : M. DJANI Fayçal, Mme Karima BOUNAB, Mme Nora ABDESSALEM, M. MEKLID Abdelhak.*

*Ce travail est par ailleurs le fruit d'une collaboration avec des groupes de recherche du laboratoire des Matériaux Ferroélectriques (LMF) du côté Tunisien. Je tiens à remercier le Professeur M. Hamadi KHEMAKHEM, Directeur du laboratoire LMF de l'Université de Sfax/Tunisie, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour effectuer les mesures diélectriques.*

*Un grand merci à l'ensemble des membres du Laboratoire ; chimie de l'Université des Biskra pour leur aide et disponibilité.*

*Je n'oublierai jamais, ma mère qui m'a incité à aller jusqu'au bout. Je tiens à la remercier du fond du cœur. À elle et à ce remerciement, vient s'ajouter mes sœurs, mon frère et mon mari qui m'ont soutenue durant toutes ces années de thèse. Enfin, je remercie mes enfants, ma source d'énergie.*

*Merci  
SAOULI Fatma*

# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes défunts grands-parents : fondateurs de mon éducation. Que Dieu garde la foi de leurs âmes.*

*Ma Mère, Le grand cœur qui m'a toujours soutenu et n'a pas cessé de lutter pour mon bien-être et ma réussite, que Dieu la bénisse.*

*Mes enfants, que Dieu les protège.*

*Mes Sœurs et mon très cher frère, qui sont toujours prêts de me donner la force, le zèle et la joie.*

*Mon mari, que Dieu le garde.*

*Mes oncles, mes tantes, cousins et cousines.*

*Mes amis et mes copines.*

*Tous ceux qui me connaissent.*

*Je leur dis tous « Merci ».*

*F.SAOULI*

# الملخص

PZT هي المواد المستخدمة على نطاق واسع في تطبيقات مختلفة ، ولكن نادرا ما تستخدم في تركيبات كيميائية بسيطة. غالبًا ما يتم تعديلها عن طريق إدخال عناصر الاستبدال (الإضافات) في المواقع A أو المواقع B لهيكل البيروفسكيت  $ABO_3$  الخاص بهم. يتمثل دور الإضافات عمومًا في تحسين خصائص هذه المواد بهدف تكيفها مع تطبيقات محددة للغاية.

في الدراسة الحالية، اخترنا تركيب PLSZT (النقية والغير نقية) الموجودة في المنطقة MPB ( $Zr: Ti = 30:70$ ) ودراسة تأثير الإضافة التي اخترناها Bi كعنصر مضاف في الموقع "A" للصيغة الكيميائية  $Pb_{0.95-x} La_{0.03} Sm_{0.02} Bi_x (Zr_{0.3} Ti_{0.7}) yO_3$  مع  $x = 0, 2, 4, 8, 10\%$ ، المختصرة بالرمز PLSBZT.

في هذا العمل، تم تحضير عينات متعددة الكريستال من  $Pb_{0.95-x} La_{0.03} Sm_{0.02} Bi_x (Zr_{0.3} Ti_{0.7}) yO_3$  حيث  $x = 0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.1$  بواسطة تقنية تصنيع المواد الصلبة في درجة حرارة عالية. تم استخدام تقنيات المسح المجهر الإلكتروني (SEM) وانعكاس الأشعة السينية (DRX) لفحص تبلور السيراميك، وقد شاهدنا نتائج الدراسة الهيكلية والمورفولوجية للمواد المختلفة الجديدة المستندة إلى PZT، المضاف عليها  $Bi^{3+}$  في الموقع A من البيروفسكيت مع نسبة  $Zr / Ti : (30/70)$  التي تم تحضيرها ، باستخدام طريقة الجمع الهندسي (الأشعة السينية) وأيضًا SEM. تظهر نتائج DRX أن البنية البلورية للعينات هي رباعي الاضلاع tetragonale

أجريت قياسات الخصائص العازلة بعد تعدين وجهين لعينات السيراميك (عند درجة الحرارة المثلى) مع عينة الفضة. تم تنفيذ دراسة تغير هذه الخصائص كدالة عند درجة الحرارة بين 100 كالفن و 900 كالفن على ترددات مختلفة 1 كيلو هرتز ، 1000 كيلو هرتز. كشفت هذه الدراسة أن:

- تُظهر جميع خزف PLSBZT سلوكًا طبيعيًا للمواد العازلة ، وان القيمة الاعظمية لـ  $\epsilon_r$  الاكبر كانت عند العينة النقية. ( $\epsilon_r \max = 9984.3502 / T_c = 720K$ ) اما بالنسبة للعينات المستبدلة فالقيمة الاعظمية لـ  $\epsilon_r$  كانت عند العينة  $x=0.08$  ( $\epsilon_r \max = 7332,11265 / T_c = 798K$ )
- و بالتالي يمكن القول أن الإضافات باستخدام البيسموث Bi في PLSZT يقلل الخواص العازلة ، و لكن بمجرد ان يتم استبدال النظام تتحسن هذه الخواص مع زيادة الاضافة بـ Bi

الكلمات الرئيسية: PZT- البيروفسكيت - PLSBZT - Bi - نظام رباعي الاضلاع - إضافات - SEM - DRX -  $T_c$  -  $\epsilon_r$ ، الخواص العازلة.

# Résumé

---

Les PZT sont des matériaux largement utilisés dans diverses applications, mais rarement dans une formulation chimique simple. Ils sont souvent modifiés par l'introduction d'éléments de substitution (dopants) dans les sites-A ou les sites-B, de leur structure pérovskite  $ABO_3$ . Le rôle des dopants est généralement l'amélioration des propriétés de ces matériaux en vue de leur adaptation à des applications bien spécifiques.

Dans la présente étude, nous avons choisi une composition de PZT (non dopé et dopé) située dans la zone morphotropique ( $Zr : Ti = 30:70$ ) et pour étudier l'effet de dopage, nous avons choisi pour la même composition le Bi comme élément additif au site "A" de  $Pb_{0.95-x}La_{0.03}Sm_{0.02}Bi_x(Zr_{0.3}Ti_{0.7})_yO_3$  avec  $x\% = 0, 2, 4, 6, 8, 10\%$ , abrégé PLSBZT.

Dans ce travail, les échantillons polycristallins de  $Pb_{0.95-x}La_{0.03}Sm_{0.02}Bi_x(Zr_{0.3}Ti_{0.7})_yO_3$  ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.1$ ) ont été préparés par une technique de réaction à l'état solide à haute température. Les techniques SEM et DRX ont été utilisées pour examiner la cristallisation de la céramique. Nous avons vu les résultats d'étude structurale et morphologique des différents nouveaux matériaux à base de PZT. Ces échantillons, dopés au site A de la pérovskite par  $Bi^{3+}$  avec le rapport  $Zr/Ti$  (30/70), ont été synthétisés, en utilisant la méthode d'addition géométrique par DRX et aussi le MEB. Les résultats de DRX montrent que la structure de phase des échantillons est tétragonale.

Les mesures des propriétés diélectriques ont été effectuées après métallisation des deux faces des échantillons céramiques (à la température optimale) par la pâte d'argent. L'évolution en fonction de la température a été effectuée entre 100 K et 900 K à différentes fréquences (1 kHz, 1000 kHz). Cette étude a révélé que :

- Toutes les céramiques PLSBZT présentent un comportement normal des matériaux diélectriques, la valeur de  $\epsilon_r$  max est jugée la plus élevée pour la composition non dopée ( $\epsilon_r$  max = 9984.3502 à  $T_c = 720K$ ). Pour les compositions dopées,  $\epsilon$  max est attribuée à  $x=0.08$  ( $\epsilon_r$  max = 7332,11265 à  $T_c=798K$ ).
- On peut donc dire que le dopage avec le Bi sur le PLSZT abaisse les propriétés diélectriques et électriques, mais une fois le système est dopé, ces paramètres s'améliorent légèrement avec l'augmentation de la teneur de Bi.

MOTS-CLÉS : PZT – Pérovskite – PLSBZT- Tétragonal - Bi - dopants – DRX – SEM - Propriétés diélectriques

# Abstract

---

PZTs are widely used materials in various applications, but rarely in a simple chemical formulation. They are often modified by the introduction of substitution elements (dopants) in the A-sites or the B-sites of their perovskite  $ABO_3$  structure. The role of dopants is generally to improve the properties of these materials with a view to adapting them to very specific applications.

In the present study we chose a composition of PZT (undoped and doped) located in the morphotropic zone (Zr: Ti = 30:70) and to study the doping effect we chose for the same composition Bi as element additive at site "A" of  $Pb_{0.95-x}La_{0.03}Sm_{0.02}Bi_x(Zr_{0.3}Ti_{0.7})_yO_3$  with  $x\% = 0, 2, 4, 6, 8, 10\%$ , abbreviated PLSBZT.

In this work, polycrystalline samples of  $Pb_{(0.95-x)}0.03Sm_{0.02}Bi_x(Zr_{0.3}, Ti_{0.7})O_3$  ( $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1$ ) were prepared by a reaction technique in the solid state at high temperature. SEM and X-ray diffraction techniques were used to examine the crystallization of the ceramic. We have seen the structural and morphological study results of the different new PZT-based materials, doped at site A of perovskite by  $Bi^{3+}$  with the ratio Zr / Ti (30/70) which were synthesized, using the geometric addition method XRD and also the SEM. The XRD results show that the phase structure of the samples is tetragonal.

The measurements of the dielectric properties were carried out after metallization of the two faces of the single-phase ceramic samples (at the optimum temperature) with the silver paste. The evolution as a function of the temperature was carried out between 100 K and 900 K at different frequencies (1 kHz, 1000 kHz). This study revealed that:

- All PLSBZT ceramics exhibit a normal behavior of dielectric materials, the value of  $\epsilon_r$  max is considered the highest for  $x = 0$  ( $\epsilon_r$  max = 9984.3502 at  $T_c = 720K$ ). For doped compositions,  $\epsilon_r$  max is assigned to  $x=0.08$  ( $\epsilon_r$  max = 7332, 11265 at  $T_c=798K$ ).
- It can therefore be said that doping with Bi on PLSZT lowers the dielectric and electrical properties. But once the system is doped, these parameters improve with the increasing Bi content.

**KEYWORDS:** PZT – Perovskite – PLSBZT – Tetragonal – Bi – Dopants – XRD – SEM – Dielectric properties.

# Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

## INTRODUCTION GENERALE

Références Bibliographiques..... 5

## CHAPITRE I

### GENERALITES SUR LES CERAMIQUES

1.1	Introduction .....	7
1.2	Généralités sur les céramiques .....	7
1.2.1	Propriétés des céramiques .....	8
1.2.2	Les paramètres diélectriques .....	11
1.2.3	Les matériaux piézoélectriques .....	18
1.3	La polarisation électrique .....	21
1.4	Dispositif piézoélectrique .....	22
1.5	La pyroélectricité .....	22
1.6	La ferroélectricité .....	22
1.6.1	Polarisation des matériaux ferroélectriques .....	23
1.6.2	Cycle d'hystérésis .....	24
1.6.3	Vieillessement .....	25
1.6.4	Transition de phase .....	26
1.6.5	Application des matériaux ferroélectriques .....	29
1.7	Les céramiques zircono-titanates de plomb.....	30
1.7.1	Structure pérovskite $ABO_3$ .....	30
1.7.2	Critères de stabilité de la structure pérovskite .....	31
1.7.3	Diagramme de phase du système binaire ( $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ ).....	33
1.8	Les PZT pure et les PZT dopés .....	35
	Références bibliographiques .....	36

## CHAPITRE II

### PROCEDE DE SYNTHESE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION



2.1	Introduction .....	41
2.2	Le procédé voie solide .....	42
2.2.1	Matériaux élaborés .....	42
2.2.2	Matières premières .....	43
2.3	Procédé d'élaboration .....	44
2.3.1	Préparation de la céramique .....	44
2.3.2	Frittage .....	46
2.4	Caractérisation des céramiques élaborées et appareillage .....	49
2.4.1	La densité et la porosité des céramiques .....	49
2.4.2	Analyse de la structure des phases par diffraction des rayons X .....	51
2.4.3	Analyse par MEB .....	53
2.4.4	Mesure de la densité .....	55
2.4.5	Techniques de Caractérisation électrique .....	55
	Références bibliographiques .....	60

## **CHAPITRE III**

### **CARACTERISATION STRUCTURALE DE PLSBZT**

3.1	Introduction .....	64
3.2	Synthèse et élaboration des céramiques PLSBZT .....	65
3.2.1	Choix des dopants .....	65
3.2.2	Conditions de stabilité de la structure pérovskite de PLSBZT .....	66
3.3	Caractérisation des poudres PLSBZT calcinées .....	67
3.3.1	Analyse des phases par DRX .....	67
3.3.2	Analyse des compositions à T de formation par DRX .....	68
3.4	Caractérisation des céramiques massives PLSBZT après frittage .....	69
3.4.1	La densité et la porosité .....	69
3.4.2	Analyse des phases par DRX après frittage .....	73
3.4.3	Evolution des paramètres de mailles du système PLSBZT .....	75
3.4.4	Analyse des phases des compositions frittées par MEB .....	77
3.5	Conclusion .....	81
	Références Bibliographiques .....	82

## CHAPITRE IV

### CARACTERISATION DIELECTRIQUE DES PLSBZT

4.1	Introduction .....	84
4.2	Caractéristiques diélectriques des compositions PLSBZT .....	84
4.2.1	La Permittivité ( $\epsilon$ ) et angle de perte ( $\tan\delta$ ) .....	85
4.2.2	Conductibilité des compositions PLSBZT : .....	93
4.3	Conclusion .....	97
	Références bibliographiques .....	98

### CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GÉNÉRALE .....	100
ANNEXE .....	101

## LISTE DES FIGURES

N°	Figures	Pages
	<i>Figure I. 1: microstructure typique.</i> .....	8
	<i>Figure I. 2: La polarisation d'un matériau diélectrique.</i> .....	10
	<i>Figure I. 3: Schéma d'un condensateur plan</i> .....	15
	<i>Figure I. 4: Diagramme de Fresnel</i> .....	15
	<i>Figure I.5: Représentation de l'effet direct et inverse de la piézoélectricité</i> .....	18
	<i>Figure I. 6: Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité</i> .....	19
	<i>Figure I. 7: classe cristalline</i> .....	19
	<i>Figure I. 8: Définition des directions dans un milieu piézoélectrique</i> .....	21
	<i>Figure I. 9: dispositif des effets piézoélectriques, direct et inverse.</i> .....	22
	<i>Figure I. 10: Réorientation des domaines par application d'un champ électrique.</i> .....	23
	<i>Figure I. 11: Schéma représentant un cycle d'hystérésis <math>P = F(E)</math> d'un corps ferroélectrique</i> .....	24
	<i>Figure I. 12: Cycle d'hystérésis d'un matériau antiferroélectrique. Représentation</i> .....	25
	<i>Figure I. 13: Cycle d'hystérésis de matériaux ferroélectriques vieillis : (a) polarisé, (b) non polarisé</i> .....	26
	<i>Figure I. 14: Évolution de la permittivité diélectrique d'un ferroélectrique en fonction de la température.</i> .....	27
	<i>Figure I. 15: Transition de phase de type displacif dans BaTiO<sub>3</sub> de structure pérovskite.</i> .....	28
	<i>Figure I. 16: Structure pérovskite cubique.</i> .....	30
	<i>Figure I. 17: structure pérovskite tridimensionnelle continue de groupe d'octaèdres BO<sub>6</sub></i> .....	31
	<i>Figure I. 18: Diagramme de phase des solutions solides de PbZrO<sub>3</sub> - PbTiO<sub>3</sub></i> .....	34
	<i>Figure I. 19: Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.</i> ...	34
	<i>Figure II. 1: Organigramme montrant les étapes de préparation des échantillons.</i> .....	44

## Liste des figures

<i>Figure II. 2: Four programmable et Schéma de cycle de calcination.</i> .....	46
<i>Figure II. 3: Principales étapes de préparation des échantillons de PZT pour frittage</i> .....	46
<i>Figure II. 4: La presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles.</i> .....	47
<i>Figure II. 5 :Dispositif de frittage</i> .....	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
<i>Figure II. 6: Cycle thermique de frittage.</i> .....	49
<i>Figure II. 7 : Schéma d'un diffractomètre à compteur</i> .....	52
<i>Figure II. 8: Vue générale sur le diffractomètre de rayons X</i> .....	53
<i>Figure II. 9: Schéma de pénétration du faisceau d'électron dans un échantillon en MEB.</i> ....	54
<i>Figure II. 10: microscope électronique à balayage JEOL JSM-6390 lv</i> .....	55
<i>Figure II. 11: Pont d'impédance et cellule de mesures diélectriques de type HP/Agilent 4284A. (LMF-SFAX).</i> .....	57
<i>Figure III. 1:Diffractogrammes typiques des phases : (a) rhomboédrique (R), (b) tétragonale (T) et (c) la phase tétragonale-rhomboédrique (T+R) .</i> .....	67
<i>Figure III. 2: Les diffractogrammes de PLSBZT (x = 0.04)) à 800 °C, 900 °C et à 1050 °C ...</i>	67
<i>Figure III. 3: Diagrammes DRX des compositions calcinées à 1050 °C</i> .....	68
<i>Figure III. 4: Dédoublage de la raie (200) de la structure tétragonale en deux raies (200) et (002).</i> .....	69
<i>Figure III. 5: Évolution de la densité en fonction de la température de frittage du PLSBZT (Bi=0%,2%,4%,8%,10%).</i> .....	70
<i>Figure III. 6 : Réactions physicochimique au sein du matériau</i> .....	72
<i>Figure III. 7: L'évolution de la densité en fonction de la concentration Bi%</i> .....	72
<i>Figure III. 8: Les diffractogrammes des céramiques PLSBZT frittées à 1180 °C.</i> .....	73
<i>Figure III. 9: Comparaison des diffractogrammes de la composition x = 0.04 avec celle de la fiche ASTM.</i> .....	74
<i>Figure III. 10: l'évolution des paramètres de maille (a,b ,c) en fonction de Bi%. </i> .....	76
<i>Figure III. 11: l'évolution de rapport c/a en fonction de Bi%</i> .....	77
<i>Figure III. 12: Les photos MEB des compositions PSLZT, avec x = 0(a), 0.02(b), 0.04(c), (d)0.08 et ( e)0.1, poudres frittées à 1180 ° C.</i> .....	78
<i>Figure IV. 1: Évolution, en fonction de la température et de fréquence, de la permittivité (<math>\epsilon</math>) diélectrique des compositions PLSBZT (x= 0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.1) frittées à 1180 °C.</i> .....	86

*Figure IV. 2: Évolution, en fonction de la température et de fréquence, de l'angle de perte ( $\tan\delta$ ) des compositions PLSBZT ( $x= 0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.1$ ) frittées à 1180 °C..... 88*

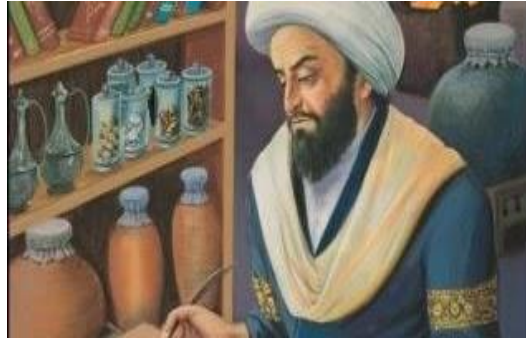
*Figure IV. 3: Évolution de la conductivité, à différentes fréquences, en fonction de la température pour les compositions PLSBZT frittées à 1180 °C. .... 94*

## LISTE DES TABLEAUX

<i>N°</i>	<i>Tableaux</i>	<i>Pages</i>
	<i>Tableau I. 1: Propriété des céramiques en fonction de liaison iono-covalente. ....</i>	<i>9</i>
	<i>Tableau I. 2: Les différents types de polarisations à l'échelle moléculaire. ....</i>	<i>12</i>
	<i>Tableau II. 1: Compositions et désignation des matériaux choisis. ....</i>	<i>43</i>
	<i>Tableau II. 2: Références et caractérisations des oxydes de bases. ....</i>	<i>44</i>
	<i>Tableau III. 1: Compositions et « t » des matériaux choisis. ....</i>	<i>66</i>
	<i>Tableau III. 2: Densité expérimentale, Théorique, Taux de densification et porosité des échantillons PLSBZT (100/0), (80/20), (60/40), et (20/80) (00/100) frittés à 1180 °c. ....</i>	<i>71</i>
	<i>Tableau III. 3: Région d'existence des phases tétragonales et l'indexation des plans correspondants. ....</i>	<i>74</i>
	<i>Tableau III. 4: Valeurs des paramètres de maille et du rapport de distorsion des compositions (x= 0,0.02 , 0.04 , 0.08 , 0.1). ....</i>	<i>75</i>
	<i>Tableau III. 5: la taille moyenne des grains des compositions PLSBTZ. ....</i>	<i>79</i>
	<i>Tableau III. 6: La taille moyenne des cristallites des compositions PLSBZT. ....</i>	<i>80</i>
	<i>Tableau IV. 1: Évolution de la permittivité diélectrique (<math>\epsilon_r</math>), à 298 K, des différentes compositions PLSBZT dans la gamme de fréquence de 1 kHz à 1 MHz. ....</i>	<i>87</i>
	<i>Tableau IV. 2: Évolution de la perte diélectrique (<math>\tan\delta</math>), à 298 K, des différentes compositions PLSBZT dans la gamme de fréquence de 1 kHz à 1 MHz. ....</i>	<i>90</i>
	<i>Tableau IV. 3: Permittivité (<math>\epsilon_r</math>) et angle de perte (<math>\tan\delta</math>) des différentes compositions à Tc. ...</i>	<i>91</i>
	<i>Tableau IV. 4: Conductibilité (<math>\sigma</math>) des compositions PLSBZT, à Tc pour une. ....</i>	<i>95</i>

" كل نظرية تختمل التصديق والتكذيب ، لا يصح الأخذ بها إلا مع الدليل القاطع و إياك أن تجرب أو تعمل حتى تعلم، فيكون في التجربة كمال العلم، كل صناعة لا بد لها من سبق العلم في طلبها للعمل ؛ لأنه هو إبراز ما في العلم من قوة الصانع إلى المادة المصنوعة لا غير، إن العلم سابق أول، والعمل متأخر مستأنف، وكل من لم يسبق إلى العلم لم يمكنه إتيان العمل."

- جابر بن حيان -



Every theory is subject to verification and refutation; it is not valid to accept it without conclusive evidence. Beware of trying or acting until you learn, as perfection in knowledge lies in experience. Every craft requires prior knowledge in its pursuit of work because it demonstrates the power of the creator in the created material. Knowledge precedes action, and action follows with further confirmation. Anyone who has not preceded in knowledge cannot undertake the work.

-Djaber ibn hayane -

**INTRODUCTION  
GENERALE**



# INTRODUCTION GENERALE

Selon le monde minéral, une céramique est un matériau inorganique polycristallin, présentant une structure complexe de grains et joints de grains. Malgré cette structure moléculaire la plus complexe, la céramique montre une nette supériorité par rapport à la plupart des matériaux métalliques en termes de : isolant électrique, échangeur de chaleur [1], résistant mécanique, inerte chimique, qui la rende irremplaçable dans de nombreuses industries.

Parmi ces céramiques, les solutions solides de zirconate – titanate de plomb (PZT) , qui ont suscité un intérêt considérable, en raison de ses applications de pointe possibles dans les domaines de la recherche ainsi que dans les applications industrielles [2]. Les PZT sont des matériaux qui présentent en effet les meilleures propriétés piézoélectriques et ferroélectriques, avec un coût de fabrication limité et présentant une structure pérovskite [3]. Il s'agit d'une solution à l'état solide de  $\text{PbTiO}_3$  ferroélectrique et de  $\text{PbZrO}_3$  antiferroélectrique présentant deux phases : une phase tétragonale riche en titane et une phase rhomboédrique riche en zirconium [4]. La ligne de séparation entre ces deux phases est appelée limite de phase morphotropique (FMP), où les propriétés électriques des matériaux augmentent dans une large mesure [5]. Cependant, au-dessus et au-dessous de FMP, ces matériaux possèdent de nombreuses propriétés intéressantes utiles pour les périphériques.

Les propriétés de ces matériaux sont modulées par l'incorporation de petites quantités de cations (le dopage), il existe deux catégories principales de dopants : les dopants donneurs, qui sont des substituants de valence plus élevée (adoucisseurs), et dopants accepteurs qui sont des substituants de valence inférieure (durcisseurs). Donc, plusieurs types de modifications peuvent être faites par des substitutions appropriées de cations simples ou multiples sur les sites A et/ou B entraînant un changement des propriétés intrinsèques du matériau. Laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés micro-structurales et électriques en fonction de la nature chimique et électronique des substituants [6] [7].

Un nombre considérable de travaux a été effectué sur des céramiques de PZT de formule  $\text{Pb}(\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$  et PLZT de composition  $\text{Pb}_{1-x} \text{La}_x (\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y})_{(1-x)/4} \text{O}_3$ , modifiées et préparées à partir de la technique de réaction à l'état solide à haute température. De nos jours, avec une modification appropriée du composé, il est largement utilisé pour les actionneurs, les détecteurs pyroélectriques, les transducteurs, les mémoires électro-optiques, les capteurs, les injecteurs piézoélectriques dans les voitures qui permettent de réguler la consommation, dans nos

téléphones portables où écran tactile et filtres hyperfréquences, les systèmes de stockage numériques, les mémoires ferroélectriques non volatiles (FERAM, EEPRO, etc.)

Cependant, le plomb est un élément nocif, aussi bien pour l'homme que pour l'environnement. De ce fait, les préoccupations environnementales liées à la présence de plomb toxique dans les produits commerciaux ont poussé les sociétés scientifiques à rechercher des matériaux de remplacement à faible teneur en plomb ou sans plomb [8]. En raison de la configuration électronique de  $\text{Bi}^{3+}$  qui est similaire à celle du cation  $\text{Pb}^{2+}$ , les pérovskites à base de Bi ( $\text{Bi}^{3+}$  sur le site A) sont considérées comme des alternatives prometteuses aux ferroélectriques à base de Pb [9].

C'est donc sur cette constatation qu'est basée l'idée de cette thèse : recherche de nouveaux composés à structure pérovskite avec une teneur faible de plomb. Dans notre étude, le  $\text{Bi}^{3+}$  a été incorporé dans le système PLSBZT [ $\text{Pb}_{(0,95-x)} \text{La}_{0,03} \text{Sm}_{0,02} \text{Bi}_x (\text{Zr}_{0,3}, \text{Ti}_{0,7})_y \text{O}_3$ ] et son effet sur les différentes propriétés a été étudié et rapporté.

Ce manuscrit s'est articulé autour de quatre chapitres.

Le **chapitre I** rappelle quelques généralités sur la piézo-électricité et la ferroélectricité. Il présente ensuite les caractéristiques de la structure pérovskite, une revue bibliographique sur les solutions solides de type PZT, la notion de domaines ferroélectriques, le dopage des matériaux piézo-électriques, ainsi qu'un bref état de l'art concernant les travaux antérieurs sur le comportement diélectrique de ces derniers. Ce chapitre présente également, les applications les plus répandues de ce matériau multifonctionnel.

Le **chapitre II** sera consacré aux études qui visent à optimiser le profil thermique du procédé de calcination (températures, vitesses de chauffe et temps de maintien) pour une meilleure formation de la phase pérovskite, ainsi que toutes les techniques de caractérisations employées pendant ces travaux seront présentées en détail (caractérisations électriques, diffraction des rayons X, MEB...).

Le **chapitre III**, présente les résultats de la caractérisation structurale de [ $\text{Pb}_{(0,95-x)} \text{La}_{0,03} \text{Sm}_{0,02} \text{Bi}_x (\text{Zr}_{0,3}, \text{Ti}_{0,7})_y \text{O}_3$ ] en fonction de la concentration de dopant et de la température à l'aide de plusieurs techniques expérimentales (DRX et MEB).

## Introduction générale

---

Le **chapitre IV** porte sur les analyses électriques en fonction de la température, la fréquence et la concentration et les discussions des différents résultats obtenus.

Finalement, une conclusion générale de l'étude menée durant cette thèse, en proposant plusieurs axes de recherches pour de futurs projets.

## Références Bibliographiques

- [1] Arunachalam et E. M. P., « Theoretical investigation of a ceramic monolith heat exchanger using silicon carbide and aluminium nitride as heat exchanger material », *Int. J. Heat Technol.*, vol. 35, n° 1, p. 645-650, 2017, doi: 10.18280/ijht.350323.
- [2] L. Wang, T. K. Song, S. C. Lee, J. H. Cho, et Y. Sakka, « Effect of Bi(B)O<sub>3</sub> perovskite substitution on enhanced tetragonality and ferroelectric transition temperature in Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> ceramics », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 129, n° 1, p. 322-325, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.04.018>.
- [3] H. B. V., K. A. I., et B. J. V., « Reaction sequence in the formation of lead zirconate-lead titanate solid solution: Role of raw materials », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 66, n° 11, p. 790-793, 1983, doi: 10.1111/j.1151-2916.1983.tb10564.x.
- [4] J. B., C. W. R., et J. H., *Effect of sm substitution on structural, dielectric, and transport properties of PZT ceramics*. Piezoelectric Ceramics Academic Press, 1971. doi: 10.1155/2009/.
- [5] M. S. A., « The morphotropic phase boundary in PZT solid solutions », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 13, n° 3, p. 211-216, 1980, doi: 10.1107/S0021889880011958.
- [6] N. Absselem et A. Boutarfaia, « Effect of composition on the electromechanical properties of Pb [Zr<sub>x</sub> Ti<sub>(0.9-x)</sub>(Cr<sub>1/5</sub>, Zn<sub>1/5</sub>, Sb<sub>3/5</sub>)<sub>0.1</sub>]O<sub>3</sub> ceramics », *Ceram. Int.*, vol. 33, p. 293-296, 2007.
- [7] X. Luo *et al.*, « Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of MnO<sub>2</sub>-doped Pb(Yb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> ceramics », *Ceram. Int.*, vol. 44, n° 7, p. 8456-8460, mai 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.02.042.
- [8] G. H. S., B. D. H., W. S. M., G. D. F., K. A. X., et L. X. J., « Synthesis and optical properties of highly c-axis oriented Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> thin films by sol-gel processing », *Thin Solid Films*, vol. 283, n° 1-2, p. 81-83, 1996, doi: 10.1016/0040-6090(96)08764-0.
- [9] A. M., T. K., S. T., I. S., S. Y., et T. M., « Designed Ferromagnetic, Ferroelectric Bi<sub>2</sub>NiMnO<sub>6</sub> », *J Am Chem Soc*, vol. 127, p. 8889, 2005, doi: 10.1021/ja0512576.

**CHAPITRE I**  
**GENERALITES SUR**  
**LES CERAMIQUES**

# CHAPITRE I

## GÉNÉRALITÉS SUR LES CÉRAMIQUES

### 1.1 Introduction

Les matériaux diélectriques parfaits ne possèdent pas de charges libres qui peuvent se déplacer de façon macroscopique sous l'effet d'un champ électrique extérieur, contrairement aux métaux, mais les matériaux diélectriques réels trouvent des charges libres qui ne peuvent se déplacer que très faiblement sous l'effet d'un champ électrique, on l'appelle parfois isolant électrique. Les charges libres sont créées par les impuretés et les défauts du diélectrique. Bien qu'il soit impossible que les milieux diélectriques conduisent le courant, ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques. On compte parmi ces milieux le verre et de nombreux polymères et céramiques. En effet, les atomes qui composent le matériau peuvent présenter des dipôles électrostatiques qui sont susceptibles d'interagir avec un champ électrique, cette interaction se traduit par la création d'une polarisation reliée à ce champ électrique. La propriété principale qui décrit le diélectrique est appelée : la permittivité relative ou la constante diélectrique  $\epsilon_r$  [1] [2].

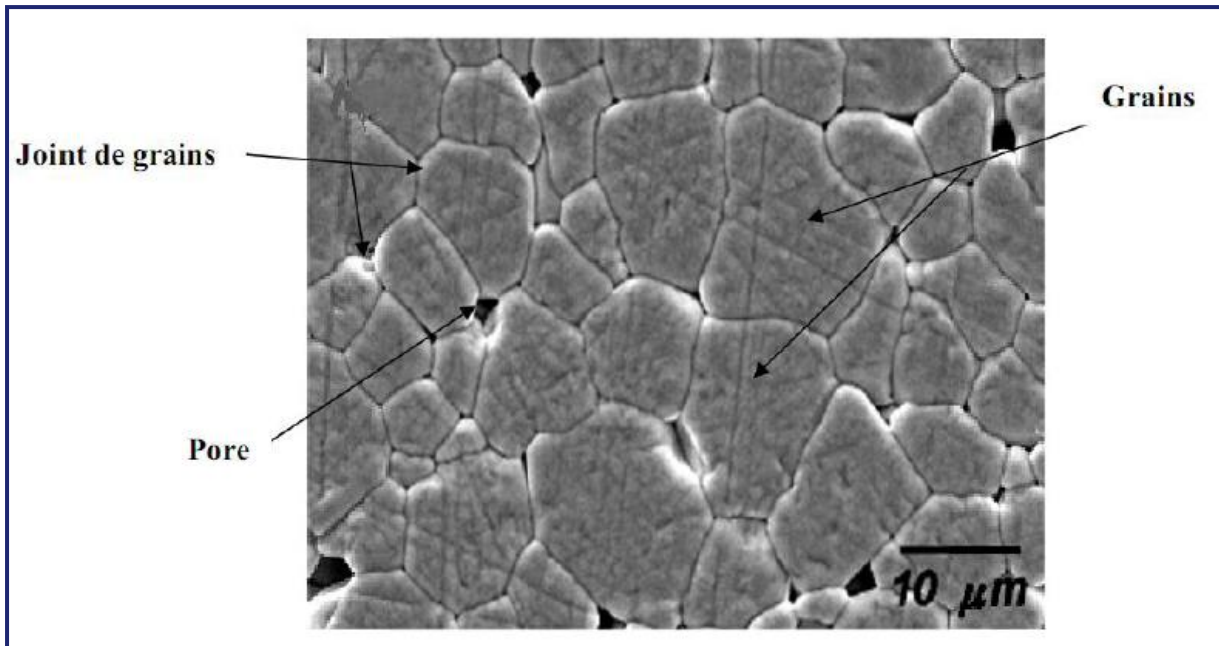
### 1.2 Généralités sur les céramiques

Le terme céramique signifie généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère, on l'imagine souvent comme des objets rustiques comme les argiles, les briques et les tuiles. Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. Les céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mises en forme) et densifiées par un traitement thermique (le frittage). La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est-à-dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés entre eux par des joints de grains [3].

## 1.2.1 Propriétés des céramiques

### 1.2.1.1 La microstructure

La microstructure d'un matériau est la distribution et l'arrangement des phases comportant un grand nombre de grains bien ordonnés qui sont reliés entre eux par des zones moins ordonnées (joint de grains) (voir Fig. I.1) [4]. Il existe toujours une proportion plus ou moins importante de porosité. La porosité qui est une discontinuité dans les matériaux est responsable en partie de leur fragilité. La plupart des céramiques sont préparées à partir des poudres consolidées et englobées par un traitement thermique (Frittage) qui permet de transformer la poudre en une pièce massive bien densifiée. La céramique peut être sous forme de poudre, couche mince, fibre, etc.



*Figure I. 1: microstructure typique.*

### 1.2.1.2 La liaison chimique

À partir des liaisons atomiques dans la céramique, on peut différencier les céramiques à caractère majoritairement covalent et celles à caractère majoritairement ionique. Cette association de deux liaisons ioniques et covalentes est dite : liaisons iono-covalentes. En général, une céramique est constituée d'un métal associé à un mono-métal, par exemple :

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , etc. En exception, certaines céramiques sont constituées de deux non-métaux, par exemple :  $\text{SiC}$ ,  $\text{BN}$ , etc. Les céramiques iono-covalentes montrent une bande de valence remplie et une bande de conduction entièrement vide, d'où leur propriété d'isolants [5].

Ainsi, les liaisons iono-covalentes sont très stables et très fortes, ce que rendent les températures de fusion des céramiques très élevées. Le tableau ( Tab.I.1) ci-dessous présente quelques propriétés des céramiques qui dépendent de la liaison forte de type iono-covalente.

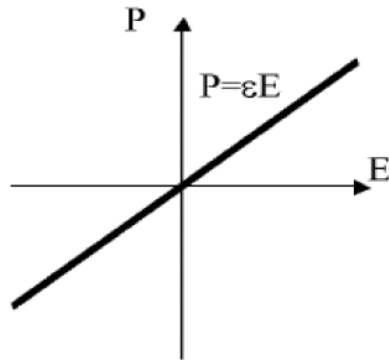
*Tableau I. 1: Propriété des céramiques en fonction de liaison iono-covalente.*

Dureté	↑	Transition fragile ductile à (HT)	↓
Fragilité	↑	Fluage HT	↓
M.Young	↑	Dilatation thermique	↓
T Fusion	↑	Resistance, corrosion, Oxydation	↑
Isolant électrique	↑	Isolant Thermique	↑

### 1.2.1.3 La diélectricité

La diélectricité est la polarisation d'un matériau lorsqu'il est placé dans un champ électrique, c'est-à-dire, qu'il se comporte comme une collection de dipôles élémentaires qui s'orientent suivant le sens du champ électrique [6]. À la différence d'un ferroélectrique, le diélectrique parfait voit sa polarisation s'annuler lorsqu'il n'y a plus de champ électrique (Fig.I.2).





*Figure I. 2: La polarisation d'un matériau diélectrique.*

On considère comme synonyme les deux mots diélectrique et isolant qui définit une substance qui a une conductivité électrique faible. On distingue deux types de diélectriques :

**a. Les diélectriques idéaux (Parfaits)**

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

**b. Les diélectriques réels**

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

Les qualités électriques des céramiques sont liées aux propriétés suivantes ou à leurs combinaisons [7] [8] :

- Permittivité diélectrique.
- Facteur de pertes.
- Rigidité diélectrique.
- Résistivité.

### 1.2.2 Les paramètres diélectriques

#### 1.2.2.1 La permittivité relative

La permittivité relative appelée constante diélectrique notée  $\epsilon_r$  est une propriété intrinsèque au matériau. Sa valeur dépend de la température ou de la fréquence. La permittivité est due aux phénomènes de polarisation du dipôle électrique. Contrairement aux métaux, le champ électrique pénètre au cœur du diélectrique et y induit un déplacement des charges négatives et des charges positives en sens inverse, les unes par rapport aux autres. Ce déplacement se traduit à l'échelle macroscopique par l'apparition d'une polarisation qui est en fait la résultante des moments dipolaires induits par le déplacement de chacune des charges [9]. D'un point de vue microscopique, la contribution de plusieurs mécanismes auxquels sont associées différentes polarisabilités résulte la polarisation du dipôle (Tab.I.2) [10] :

#### **Polarisation électronique (Pe)**

Une orbitale électronique a tendance à se déformer sous l'influence d'un champ électrique  $E$ , car les électrons sont attirés par le pôle positif du champ et le noyau par le pôle négatif qui en résulte un déplacement des électrons par rapport au noyau, qui entraîne la formation d'un dipôle électrique. On parle alors d'un dipôle induit.

#### **Polarisation atomique ou ionique (Pa)**

Dans les matériaux à liaisons ioniques apparaît une polarisation ionique sous l'effet d'un champ électrique extérieur. Les ions quittent leurs positions d'équilibre moyennes et se déplacent en sens opposé, respectivement attirés par les pôles négatif et positif du champ. Cette polarisation se manifeste à des fréquences plus basses à cause de l'inertie des ions qui sont beaucoup plus lourds que les électrons. Leurs fréquences propres de relaxation sont moins élevées que celles des électrons.

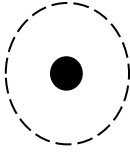

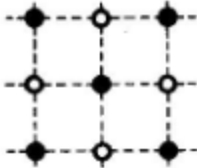
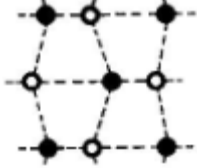
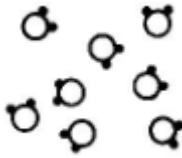
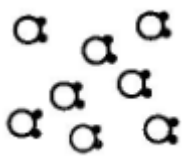


#### **Polarisation par orientation dipolaire (Po)**

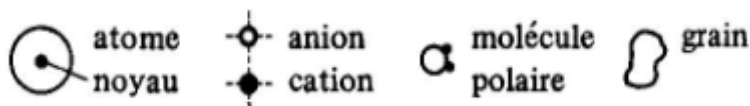
A l'absence de champ électrique, les dipôles du matériau sont orientés de manière aléatoire de sorte que le moment dipolaire global est nul. Sous l'effet d'un champ électrique

externe, les dipôles s'orientent parallèlement à celui-ci et il en résulte un moment dipolaire global non nul. Le moment dipolaire peut être orienté sous l'action d'un champ électrique à des fréquences voisines de  $10^8$  Hz.

**Polarisation par charges d'espace (Pc)**

Les ions en positions interstitielles, lacunes, électrons dus à un dopage, sont des joints de grains et des zones dans lesquelles des charges libres, dont la mobilité est très faible, peuvent s'accumuler, ce qui cause la polarisation des grains. Cette polarisation se manifeste aux basses fréquences [11].

Temps de polarisation	Type de polarisation	Absence de champ électrique E=0	Sous champ électrique E
$10^{-14}$ à $10^{-16}$ s	Electronique		Déformation d'une orbite 
$10^{-10}$ à $10^{-13}$ s	Ionique ou atomique		
$10^{-9}$ à $10^{-3}$ s	Dipolaire		
$10^{-5}$ à $10^{-3}$ s	Charge d'espace ou interfacial		



*Tableau I. 2: Les différents types de polarisations à l'échelle moléculaire .*

## Chapitre I : Généralités sur les céramiques

---

Le déplacement électrique ou la densité de flux électrique  $D$  représente le déplacement d'une charge lorsqu'elle est soumise à une force de coulomb induite par un champ électrique  $E$ . Dans le vide, les deux grandeurs sont proportionnelles et reliées par la permittivité du vide  $\epsilon_0$ . En présence d'un matériau diélectrique, il faut rajouter la polarisation du matériau ( $P$ ).

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (\text{eq. 1})$$

$D$  : la densité de flux électrique ( $\text{C/m}^2$ ).

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

$E$  : le champ électrique appliqué ( $\text{V/m}$ ).

$P$  : la polarisation électrique du matériau ( $\text{C/m}^2$ ).

Les variations locales de la polarisation sont alors issues d'une densité de charge dipolaire. La relation entre le déplacement électrique  $D$  et le champ électrique  $E$  est souvent linéaire et peut être exprimée avec un simple coefficient de proportionnalité  $\epsilon_0 \epsilon_r$  :

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \mathbf{E} \quad (\text{eq. 2})$$

$D$  : la densité de flux électrique ( $\text{C/m}^2$ ).

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

$\epsilon_r$  : la permittivité relative ( $\text{F/m}$ ).

$E$  : le champ électrique appliqué ( $\text{V/m}$ ).

On note que dans le vide la permittivité relative  $\epsilon_r = 1$ , il n'y a pas de polarisation et  $\chi=0$ , ou  $\chi$  est le coefficient de polarisation du matériau ou susceptibilité diélectrique. En insérant (eq.2) dans (eq.1), nous obtenons :

$$\mathbf{P} = \chi \epsilon_0 \mathbf{E} = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \mathbf{E} \quad (\text{eq. 3})$$

$P$  : la polarisation électrique du matériau ( $\text{C/m}^2$ ).

$\chi$  : la susceptibilité électrique .

$\epsilon_0$  : la permittivité du vide ( $\text{F/m}$ ).

## Chapitre I : Généralités sur les céramiques

---

$\epsilon_r$  : la permittivité relative ( $8.854 \times 10^{-12}$  F/m).

$E$  : le champ électrique appliqué (V/m).

La mesure de la permittivité peut être effectuée par la mesure directe (LCR mètre), on utilise un LCR mètre qui est un appareil spécifique pour la mesure des éléments :

- Capacitifs.
- Inductifs.
- Résistifs.

Si nous considérons le cas d'un condensateur, la valeur de cette constante diélectrique sera déterminante puisque la capacité de celui-ci sera dictée d'une part par la valeur de la permittivité du matériau diélectrique dont il est constitué et d'autre part par sa géométrie, selon la relation :

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad (eq. 4)$$

Avec :

$\epsilon_r$  : la permittivité relative (F/m).

$C$  : Capacité de l'échantillon (F).

$C_0$  : Capacité de vide (F).

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

$C_0$  : Capacité de vide (F).

$S$  : surface des électrodes (m<sup>2</sup>) (Fig. I.3).

$e$  : épaisseur du diélectrique (m) (Fig. I.3).

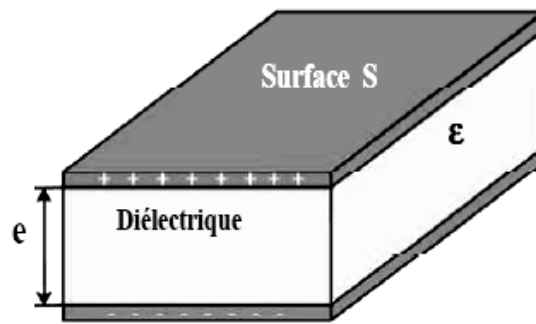


Figure I. 3: Schéma d'un condensateur plan

### 1.2.2.2 La perte diélectrique

On l'appelle aussi facteur de dissipation ( $\tan\delta$ ), elle est définie par l'énergie dissipée dans le matériau lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique [12] [13]. La notion de pertes diélectriques peut être introduite en utilisant le diagramme de Fresnel (Fig. I.4). Ce diagramme met en relation l'intensité et la tension appliquées aux bornes d'un condensateur, afin de mettre en évidence le déphasage existant entre ces deux grandeurs.

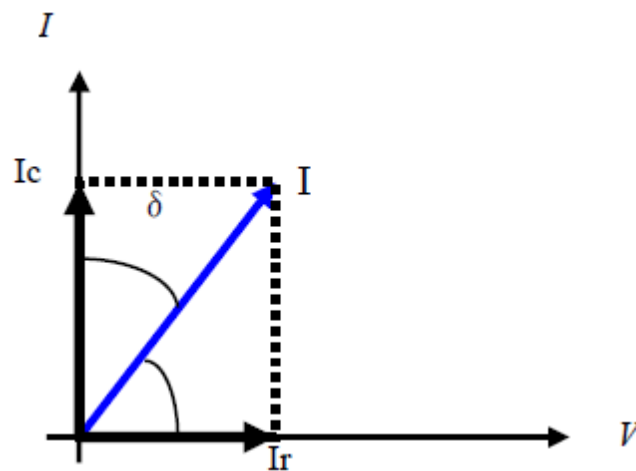


Figure I. 4: Diagramme de Fresnel

Au sein du matériau électro-actif, cet angle de perte  $\delta$  correspond à un retard de l'induction électrique  $D$  sur le champ électrique  $E$  [14] [15].

L'angle de perte est calculé par la relation suivante [16] :

$$\mathit{tang}\delta = \frac{1}{R_s C_p \omega} \quad (\text{eq. 6})$$

$\delta$  : L'angle des pertes (rad).

$R_s$  : la résistance série ( $\Omega$ ).

$C_p$  : capacité parallèle (F).

$\omega$  : la fréquence angulaire (rad/s)

Lorsqu'une tension alternative  $U = U_0 \cdot \cos(\omega t)$  est appliquée aux bornes d'un condensateur, un courant d'intensité  $I = I_0 \cdot \cos(\omega t + \delta)$  est dans le circuit. L'énergie qui est dissipée dans le condensateur est de la forme  $U \cdot I \cdot \cos \delta$ . Dans un condensateur parfait, l'angle  $\delta$  est égal à  $90^\circ$ , d'où  $\cos \delta = 0$ , et l'énergie dissipée par celui-ci est nulle. L'angle  $\delta$ , ou  $\cos \delta$ , caractérise donc les pertes subies dans le condensateur. Dans le domaine de l'électronique,  $\delta$  est très proche de  $\pi/2$  radian ( $90^\circ$ ) et l'habitude a été prise de représenter les pertes par le complément de l'angle  $\delta$ .

La tangente de l'angle des pertes ( $\mathit{tang}\delta$ ) caractérise les pertes diélectriques d'un condensateur. Si les pertes sont très faibles, on peut appliquer l'approximation  $\tan \delta \approx \cos \delta$ . En utilisant le diagramme de Fresnel appliqué à la loi d'ohm, la tangente de l'angle des pertes s'exprime par la relation :

$$\mathit{tang}\delta = \frac{I_r}{I_c} = \frac{R}{X} \quad (\text{eq. 7})$$

$\delta$  : L'angle des pertes (rad).

$R$  : la résistance du composant ( $\Omega$ ).

$X$  : la réactance du composant ( $\Omega$ ).

$I_c$  : courant capacitif de la charge du diélectrique (A).

$I_r$  : courant de fuite (composante réelle) (A).

Les pertes diélectriques peuvent être exprimées à l'aide d'une autre grandeur appelée facteur de qualité ou facteur de surtension. Ce paramètre, noté  $Q$ , est lié aux pertes diélectriques par la relation :

$$Q = \frac{1}{\tan \delta} \quad (\text{eq. 8})$$

$\delta$  : L'angle des pertes (rad).

$Q$  : facteur de qualité.

### 1.2.2.3 La résistance d'isolement

Les impuretés au sein du matériau, les pollutions de surface et les effets de bord influencent fortement la valeur et le comportement de la résistance  $R$  d'un diélectrique. Il existe deux types de défauts dans un diélectrique : les défauts extrinsèques qui sont attribués aux problèmes dus aux procédés de fabrication et les défauts intrinsèques qui sont liés aux propriétés du diélectrique.

La résistivité  $\rho$ , intrinsèque au matériau, est liée à la résistance  $R$  du matériau par la relation suivante [17] :

$$\rho = R \cdot \left( \frac{S}{d} \right) \quad (\text{eq. 9})$$

Où :

$\rho$  : la résistivité du matériau ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )

$R$  : Résistance du matériau ( $\Omega$ ).

$d$  : Diamètre de l'échantillon (cm).

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

La résistivité est le deuxième paramètre avec  $\tan \delta$  qui rend compte des pertes énergétiques dans le matériau diélectrique [18].



### 1.2.2.4 La conductibilité électrique( $\sigma$ )

La conductivité électronique et ionique est traduite par une imperfection du matériau diélectrique isolant. Lorsque la température accroît la mobilité ainsi que la concentration des porteurs de charge, la conductivité électrique change, donc elle dépend de la température. La conductibilité ou la conductivité électrique n'est que l'inverse de la résistivité [19].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \text{ (eq. 10)}$$

$\sigma$ : La conductibilité électrique (A/V).

$\rho$  : la résistivité du matériau ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )

### 1.2.3 Les matériaux piézoélectriques

La piézoélectricité est la polarisation électrique induite par une déformation mécanique dans des cristaux appartenant à certaines classes cristallines. Cette polarisation est proportionnelle aux contraintes subies par le matériau, appelé (effet piézoélectrique direct) et observé par les frères Curie en 1880. L'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique (effet piézoélectrique inverse), déterminée théoriquement par Lippmann [20], qui a finalement été confirmé expérimentalement par les frères Curie [21]. Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur des corps isolants et sont schématisés sur la Figure I.5.

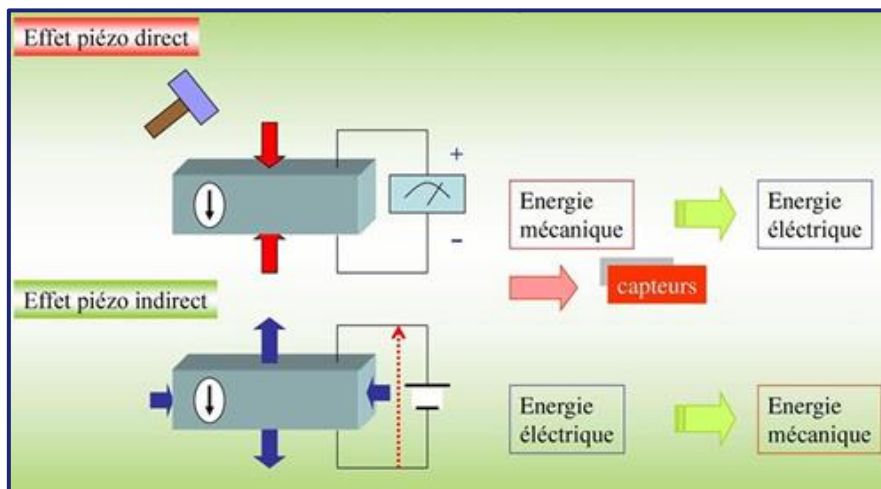


Figure I.5: Représentation de l'effet direct et inverse de la piézoélectricité

1.2.3.1 Rôle de la symétrie

Pour un matériau piézoélectrique, le formalisme nécessaire pour sa description est celui de la physique cristalline. À partir de la structure cristalline et les opérations de symétrie, on peut déduire un certain nombre de propriétés telles que la présence ou non de la piézoélectricité et de la pyroélectricité pour certaines classes de symétrie cristalline (Fig. I.6).

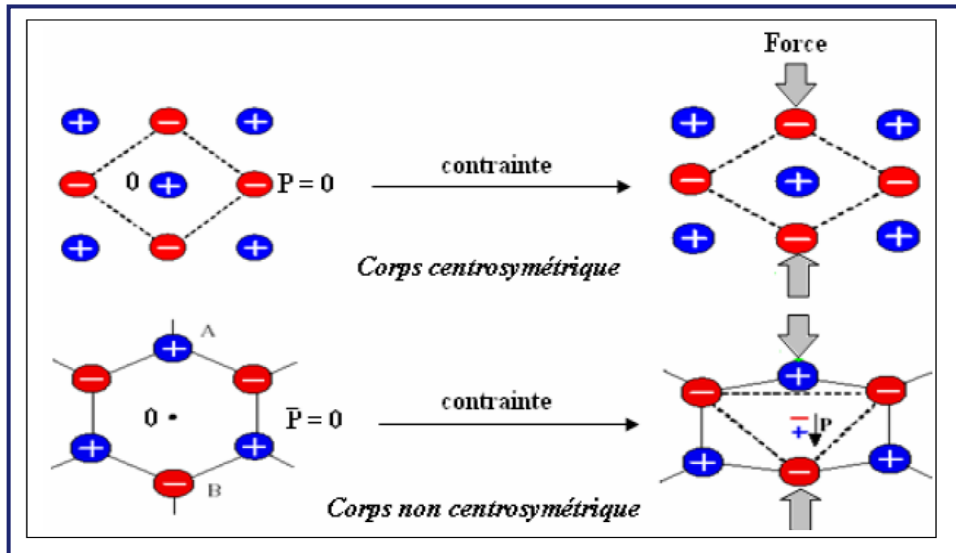


Figure I. 6: Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité

Parmi les 32 classes cristallines existantes, 20 présentent l'effet piézoélectrique [22]. Elles sont toutes dépourvues de centre de symétrie (Fig. I.7). Dix des vingt classes cristallines piézoélectriques présentent une polarisation électrique spontanée – ou moment dipolaire permanent – en l'absence de contrainte ou champ extérieur : elles sont dites polaires. Les cristaux appartenant à ces 10 classes sont appelés **pyroélectriques** en raison de la variation de la polarisation spontanée avec la température [23].

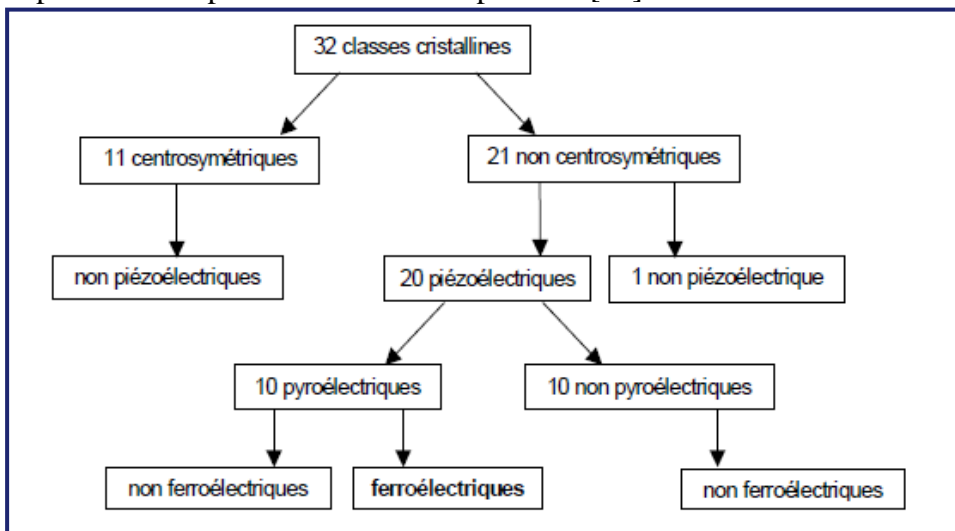


Figure I. 7: classe cristalline

### 1.2.3.2 Coefficients piézoélectriques

On dénombre trois modules piézoélectriques différents :

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

C'est un coefficient électrique qui indique la charge produite par une force d'unité ou la déformation produite par un potentiel donné.

**1- cas Effet direct (à champ constant) :**

$$d_{mn} = \frac{\text{densité de charge sur l'électrode normale à l'axe } m}{\text{contrainte suivant l'axe } n} \quad (eq. 11)$$

**2- Effet inverse (à effort constant) :**

$$d_{mn} = \frac{\text{déformation relative suivant l'axe } n}{\text{champ électrique suivant l'axe } m} \quad (eq. 12)$$

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

C'est un coefficient mécanique qui indique le gradient de potentiel causé par un effort donné, ou réciproquement la contrainte produite par une densité de charge donnée.

**1- Effet direct (à induction constante) :**

$$g_{mn} = \frac{\text{champ électrique suivant l'axe } m}{\text{contraint suivant l'axe } n} \quad (eq. 13)$$

**2- Effet inverse (à effort constant) :**

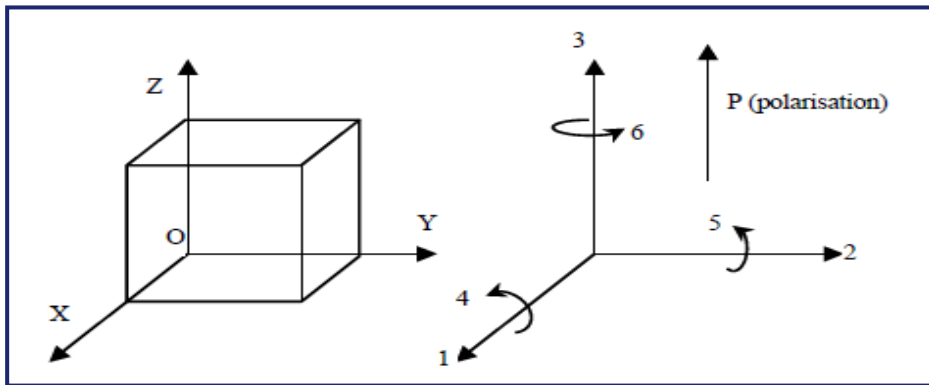
$$g_{mn} = \frac{\text{déformation relative suivant l'axe } n}{\text{densité de charge sur l'électrode normale à l'axe } m} \quad (eq. 14)$$

Les deux indices des coefficients piézoélectriques (m, n) désignent respectivement la direction de l'axe de polarisation et celui de la déformation de l'échantillon [24].

**c) Coefficient de couplage électromécanique K**

C'est un coefficient qui traduit le couplage entre les grandeurs électriques et les grandeurs mécaniques. Il caractérise la qualité de la conversion électromécanique dans le matériau piézoélectrique [3] et donc l'aptitude de l'oscillateur à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique. Ce coefficient varie en fonction de la géométrie des matériaux et de leur mode de vibration (Fig. I.8).

Le coefficient **K** est calculé à partir des courbes d'admittances (entre le bord et le centre) en fonction de la fréquence. Dans notre cas le mode de vibration est radial et la céramique est sous forme d'un disque, alors les coefficients utiles sont : **K<sub>p</sub>, d<sub>31</sub>, g<sub>31</sub>**.



*Figure I. 8: Définition des directions dans un milieu piézoélectrique*

### 1.3 La polarisation électrique

Les charges électriques dans les atomes d'un cristal subissent un déplacement causé par un champ électrique extérieur. Ainsi, l'apparition d'un moment électrique peut être provoquée par le phénomène de polarisation électronique. Un déplacement dans des sens opposés des ions de charges contraires dans les cristaux ioniques, provoque une polarisation ionique. Les solides peuvent aussi avoir une polarisation d'orientation qui consiste en une ration, le long du champ, des moments dipolaires électriques qui existent dans des molécules polaires [4, 6,7].

## 1.4 Dispositif piézoélectrique

Le dispositif piézoélectrique (Ex : Fig. I.9) convertit une grandeur physique (par exemple un courant électrique) en une autre grandeur physique de nature différente (par exemple une onde sonore) [8], ce sont des transducteurs (ou des traducteurs).

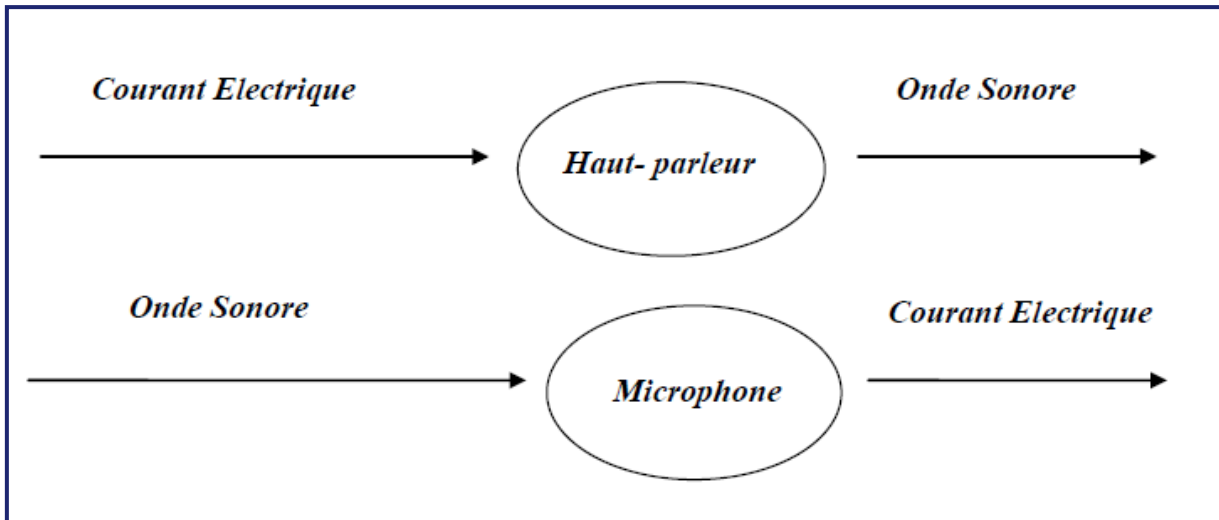


Figure I. 9: dispositif des effets piézoélectriques, direct et inverse.

## 1.5 La pyroélectricité

Les matériaux pyroélectriques sont polaires, c'est-à-dire, que ces matériaux manifestent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ électrique externe appliqué où le centre de gravité des charges positives du cristal ne coïncide pas avec celui des charges négatives.

## 1.6 La ferroélectricité

Il s'agit d'une sous-famille des matériaux pyroélectriques qui ont en particulier une polarisation modifiable dans certaines conditions et sous un champ électrique excitateur. C'est-à-dire, un matériau ferroélectrique est un matériau qui possède une polarisation spontanée même en absence d'un champ électrique extérieur en dessous de la température de Curie. Cette polarisation spontanée est susceptible d'être réorientée ou même renversée sous l'action du champ électrique extérieur [25].

### 1.6.1 Polarisation des matériaux ferroélectriques

Les céramiques polycristallines ferroélectriques sont formées de grains et de joints de grains. Chaque grain est divisé en domaines au sein desquels les dipôles sont orientés dans la même direction. Deux domaines adjacents possèdent des directions de polarisation différentes définies par la symétrie cristalline et sont séparés par une frontière appelée « mur du domaine » dans lesquelles les dipôles sont orientés de façon unidirectionnelle. Cette zone de transition ne détruit pas la cohérence du réseau cristallin [26]. Lorsqu'on applique un champ externe, les zones dont la direction de polarisation est voisine de celle du champ vont croître en volume au détriment des autres zones moins favorablement orientées. Ce processus s'appelle la **polarisation du matériau** (Fig. I.10)[27].

Sous sollicitation électrique ou mécanique, les zones de transition se déplacent et leur mouvement sont responsables de certaines pertes dans la céramique [28]. Cependant, il existe des matériaux dopés pour lesquelles les zones de transition sont moins mobiles. Les dipôles se réorientent plus ou moins facilement suivant leur configuration initiale. Dans les matériaux de structure pérovskite, les domaines à  $180^\circ$  basculent complètement, car le réseau ne subit pas de déformation structurale. Par contre, les domaines à  $71^\circ$ ,  $109^\circ$  et  $90^\circ$  induisent des déformations importantes du réseau cristallin qui se traduisent par une réorientation partielle de ces domaines [29] [24].

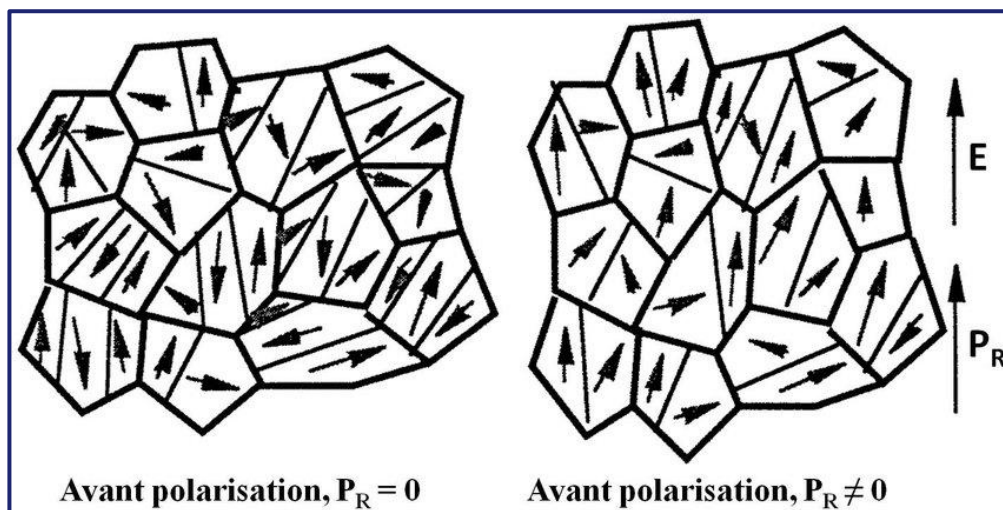
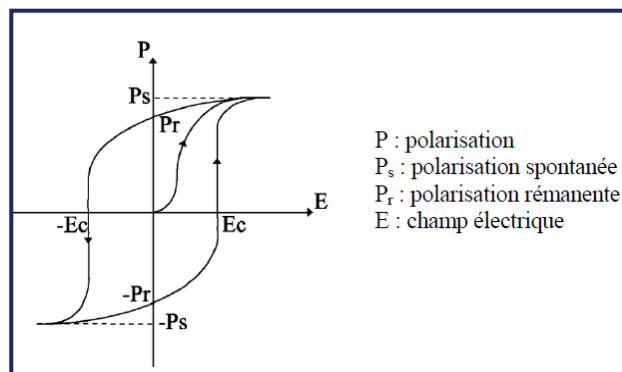


Figure I. 10: Réorientation des domaines par application d'un champ électrique.

### 1.6.2 Cycle d'hystérésis

Le choix du terme ferroélectricité était choisi par Muller en 1935 afin de rappeler l'analogie entre le comportement hystérétique de la polarisation électrique macroscopique en fonction du champ électrique appliqué (Fig. I.11) et celle de l'aimantation en fonction du champ magnétique dans les substances ferromagnétiques.

Le champ coercitif noté  $E_c$  est le champ électrique externe nécessaire pour la réorientation des dipôles du matériau ferroélectrique et sa direction d'application définit le nouvel axe de polarisation. La polarisation rémanente notée  $P_r$  correspond à la valeur de la polarisation à champ nul. Sous des valeurs de champ très élevées, la polarisation sature à  $\pm P_s$ .



*Figure I. 11: Schéma représentant un cycle d'hystérésis  $P = F(E)$  d'un corps ferroélectrique*

Il existe également des cristaux antiferroélectriques, qui sont des cristaux anti-polaires, où les dipôles élémentaires sont antiparallèles entre eux, contrairement aux cristaux polaires dont les dipôles s'orientent spontanément parallèlement aux dipôles des mailles voisines. L'application d'un champ électrique suffisamment intense peut induire une transition de phase antiferroélectrique (Fig. I.12).  $E_a$  est la valeur du champ externe pour laquelle cette transition réversible se produit.

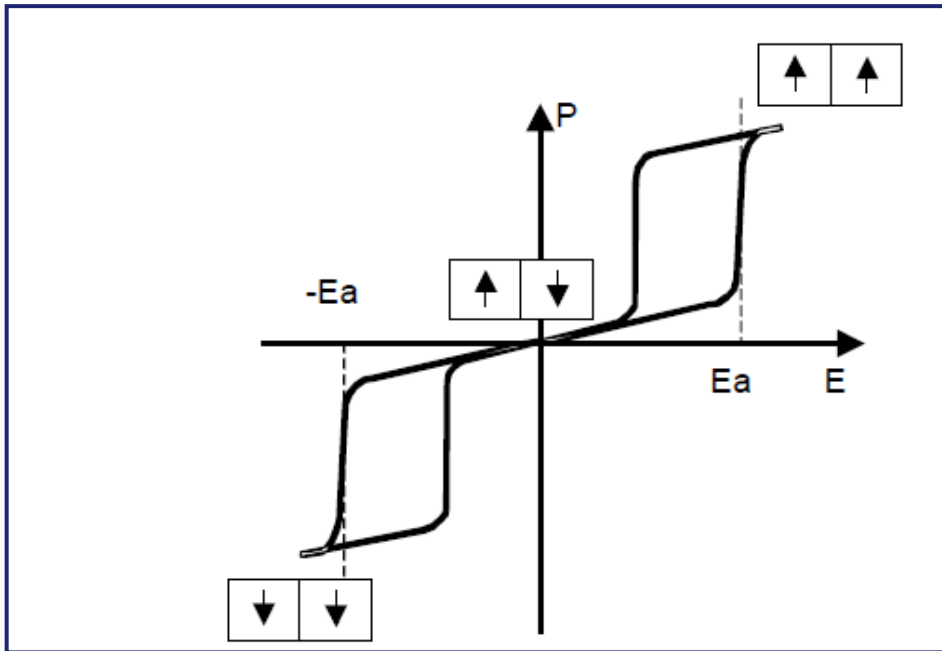


Figure I. 12: Cycle d'hystérésis d'un matériau antiferroélectrique. Représentation

### 1.6.3 Vieillessement

Le vieillissement veut dire le changement des propriétés d'un matériau avec le temps, il est relié à la variation progressive de la configuration de domaines avec le temps. Il peut être provoqué par des sollicitations externes, mécaniques, électriques ou thermiques. Dans les matériaux ferroélectriques, la variation d'une propriété  $P$  avec le temps  $t$  peut être décrite par la manière suivante :

$$P(t) = P(t_0) + A \ln(t/t_0) \quad (\text{eq. 15})$$

$t_0$  : (temps) le point de départ de la mesure de p.

$A$  : la vitesse de vieillissement peut être positive ou négative.

La relation (eq. 15) n'est pas valable indéfiniment, sinon  $P$  prendrait une valeur infinie ou nulle.

Les matériaux vieillis présentent une configuration de domaines stabilisée qui peut se traduire par la présence d'un champ interne. Ce champ interne  $E_i$  s'ajoute au champ coercitif  $E_c$



qui cause un déplacement du cycle d'hystérésis le long de l'axe du champ externe dans le cas d'un matériau polarisé ou sinon par un cycle d'hystérésis non saturé (Fig. I.13).

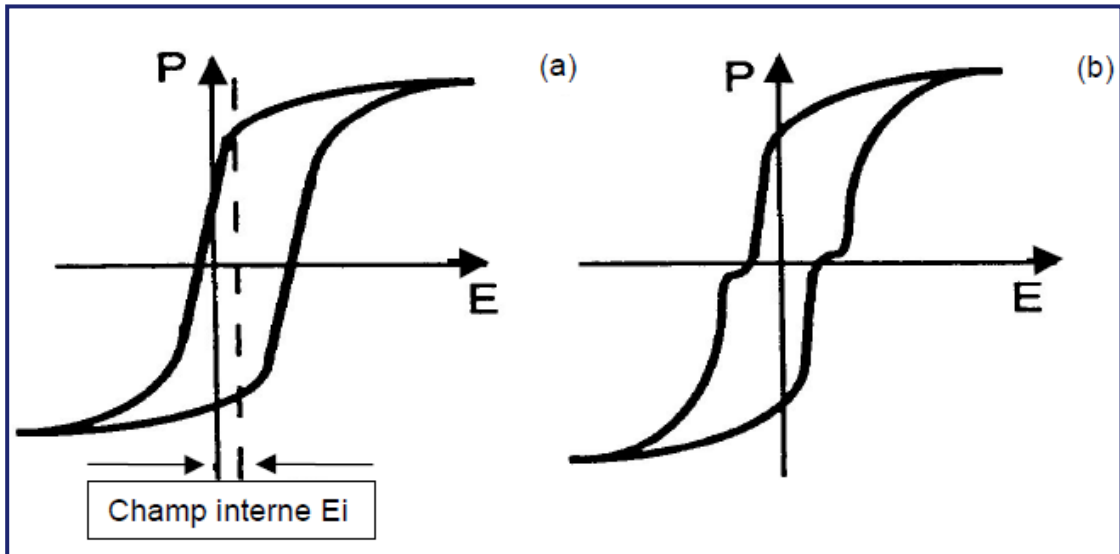


Figure I. 13: Cycle d'hystérésis de matériaux ferroélectriques vieillis : (a) polarisé,(b) non polarisé

#### 1.6.4 Transition de phase

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

##### 1.6.4.1 La température de Curie $T_c$

La température (point) de Curie  $T_c$  est la température à laquelle un matériau ferroélectrique subit une transition de phase structurale vers un état dans lequel la polarisation spontanée disparaît. Au-delà de cette température, le matériau piézoélectrique se trouve dans un état paraélectrique non polaire suit à la relation :

$$\epsilon_r = C / (T - T_0) \quad (eq. 16)$$

Avec

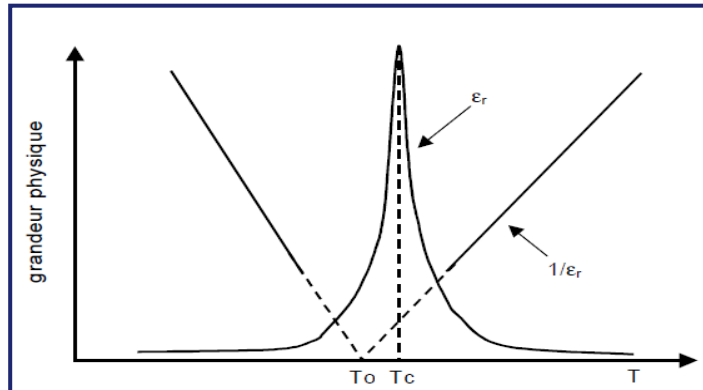
$\epsilon_r$  : la permittivité relative (F/m).

$C$  : constante de Curie .

$T$  : température absolue (K)

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

Le passage polaire à non polaire correspond à une transition de phase. Au point de Curie, la permittivité diélectrique relative  $\epsilon_r$  (Fig. I.14) atteint une valeur maximale [30].



*Figure I. 14: Évolution de la permittivité diélectrique d'un ferroélectrique en fonction de la température.*

### 1.6.4.2 La transition ferroélectrique – paraélectrique

La polarisation apparaissant dans la phase ferroélectrique peut être la conséquence d'un déplacement relatif des ions de charges différentes au sein de la structure pérovskite, générant un moment dipolaire. Comme pour le titanate de baryum (Fig. I.15) [31], dont la température de Curie est à peu près 400K. Lorsque le matériau est refroidi à une température inférieure à  $T_c$ , la transition de phase qui se produit peut-être de type ordre – désordre et/ou de type displacif.

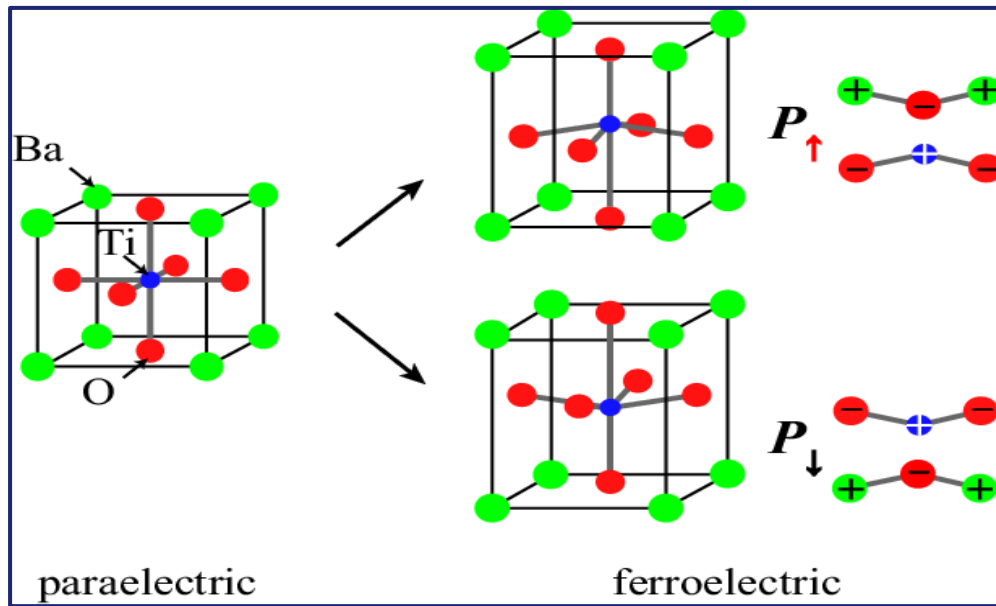


Figure I. 15: Transition de phase de type displacif dans  $BaTiO_3$  de structure pérovskite.

Les dipôles permanents sont d'amplitude fixe. À  $T \geq T_c$ , ils s'orientent selon les axes préférentiels de la structure à basse température.

À  $T \leq T_c$ , (région ferroélectrique) les ions s'écartent de leur position d'équilibre occupée dans la phase à haute température pour créer une polarisation spontanée, c'est le cas des matériaux de structure pérovskite.

Les transitions de phase ferroélectrique – paraélectrique peuvent être mises en évidence par de nombreuses techniques [1] :

- Mesures pyroélectriques (maximum du courant pyroélectrique en fonction de la température)
- Mesures diélectriques (maximum de  $\epsilon_r$  en fonction de la température, cycle d'hystérésis, polarisation-champ électrique et disparition de  $P_s$  au point de Curie)
- La diffraction des rayons X (discontinuité thermique des paramètres et changement du groupe ponctuel)
- L'analyse thermique différentielle
- Les mesures piézoélectriques et la microscopie (disparition des domaines ferroélectriques).

### 1.6.5 Application des matériaux ferroélectriques

Depuis de nombreuses années, les applications industrielles de la piézoélectricité sont réalisées au travers de matériaux ferroélectriques. La plupart des matériaux ferroélectriques sont élaborés et utilisés industriellement comme polymères composites. L'effet piézoélectrique a été mis en évidence sur des films de polymères de type polyfluorure de vinilydène (PVDF) étirés sous forts champs électriques.

Ces matériaux sont faciles à mettre en forme, mais leur couplage électromécanique est faible et leur température de fonctionnement inférieure à 100 °C. Les applications des polymères piézoélectriques sont dans des domaines tels que les capteurs ou les composants pour la robotique et l'optique. Aujourd'hui, il existe une nouvelle classe de polymères piézoélectriques : les polymères irradiés, céramiques massives ; qui sont le plus souvent des solutions binaires ou ternaires possédant une structure pérovskite. Ces céramiques polycristallines sont fabriquées industriellement par voie solide et utilisées pour leurs bonnes propriétés piézoélectriques dans de nombreuses applications, les substrats multicouches pour circuits rapides, les dispositifs « PTCR », c'est-à-dire les résistances à coefficient différents domaines, de température positif [32], les tenseurs pyro-et piézoélectriques et les dispositifs électro-optiques[33], les résonateurs diélectriques, la protection contre les dispositifs microondes, les absorbantes hyperfréquences pour la furtivité et même le frittage microonde.

Les applications des matériaux diélectriques et ferroélectriques se trouvent généralement dans le domaine des mémoires électroniques ; les mémoires FRAM (Ferroelectric Random Access Memory) intégrant un matériau ferroélectrique pour le stockage de l'information, les mémoires non volatiles DRAM (Dynamic Random Access Memory) utilisant un matériau diélectrique. L'expansion de ces applications est si rapide qu'il est important d'optimiser la fabrication de ces matériaux et de développer des modèles permettant de mieux appréhender la dégradation de leurs propriétés, ceci afin de produire des dispositifs plus fiables. Il est très difficile de synthétiser des monocristaux ferroélectriques contrairement aux céramiques polycristallines qui offrent une large variété de compositions facilement réalisables et permettent donc d'obtenir une gamme importante de propriétés. Les céramiques présentent l'avantage de s'usiner facilement et il est donc possible d'obtenir des formes géométriques particulières destinées à des applications spécifiques. Pour ces diverses raisons, la suite de

l'étude est consacrée uniquement aux céramiques ferroélectriques dont l'élaboration sera décrite ultérieurement.

### 1.7 Les céramiques zircono-titanates de plomb

La très grande permittivité du titanate de barium ( $\text{BaTiO}_3$ ) fut mise en évidence en 1941 par Thurnauer [34] et il fut reconnu comme étant ferroélectrique en 1945. Les zircono titanates de plomb (PZT) apparus en 1954 [35] constituent maintenant la première grande source de ferroélectriques de structure pérovskite.

#### 1.7.1 Structure pérovskite $\text{ABO}_3$

L'une des plus importantes familles des céramiques ferroélectriques concerne les structures de type **pérovskite** pour la phase paraélectrique, c'est-à-dire au-delà de la température de Curie. Dans la formule générale d'une pérovskite  $\text{ABO}_3$ , l'arrangement atomique peut être représenté par une maille cubique (Fig. I.16), où la valence des cations A est comprise entre +1 et +3 et la valence des cations B entre (+3) et (+6). **A** un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, Bi...) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égale à 12). **B** un cation de rayon ionique plus faible (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta...), de valence plus grande, entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination 6). L'ion oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B).

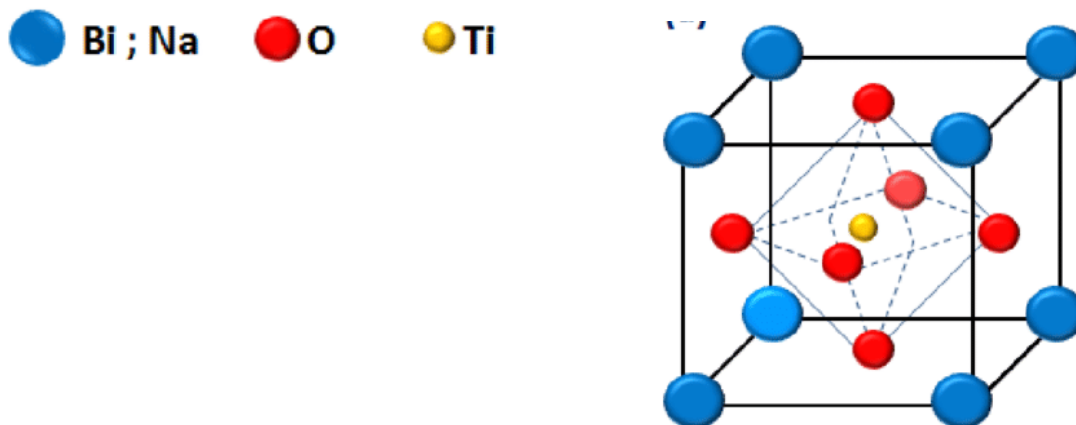
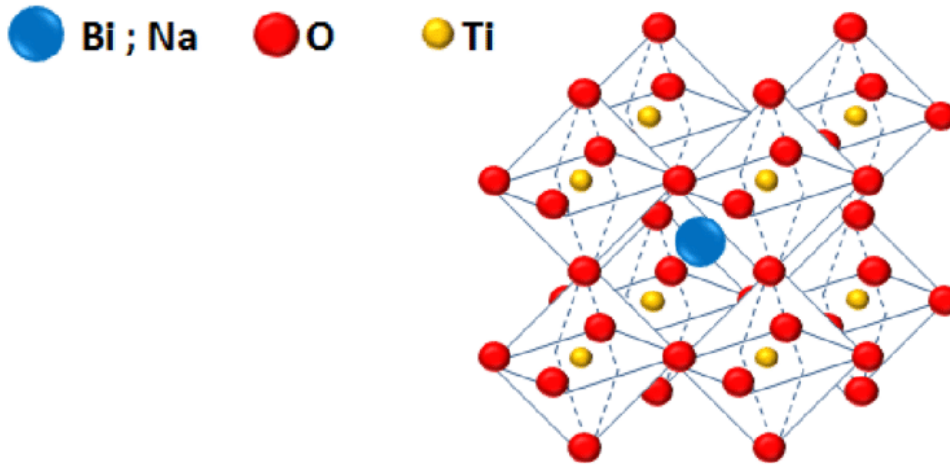


Figure I. 16: Structure pérovskite cubique.

La structure pérovskite est ainsi constituée d'un réseau d'octaèdres  $BO_6$  reliés entre eux par les sommets dont le cation A occupe les cages cuboctaèdre (Fig. I.17).



*Figure I. 17: structure pérovskite tridimensionnelle continue de groupe d'octaèdres  $BO_6$*

Des composés tels que  $PbZrTiO_3$ ,  $BaZrTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $BaSnO_3$ , ayant une structure cubique à haute température, ne possèdent pas de moment dipolaire à haute température et ne sont donc pas piézoélectriques. En dessous de  $T_c$ , la maille primitive se déforme et peut passer de la symétrie cubique à une symétrie tétragonale ou orthorhombique. Même si les variations des paramètres de maille sont faibles, elles suffisent à créer un moment dipolaire permanent rendant le matériau piézoélectrique. La substitution sur les sites A ou B induit des changements drastiques des propriétés physiques de ces matériaux.

### 1.7.2 Critères de stabilité de la structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux conditions.

#### 1.7.2.1 condition géométrique

Le facteur de tolérance  $t$  défini par Goldschmidt :

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (\text{eq. 17})$$

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

Le facteur de tolérance  $t$  quantifie globalement la compacité de la pérovskite et la liberté de mouvement des cations A et B. Si " $t$ " est compris entre 0.75 et 1.09, la structure pérovskite est stable et elle l'est d'autant plus que " $t$ " est proche de 1 [36]. Plusieurs types de distorsions peuvent survenir [17] :

- ❖ Si  $t < 0.96$  : phase orthorhombique et si  $0.96 < t < 1$  : phase rhomboédrique [18].
- ❖ Si  $0.8 < t < 0.9$  : phase orthorhombique et si  $0.97 < t < 1.02$  : phase tétragonale [37].
- ❖ Si  $0.75 < t < 0.95$  : phase orthorhombique [38].
- ❖ Si  $t < 0.75$  : ilménite et si  $t > 1.06$  : phase hexagonale [38].

### 1.7.2.2 Condition de l'ionicté

Cette condition définit un critère de stabilité est : l'ionicté de la liaison anion – cation. Le caractère ionique d'une composition  $ABO_3$  est quantifié d'après l'échelle de Pauling [39] à partir de la différence d'électronégativité.

$$\Delta E = (X_{A-O} + X_{B-O}) / 2 \quad (eq. 18)$$

Où

$X_{A-O}$  et  $X_{B-O}$  : sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O et B et O.

### 1.7.2.3 Condition d'électroneutralité

La dernière critère de stabilité de la phase pérovskite est l'électroneutralité de la structure. Cette condition repose sur l'ionicté de la liaison entre un anion et un cation de la composition  $ABO_3$ , qui est évaluée en se basant sur l'échelle de Pauling, et qui prend en compte la différence d'électronégativité entre A, B et O. La somme des charges des cations A et B doit être égale à la charge totale des anions oxygènes. Cette condition est remplie au moyen d'une distribution de charges appropriée sur les sites A et B ( $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$ )

$$\sum_i^n X_{A_i} Z_{A_i} + X_{B_j} Z_{B_j} = 6 \quad (eq. 19)$$

Où

$X_{A_i}$  et  $X_{B_j}$  : fractions de moles du cation  $A_i$  et  $B_j$  respectivement.

$Z_{A_i}$  et  $Z_{B_j}$  : nombres de valence du cation  $A_i$  et  $B_j$  respectivement.

### 1.7.3 Diagramme de phase du système binaire (PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>)

Le mélange de PbTiO<sub>3</sub> ferroélectriques et de PbZrO<sub>3</sub> antiferroélectrique, miscibles en toutes proportions, forme des solutions solides de PZT (PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>) dont les caractéristiques piézoélectriques et diélectriques sont nettement supérieures à celles des composés initiaux [3].

Les propriétés de ces PZT sont optimales au voisinage de la composition Zr/Ti = 0.48-0.52 qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques [40]. Au-dessus de la température de Curie, le matériau cristallise dans la phase cubique. En dessous de cette température, la distorsion engendre la présence de phases différentes qui dépendront du rapport Zr/Ti :

- Pour  $x < 0.55$ , le matériau possède un moment dipolaire permanent et cristallise avec une structure **rhomboédrique**.
- Pour  $x > 0.45$ , le matériau est plus riche en titane et sa structure est de type **quadratique (tétragonale)**.
- Pour  $0.45 < x < 0.55$ , nous aurons un mélange binaire des phases quadratiques et rhomboédriques. Ces phases sont séparées par une frontière appelée **Frontière de Phase Morphotropique (FPM)**, en anglais : morphotropic phase boundary (PMB). La FPM correspond en fait à un mélange biphasique quadratique/ rhomboédrique, comme le montre le diagramme de phase proposé par Mishra (Fig. I.18) [41], pour un taux de zirconium compris entre 49 et 55 %.

Dans la FPM, les propriétés piézoélectriques seront les plus intéressantes. La largeur de la zone Morphotropique dépend fortement du procédé de fabrication des céramiques [16]. Certains auteurs considèrent qu'il est également possible de modifier cette largeur en introduisant des impuretés dans le réseau cristallin [25].

Dans les céramiques ferroélectriques à base de plomb, la zone morphotropique FPM dépend du facteur de tolérance  $t$  [42] [43].



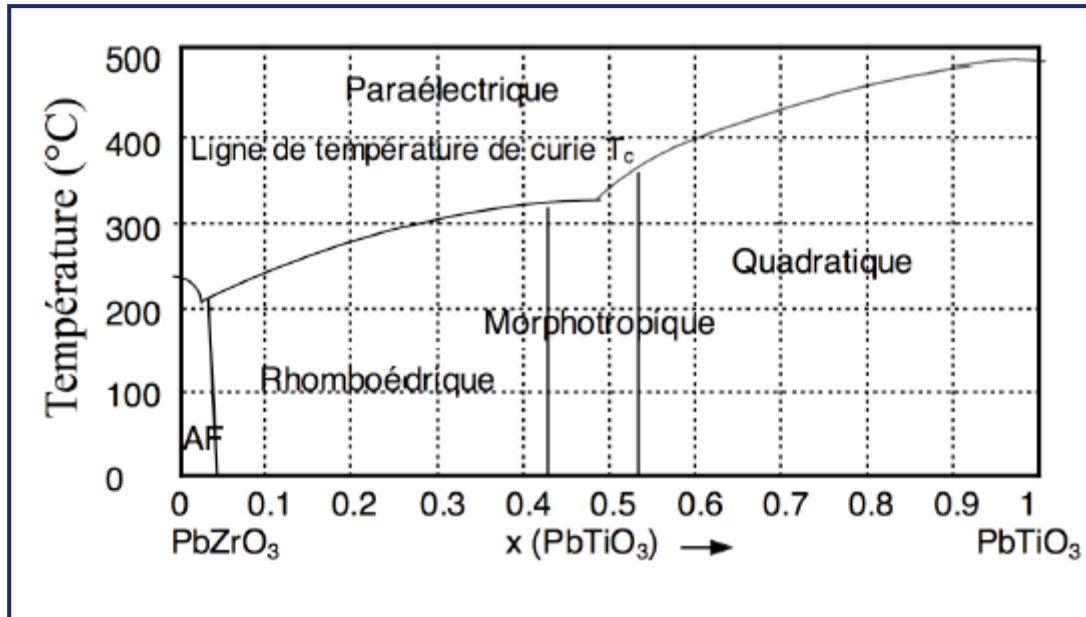


Figure I. 18: Diagramme de phase des solutions solides de  $PbZrO_3$  -  $PbTiO_3$  .

On peut voir les différentes phases de la maille pérovskite (Fig. I.19)[44] avec des axes de polarisation n'ayant pas la même orientation. Dans le cas du système quadratique, phase riche en titane, la polarisation est selon l'une des directions de la maille cubique (paraélectrique) ( $A_4$ ). Dans le cas du système rhomboédrique, riche en zirconium, il y a des axes de polarisation distincts ( $A_3$ ). Dans le cas du système orthorhombique, la maille cubique se déforme selon les axes ( $A_2$ ).

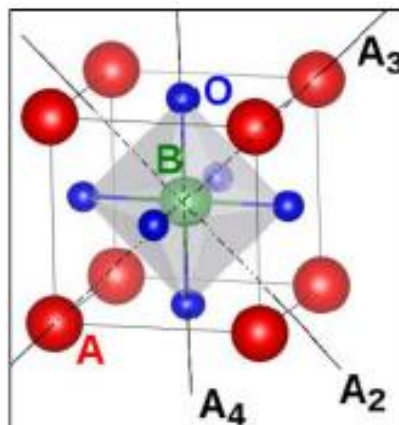


Figure I. 19: Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.

### 1.8 Les PZT pure et les PZT dopés

Les compositions  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{T}_x)\text{O}_3$  sont souvent modifiées par adjonction d'un ou de plusieurs cations qui vont se substituer au  $\text{Pb}^{2+}$  en site A de la pérovskite ou au couple ( $\text{Zr}^{4+}/\text{Ti}^{4+}$ ) en site B. Toutes ces substitutions vont modifier considérablement le comportement et les caractéristiques piézoélectriques des solutions solides de PZT. Les substituants sont appelés "les dopants", ils sont convenablement choisis selon des critères d'iso encombrement et d'iso valence. Suivant leur rayon ionique et leur valence, les dopants sont généralement classés en trois catégories [3] [28] .

- Les dopants de valence égale à celle de l'ion substitué (dopants isovalents).
- Les dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué (dopants accepteurs).
- Les dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué (dopants donneurs).

## Références bibliographiques

- [1] Y. Xu, *Perovskite-type ferroelectrics: part I*. north-holland: Elsevier, 1991. doi: 10.1016/B978-0-444-88354-4.50008-5.
- [2] M. Berretima, « Etude des propriétés diélectriques d'un nouveau matériau céramique:  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3-x\text{Sm}(\text{Fe}^{3+}_{0.5},\text{Nb}^{5+}_{0.5})\text{O}_3$  », ourgla, Algerie, 2014.
- [3] E. A. Neppiras, Xiaohang Luo, et Jiangtao Zeng, « Piezoelectric ceramics 1971: B. Jaffe, W. R. Cook Jr and H. Jaffe. London and New York: Academic Press. 317 pp., £5.50 », 1972. Disponible sur: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:117636472>
- [4] N. G. Eror et D. M. Smyth, « Nonstoichiometric disorder in single-crystalline  $\text{BaTiO}_3$  at elevated temperatures », *J. Solid State Chem.*, vol. 24, p. 235-244, 1978.
- [5] M. SAIDI, « L'effet de dopage d'éléments sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la composition  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  synthétisée par technique Sol-Gel », MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU, Algerie, 2012.
- [6] C. Huber, « Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences », *Matér. Univ. Sci. Technol.*, p. 00203599, 2003.
- [7] G. Chanussot, « Étude expérimentale de certains défauts dans le titanate de baryum monocristallin », *Ann. Phys.*, vol. 14, n° 8, p. 81-106, 1973, doi: 10.1051/anphys/197314080081.
- [8] R. Makhloufi, « Thèse de magister, Université de Biskra(2000). Etudes des séquences réactionnelles de formation de la solution solide :  $\text{Pb}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}(\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{0.05})\text{O}_3$  de structure Pérovskite ».
- [9] P. Robert, in *Matériaux de l'électronique*, in *Traité d'électricité.*, Presses polytechniques romandes,1999,p.225Disponible sur: <https://books.google.dz/books?id=I0gODQAAQBAJ>
- [10] M. Ferrari, R. Campostrini, G. Carturan, et M. Montagna, « Spectroscopy of trivalent europium in gel-derived silica glasses », *Philos. Mag. B*, vol. 65, n° 2, p. 251-260, févr. 1992, doi: 10.1080/13642819208217900.
- [11] J. C. Mage et M. Labeyrie, « Les matériaux diélectriques pour résonateurs hyperfréquences », 1990, p. 6-13. [En ligne]. Disponible sur: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:138097215>

- [12] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th éd. in opensource. new york, 1961.
- [13] S. Hirose, M. A. Manabu Aoyagi, et Y. T. Yoshiro Tomikawa, « Dielectric Loss in a Piezoelectric Ceramic Transducer under High-Power Operation; Increase of Dielectric Loss and Its Influence on Transducer Efficiency », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, n° 5S, p. 2418, mai 1993, doi: 10.1143/JJAP.32.2418.
- [14] D. Guyomar, N. Aurelle, et L. Eyraud, « Simulations of transducer behavior as a function of the frequency and the mechanical, dielectric and piezoelectric losses », in *ISAF '96. Proceedings of the Tenth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, East Brunswick, NJ, USA: IEEE, 1996, p. 365-372. doi: 10.1109/ISAF.1996.602768.
- [15] B. Tiwari et R. N. P. Choudhary, « Frequency–temperature response of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.65-x}\text{Ce}_x\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$  ferroelectric ceramics: Structural and dielectric studies », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 404, n° 21, p. 4111-4116, nov. 2009, doi: 10.1016/j.physb.2009.07.171.
- [16] B. Noheda *et al.*, « Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  », *Phys. Rev. B*, vol. 61, n° 13, p. 8687-8695, avr. 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.61.8687.
- [17] F. A. Kassan-Ogly et V. E. Naish, « The immanent chaotization of crystal structures and the resulting diffuse scattering. I. Mathematical scheme and physical models », *Acta Crystallogr. B*, vol. 42, n° 4, p. 297-306, août 1986, doi: 10.1107/S010876818609818X.
- [18] Y. Tokura et Y. Tomioka, « Colossal magnetoresistive manganites », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 200, n° 1-3, p. 1-23, oct. 1999, doi: 10.1016/S0304-8853(99)00352-2.
- [19] R. Fournié et R. Coelho, « Diélectriques - Bases théoriques », *Convers. L'énergie Électr.*, févr. 2000, doi: 10.51257/a-v1-d2300.
- [20] M. Shimazu, M. Tsukioka, N. Mitobe, S. Kuroiwa, et S. Tsutsumi, « Effect of gadolinium content on the thermal volume change of  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ – $\text{Ba}_3\text{NaGdNb}_{10}\text{O}_{30}$  solid solutions at ferroelectric phase transition temperature », *J. Mater. Sci.*, vol. 25, p. 4525-4530, 1990.
- [21] G. Lippman, « Principe de la conservation de l'électricité" », *Ann. Chim. Phys.*, vol. 24, p. 145, 1881.
- [22] J. P. Boyeaux et F. M. Michel-Calandini, « Small polaron interpretation of  $\text{BaTiO}_3$  transport properties from drift mobility measurements », *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 12, n° 3, p. 545, févr. 1979, doi: 10.1088/0022-3719/12/3/021.

- [23] B. Guiffard, « Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluorure », 1999. Disponible sur: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:193545424>
- [24] L. E. Cross, « Relaxor ferroelectrics », *Ferroelectrics*, vol. 76, n° 1, p. 241-267, 1987, doi: 10.1080/00150198708016945.
- [25] D. Berlincourt, « Piezoelectric ceramic compositional development », *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 85, n° S1, p. S19-S19, mai 1989, doi: 10.1121/1.2026855.
- [26] J. C. Burfoot et G. W. Taylor, *Polar Dielectrics and Their Applications*. University of California Press, 1979. doi: 10.1525/9780520315334.
- [27] R. Lakhmi, « Etude de micropoutres sérigraphiées pour des applications capteurs », nov. 2011.
- [28] P. V. Lambeck et G. H. Jonker, « Ferroelectric domain stabilization in BaTiO<sub>3</sub> by bulk ordering of defects », *Ferroelectrics*, vol. 22, n° 1, p. 729-731, janv. 1978, doi: 10.1080/00150197808237382.
- [29] G. Shirane, H. Danner, et R. Pepinsky, « Neutron Diffraction Study of Orthorhombic BaTiO<sub>3</sub> », *Phys. Rev.*, vol. 105, n° 3, p. 856-860, févr. 1957, doi: 10.1103/PhysRev.105.856.
- [30] S. B. Krupanidhi, N. Maffei, M. Sayer, et K. El-Assal, « rf planar magnetron sputtering and characterization of ferroelectric Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> films », *J. Appl. Phys.*, vol. 54, n° 11, p. 6601-6609, nov. 1983, doi: 10.1063/1.331895.
- [31] P. Chen, Y. Xu, N. Wang, A. R. Oganov, et W. Duan, « Effects of ferroelectric polarization on surface phase diagram: Evolutionary algorithm study of the BaTiO<sub>3</sub> (001) surface », *Phys. Rev. B*, vol. 92, n° 8, p. 085432, août 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.92.085432.
- [32] R. Guo, L. E. Cross, S.-E. Park, B. Noheda, D. E. Cox, et G. Shirane, « Origin of the High Piezoelectric Response in PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, n° 23, p. 5423-5426, juin 2000, doi: 10.1103/PhysRevLett.84.5423.
- [33] A. G. Chynoweth, « Surface Space-Charge Layers in Barium Titanate », *Phys. Rev.*, vol. 102, n° 3, p. 705-714, mai 1956, doi: 10.1103/PhysRev.102.705.
- [34] H. Thurnauer et J. W. Deaderick, « Ceramic insulation », 1945. Disponible sur: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:138497339>

- [35] B. Jaffe, R. S. Roth, et S. Marzullo, « Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics », *J. Appl. Phys.*, vol. 25, n° 6, p. 809-810, juin 1954, doi: 10.1063/1.1721741.
- [36] H. E. Suess, « V. M. Goldschmidt and the origin of the elements », *Appl. Geochem.*, vol. 3, n° 4, p. 385-391, juill. 1988, doi: 10.1016/0883-2927(88)90119-9.
- [37] H. L. Yakel, « On the structures of some compounds of the perovskite type », *Acta Crystallogr.*, vol. 8, n° 7, p. 394-398, juill. 1955, doi: 10.1107/S0365110X55001291.
- [38] R. Roukos, « Transitions de phases dans des oxydes complexes de structure pérovskite: cas du système  $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - x\text{CaTiO}_3$  ».
- [39] Pauling, L, *The Nature of the Chemical Bond*. new -york: cornell university press, 1967.
- [40] M. E. Lines et A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford University Press, 2001. doi: 10.1093/acprof:oso/9780198507789.001.0001.
- [41] S. K. Mishra, A. P. Singh, et D. Pandey, « Thermodynamic nature of phase transitions in  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ceramics near the morphotropic phase boundary. I. Structural studies », *Philos. Mag. B*, vol. 76, n° 2, p. 213-226, août 1997, doi: 10.1080/01418639708241086.
- [42] W.-C. Lee, C.-Y. Huang, L.-K. Tsao, et Y.-C. Wu, « Crystal Structure, dielectric and ferroelectric properties of  $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics », *J. Alloys Compd.*, vol. 492, n° 1-2, p. 307-312, mars 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.11.083.
- [43] D. I. Woodward, J. Knudsen, et I. M. Reaney, « Review of crystal and domain structures in the  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  solid solution », *Phys. Rev. B*, vol. 72, n° 10, p. 104110, sept. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.104110.
- [44] H. Menasra, « Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire:  $\text{Pb}_{0,95}(\text{La}_{1-z}, \text{Bi}_z)_{0,05}[(\text{Zr}_{0,6}, \text{Ti}_{0,4})_{0,95}(\text{Mn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0,05}]\text{O}_3$  », doctorat, mohamed khider biskra, Biskra, Algérie, 2015.

**CHAPITRE II**  
**PROCEDE DE SYNTHESE**  
**ET TECHNIQUES**  
**EXPERIMENTALES DE**  
**CARACTERISATION**

# **CHAPITRE II**

## **PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE CARACTÉRISATION**

### **2.1 Introduction**

Ce chapitre présente les différentes étapes de la synthèse des poudres de PSLBZT non dopées et dopées par la méthode classique (solide –solide) dite méthode conventionnelle (MC), qui consiste à faire réagir, à haute température (vers 900 °C), un mélange d'oxydes ou bien de carbonates des espèces à introduire. La synthèse par la voie solide est facile à mettre en œuvre, peu coûteuse et nécessite relativement peu de matériels [1]. Par contre, cette méthode présente une hétérogénéité du mélange de réactifs, composé de nombreux grains de phases différentes, ce qu'il faut toujours prendre les précautions nécessaires pour éliminer ces imperfections et que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des particules et qu'ils soient très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximum et réduire la distance de diffusion des réactifs.

L'objectif du choix de cette méthode consiste à maîtriser les tailles de cristallites et les surfaces spécifiques afin de définir au mieux les propriétés macroscopiques stables et donc durables. Cette méthode ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel elle doit être utilisée (la taille des grains, la porosité, l'état de surface, l'homogénéité, etc...). À l'échelle industrielle, les économies d'énergie favorisent les méthodes ne nécessitant pas de hautes températures.

Les principales étapes d'élaboration de la poudre sont :

- La synthèse de la poudre.
- La calcination.
- La mise en forme.
- Le frittage.



Les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation préliminaire des matériaux élaborés, permettant d'explorer les propriétés structurales et électriques seront aussi présentées. Ainsi, nos matériaux élaborés, comment peut-on dire qu'on a obtenu ce qu'on voulait au départ ou bien qu'a-t-on obtenu précisément ? Cette seconde démarche se résume à la caractérisation des matériaux élaborés.

## 2.2 Le procédé voie solide

### 2.2.1 Matériaux élaborés

Les PZT sont des matériaux largement utilisés dans diverses applications, mais rarement dans une formulation chimique simple. Ils sont souvent modifiés par l'introduction d'éléments de substitution (dopants) dans les sites-A ou les sites-B, de leur structure pérovskite  $ABO_3$ . Le rôle des dopants est généralement l'amélioration des propriétés de ces matériaux en vue de leurs adaptations à des applications bien spécifiques.

Dans la présente étude, nous avons choisi une composition de PZT (non dopé et dopé) située dans la zone morphotropique ( $Zr : Ti = 30 : 70$ ) et pour étudier l'effet de dopage, nous avons choisi pour la même composition le Bi comme élément additif au site "A" de  $Pb_{0.95-x}La_{0.03}Sm_{0.02}Bi_x(Zr_{0.3}Ti_{0.7})_yO_3$  avec  $x\% = 0, 2, 4, 8, 10\%$ , abrégé PLSBZT.

#### Pourquoi le bismuth ?

Les préoccupations environnementales liées à la présence de plomb toxique dans les produits commerciaux ont poussé les sociétés scientifiques à rechercher des matériaux de remplacement à faible teneur en plomb ou sans plomb [2]. En raison de la configuration électronique « paire inerte »  $6s^2$  de  $Bi^{3+}$  similaire à celle du cation  $Pb^{2+}$ , les pérovskites à base de Bi ( $Bi^{3+}$  sur le site A) sont considérées comme des alternatives prometteuses aux ferroélectriques à base de Pb [3]. Dans notre étude actuelle,  $Bi^{3+}$  a été dopé dans un système PLSZT [ $Pb_{(0.95-x)}La_{0.03}Sm_{0.02}Bi_x(Zr_{0.3}, Ti_{0.7})_yO_3$ ] et son effet sur des différentes propriétés a été étudié et rapporté.

Les matériaux élaborés (Tab. II.1) par voie solide répondent aux compositions chimiques suivantes :

## Chapitre II : Procédé de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

- Zircono-titanate de plomb non dopé au bismuth  $Pb_{0.95} La_{0.03} Sm_{0.02} (Zr_{0.3}, Ti_{0.7})_{0.9875} O_3$  désigné par PLSZT 30/70 (pur).
- Zircono-titanate de plomb dopé au Bismuth  $Bi^{3+}$  à (2%, 4%, 8%, 10 % atomique) :  $Pb_{(0.95-x)} La_{0.03} Sm_{0.02} Bi_x (Zr_{0.3}, Ti_{0.7})_y O_3$  désigné respectivement par PLSB<sub>2</sub>ZT, PLSB<sub>4</sub>ZT, PLSB<sub>8</sub>ZT, PLSB<sub>10</sub>ZT. L'ion Bismuth  $Bi^{3+}$  vient se substituer au plomb  $Pb^{2+}$  dans le site A de la structure pérovskite. Son rayon ionique ( $r Bi^{3+} = 1.17\text{Å}$ ) est voisin de celui du  $Pb^{2+}$  ( $r Pb^{2+} = 1.49\text{Å}$ ).

*Tableau II. 1: Compositions et désignation des matériaux choisis.*

Matériaux	% atomique	Formule chimique	Désignation	Facteur « t »
Pur	0%	$Pb_{0.95} La_{0.03} Sm_{0.02} (Zr_{0.3}, Ti_{0.7})_{0.9875} O_3$	PLSZT	0.83093
Dopés	2%	$Pb_{0.93} La_{0.03} Sm_{0.02} Bi_{0.02} (Zr_{0.3}, Ti_{0.7})_{0.9825} O_3$	PLSB <sub>2</sub> ZT	0.83059
	4%	$Pb_{0.91} La_{0.03} Sm_{0.02} Bi_{0.04} (Zr_{0.3}, Ti_{0.7})_{0.9775} O_3$	PLSB <sub>4</sub> ZT	0.90345
	8%	$Pb_{0.87} La_{0.03} Sm_{0.02} Bi_{0.08} (Zr_{0.3}, Ti_{0.7})_{0.9675} O_3$	PLSB <sub>8</sub> ZT	0.98784
	10	$Pb_{0.85} La_{0.03} Sm_{0.02} Bi_{0.1} (Zr_{0.3}, Ti_{0.7})_{0.9625} O_3$	PLSB <sub>10</sub> ZT	0.98686

L'introduction du dopant bismuth augmente la concentration en lacunes d'oxygène, puisque les ions oxygène quittent leurs sites pour maintenir l'électroneutralité perturbée par le déficit de charges dans les sites A. Nous savons que ce genre de défauts ponctuels (lacunes d'oxygène) est une entité très citée dans divers travaux comme responsable des phénomènes de pertes mécaniques et diélectriques [4][5] par son interaction avec parois de domaines ferroélectriques.

### 2.2.2 Matières premières

Les matériaux ont été élaborés à partir des poudres commerciales, dont le nom, la formule chimique, la masse molaire, la pureté et la provenance sont rassemblées dans le tableau II.2.

Tableau II. 2: Références et caractérisations des oxydes de bases.

Produits commercialisés	Masse molaire (g/mol)	Degré Pureté chimique (%)	Fournisseur
PbO	223.20	99	Biochem
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	348.717	99.2	Alfa Aesar
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	138.905	99	Alfa Aesar
ZrO <sub>2</sub>	123.22	99	Biochem
TiO <sub>2</sub>	79.87	99	Biochem
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	465.957	99	Alfa Aesar

## 2.3 Procédé d'élaboration

### 2.3.1 Préparation de la céramique

La mesure des propriétés diélectriques des matériaux céramiques de type PZT demande une préparation spéciale qui permet d'obtenir des échantillons denses, homogènes, dépourvus de cassures et présentant des faces bien lisses. La fabrication des céramiques se fait en plusieurs étapes comme en peut le voir sur l'organigramme de la Fig. II. 1.

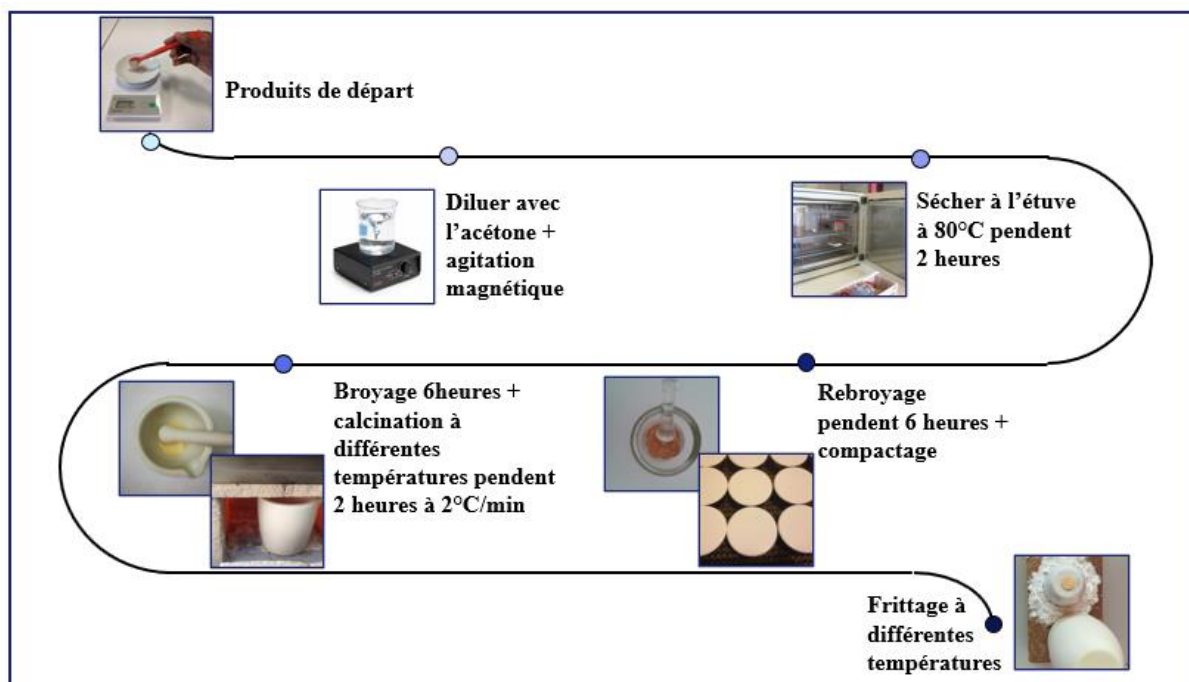


Figure II. 1: Organigramme montrant les étapes de préparation des échantillons.

### 2.3.1.1 Dosage et mélange

Les poudres de départ (oxydes de bases et dopants) sont pesées à l'aide d'une balance de précision de type *ALS 220 - 4N* ;  $d = 0,1$  mg, et mélangées en quantités stœchiométriques en respectant l'équation de la réaction. Ce mélange peut se faire en milieu acétonique dans un bécher. Il faut noter que notre choix de l'acétone s'est basé sur le fait que celui-ci possède un point d'évaporation bas, ce qui facilite le séchage, en plus que celui-ci ne réagit avec aucun produit du mélange. L'étape d'homogénéisation de la poudre du mélange est réalisée par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique, et cela, pendant 6 heures. Puis, le mélange obtenu est séché à 80 °C dans une étuve pendant 2 heures.

### 2.3.1.2 Broyage

Après un étuvage à 80 °C pendant 2 heures, la poudre est broyée dans un mortier en verre pendant plusieurs heures (six heures), afin de former rapidement une phase par diffusion (solide-solide).

### 2.3.1.3 Calcination

La calcination a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définie. Dans ce but, les échantillons placés sur une plaque en céramique sont soumis à un cycle thermique au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase pérovskite du PZT [6]. La calcination consiste en un traitement thermique du mélange suivant trois étapes :

- Une augmentation de la température à une vitesse de 2 °C/min jusqu'à 1050°C (inférieure à la température de frittage pour éviter une densification prématurée).
- Une stabilisation à 1050 °C pendant 2 heures pour permettre la réaction chimique.
- Puis d'une diminution de la température jusqu'à l'ambiante, suivant la même pente.

La calcination de nos échantillons a été effectuée dans un four (*Nabertherm-D 2804 Lilienthal/Bremenau*) à régulation programmable permettant d'ajuster les principaux paramètres du traitement, qui influent directement sur la formation de la phase recherchée, qui sont : la température, la vitesse de montée en température, la durée du palier thermique et la rampe de refroidissement (Fig. II.2)

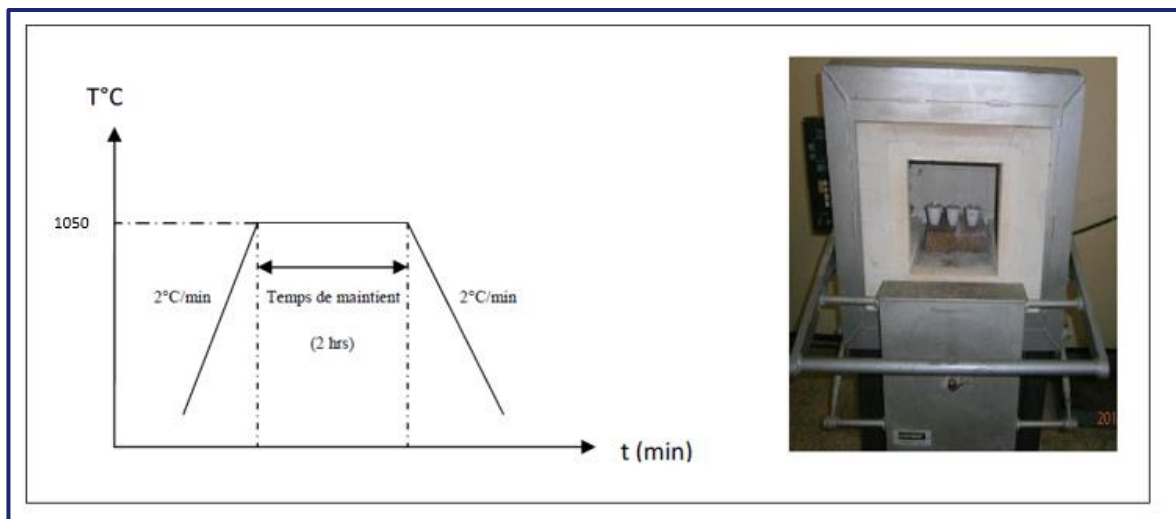


Figure II. 2: Four programmable et Schéma de cycle de calcination.

### 2.3.2 Frittage

Trois principales étapes sont réalisées pour la préparation des échantillons pour le frittage (Fig. II.3) [7]:

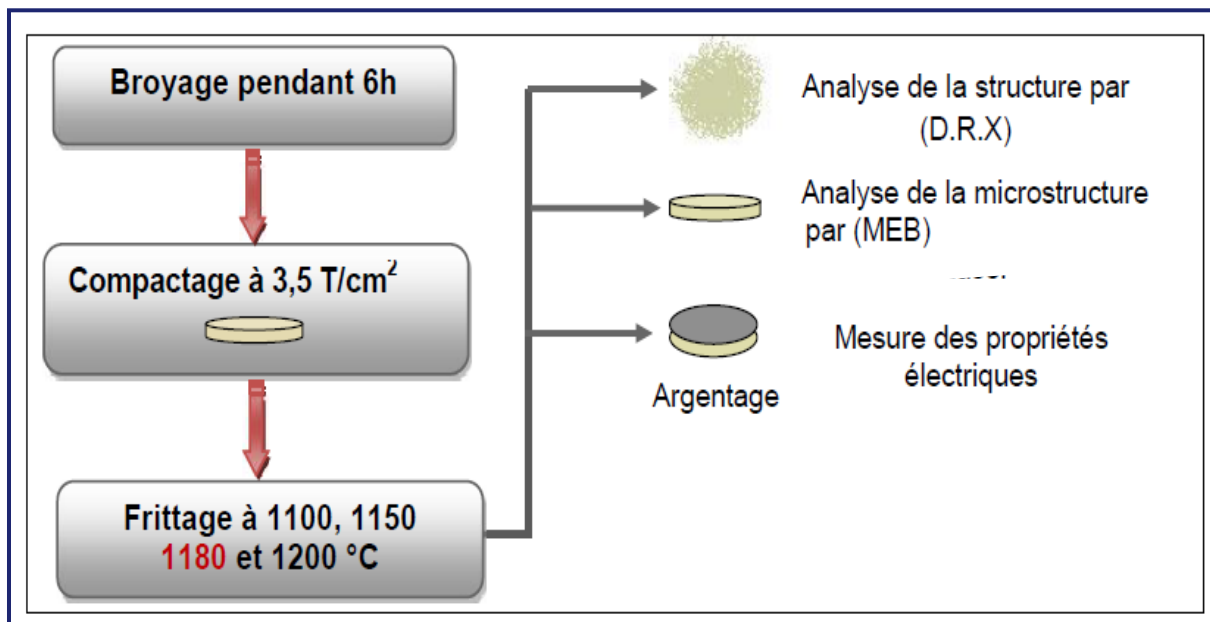


Figure II. 3: Principales étapes de préparation des échantillons de PZT pour frittage .

### 2.3.2.1 Reboyage

En général, la taille des grains après calcination n'est pas optimale pour réussir les étapes ultérieures. La poudre obtenue est donc broyée en particule de dimension bien déterminée [8] [9]. On réalise un deuxième broyage afin de réduire les agglomérats formés lors de l'étape de calcination et pour affiner la poudre. Sa durée est de 6 heures.

### 2.3.2.2 La mise en forme

Pour faciliter les réactions à l'état solide, la poudre est compactée à l'aide d'une presse manuelle hydrostatique (figure II.4) avec un moule qui donne la forme cylindrique aux pastilles d'environ 13 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur (1 g de poudre). Le produit issu de la compression est appelé (pièce à vert) ou (cru). La compression permet de mettre en contact les particules de poudre et d'augmenter les points de contact entre les grains sous l'action d'une pression, par glissement, écrasement des agglomérats et fragmentation des grains les plus durs, cette étape donne une tenue mécanique au produit avant le frittage[10] .



*Figure II. 4: La presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles.*

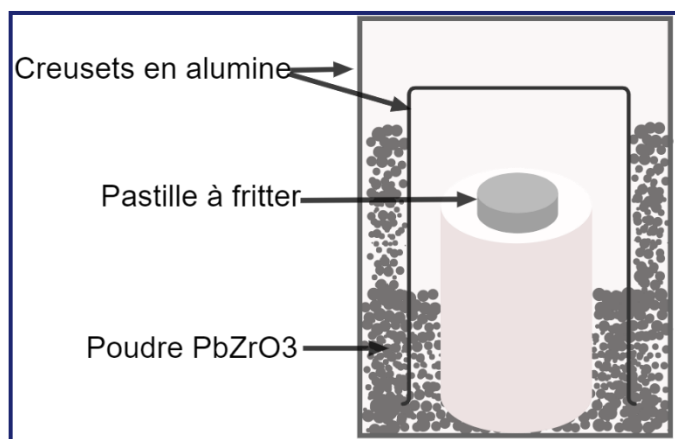
### 2.3.2.3 Mécanisme de frittage

Le procédé le plus général pour l'obtention des pièces massives en céramique est le frittage [11] [12]. Il peut être défini comme la consolidation par action de la chaleur d'une agglomération granulaire plus ou moins compacte, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs de ses constituants. Il minimise l'énergie libre de surface d'un solide [13] .

Nos céramiques subissent un frittage naturel sous air selon le cycle suivant :

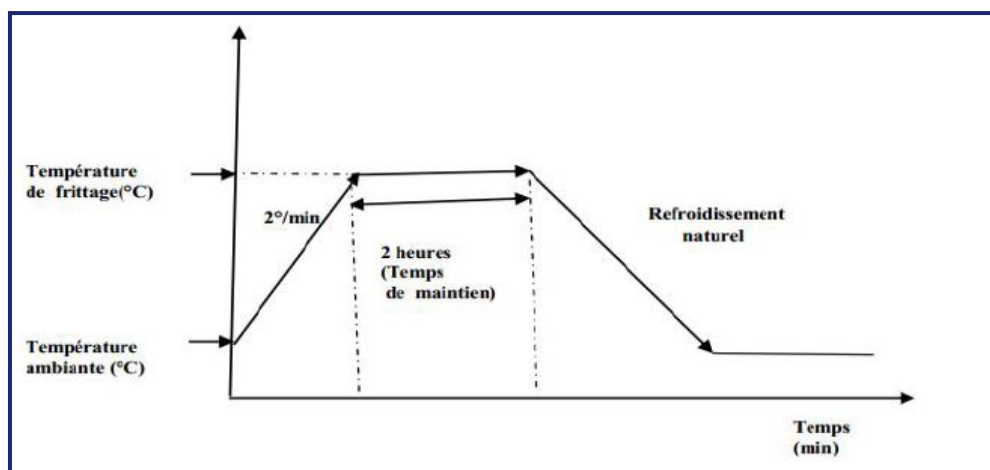
- Une montée en température à une vitesse de 2 °C/min jusqu'à la température de frittage 1180 °C. Ce deuxième traitement thermique a pour but de densifier la céramique, en permettant aux grains de croître, diminuant ainsi la porosité [14].
- Suivie d'un palier de 2 heures, à ce stade, les pores ouverts diminuent de volume jusqu'à se scinder en de nombreux pores fermés.
- Puis une descente jusqu'à l'ambiante à une vitesse de 2 °C/min.

Pour remédier aux pertes de plomb par sublimation lors du frittage, nous effectuons le frittage dans une atmosphère riche en plomb en utilisant le  $\text{PbZrO}_3$  [15] [16] comme lit de poudre (poudre d'enrobage ou poudre d'atmosphère). Ceci permet de maintenir une tension de vapeur en  $\text{PbO}$  supérieure à celle de la céramique à fritter. Le dispositif de frittage constitué d'un double creuset et d'un couvercle en alumine permettant de maintenir une atmosphère sursaturée en plomb est présenté dans la figure II.5.



*Figure II. 5:Dispositif de frittage*

Les échantillons à fritter sont placés sur le petit creuset en alumine, en évitant le contact entre les pastilles frittées [17], le creuset est ensuite placé sur une nappe d'alumine au sein de laquelle une quantité (1 g) de  $\text{PbZrO}_3$ . Finalement, on couvre notre creuset avec un autre plus grand selon la figure II.5 et on place l'ensemble dans le four sous les températures 1150, 1180, 1200 °C selon le cycle thermique de la figure II.6.



*Figure II. 6: Cycle thermique de frittage.*

Les pastilles ainsi réalisées sont pesées afin de contrôler par la suite leurs pertes de masse avant et après frittage (elles ne doivent pas dépasser les 2 % [18]). L'objectif de cette partie de compaction est d'obtenir des échantillons avec la meilleure compacité accrue possible.

## 2.4 Caractérisation des céramiques élaborées et appareillage

Dans ce chapitre, nous présentons également les différentes techniques de caractérisation des échantillons au cours du processus d'élaboration.

### 2.4.1 La densité et la porosité des céramiques

La densité ou la masse volumique a un impact important sur les propriétés structurales et électriques de la céramique. Elle dépend fortement de la température de frittage et elle peut être influencée par les densités des éléments constituants ou modifiants, cette céramique. La qualité



du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [19].

Pour définir la température de frittage pour les échantillons choisis dans cette étude, des mesures de densité sont réalisées à partir des mesures géométriques (diamètre et épaisseur) sur chaque pastille pour les cinq échantillons frittés à différentes températures (1150, 1180, et 1200 °C). La densité des pastilles est donnée par la relation suivante :

$$D_{exp} = \frac{m}{\pi \left(\frac{r}{2}\right)^2 e} \quad (eq. 20)$$

$D_{exp}$  : la densité expérimentale de la céramique obtenue après frittage.

$m$  : masse de l'échantillon (g).

$r$  : diamètre de l'échantillon (cm)

$e$  : épaisseur de l'échantillon (cm).

Cependant, la densité théorique est calculée à partir de quantité stœchiométrique et de la structure cristalline de l'échantillon, fournit par les résultats de la diffraction des rayons X. La relation de la densité théorique est comme suit :

$$D_{th} = \frac{Z M}{V N_A} \quad (eq. 21)$$

$Z$  : le nombre de motifs par maille élémentaire

$M$  : la masse molaire du composé (g/mol).

$V$  : le volume de la maille élémentaire (cm<sup>3</sup>).

$N_A$  : le nombre d'Avogadro (6.02 x 10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>)

Le but le plus important dans l'étude de la porosité en fonction de la température est d'avoir des échantillons de céramiques encore moins poreux, parce que leurs propriétés mécaniques dépendent de leur porosité. La porosité est exprimée par la relation :

$$porisité = 1 - \frac{D_{exp}}{D_{th}} \quad (eq. 22)$$

## 2.4.2 Analyse de la structure des phases par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X par des échantillons polycristallins est probablement la technique de caractérisation la plus utilisée dans le domaine de la science des matériaux. La connaissance des propriétés structurales et microstructurales des échantillons pulvérulents ou polycristallins s'avèrent, en effet, nécessaire dans de nombreuses applications. C'est ainsi que la diffraction par les poudres joue un rôle primordial dans l'étude des propriétés physiques, mécaniques et chimiques des matériaux. Cette méthode nous permet de vérifier l'état d'avancement de la réaction, les phases en présence, leur proportion, leur structure cristalline, les paramètres de maille, la taille des cristallites, la pureté de nos matériaux. L'objectif étant la détermination structurale, autrement dit la recherche des positions atomiques dans la maille cristalline [20].

### 2.4.2.1 Principe de l'analyse

Cette technique de base à toute étude cristallographique repose sur les deux faits suivants :

- Structure périodique du cristal
- Nature électromagnétique des rayons X.

La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayon X de longueur d'onde ( $\lambda$ ) connue produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fente Soller) et de fenêtre située avant et après l'échantillon. Ce dernier est placé sur un porte-échantillon qui tourne autour d'un axe, permettant d'augmenter le nombre d'orientations des plans réticulaire (hkl). Et donc le faisceau est diffracté par les plans cristallographiques. Les conditions de diffraction suivent la loi de Bragg :

$$2.d_{hkl}.\sin (\Theta) = \lambda \quad (eq. 23)$$

Avec :

$d_{hkl}$  : distance réticulaire

$\Theta$  : angle de Bragg (rad)

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident (Å)

La figure II.7 représente le schéma DRX à poudre avec un montage en réflexion dit de Bragg-Brentano. Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme  $I=f(2\theta)$ . Les diffractogrammes des matériaux existants sont répertoriés dans le fichier JCPDF. Le logiciel de dépouillement utilisé pour l'indexation des différentes raies est l'X'Pert High Score.

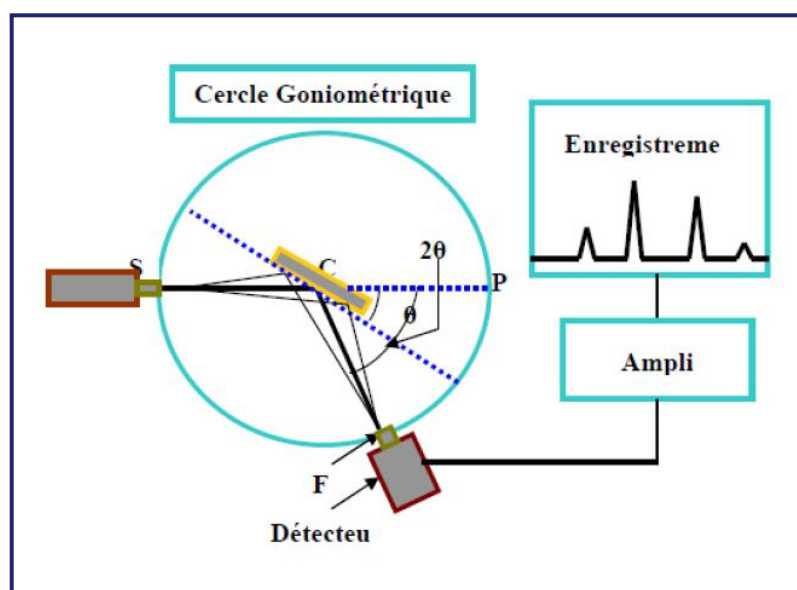


Figure II. 7 : Schéma d'un diffractomètre à compteur

### 2.4.2.2 Appareillage

L'analyse radio cristallographique de nos échantillons à température ambiante a été réalisée à l'aide du diffractomètre BRUCKER-AXS type D8 ADVANCE qui est installé à l'université de Biskra (Fig. II.8). Ce diffractomètre est caractérisé par des rayons X qui ont été produit à partir d'une source de radiation  $\text{Cu K}\alpha$  ayant une longueur d'onde  $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ , avec une tension d'accélération de 40KV et un courant de 40 mA. Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante avec  $2\theta$  entre  $10^\circ$  et  $90^\circ$ . Le logiciel utilisé pour l'indexation des différentes raies est l'X'Pert High Score.



*Figure II. 8: Vue générale sur le diffractomètre de rayons X*

### 2.4.2.3 Obtention des spectres

Le diagramme de poudre (il faut préciser que la poudre doit être finement broyée pour obtenir un diagramme exploitable) constitue une empreinte digitale de l'espèce cristalline. On peut l'utiliser pour son identification si on dispose d'un fichier de diagramme de toutes les espèces cristallines connues. Un tel fichier a été constitué par L'A.S.T.M. (American Society for Testing Materials). La méthode des poudres fournit ainsi une liste de valeurs ( $d_n$ ,  $I_n$ ). Cette liste est caractéristique d'une espèce cristalline : celle des  $d_n$  est spécifique du réseau, celle de  $I_n$  est spécifique de la structure. Pour la recherche manuelle d'une espèce, on peut utiliser la méthode des trois raies, l'expérience a montré que dans la plupart des cas les trois couples ( $d_1$ ,  $I_1$ ), ( $d_2$ ,  $I_2$ ), ( $d_3$ ,  $I_3$ ) qui correspondent aux trois raies les plus intenses suffisaient pour identifier la substance. Le fichier couvre actuellement plusieurs dizaines de milliers de substances, minérales et organiques [21] .

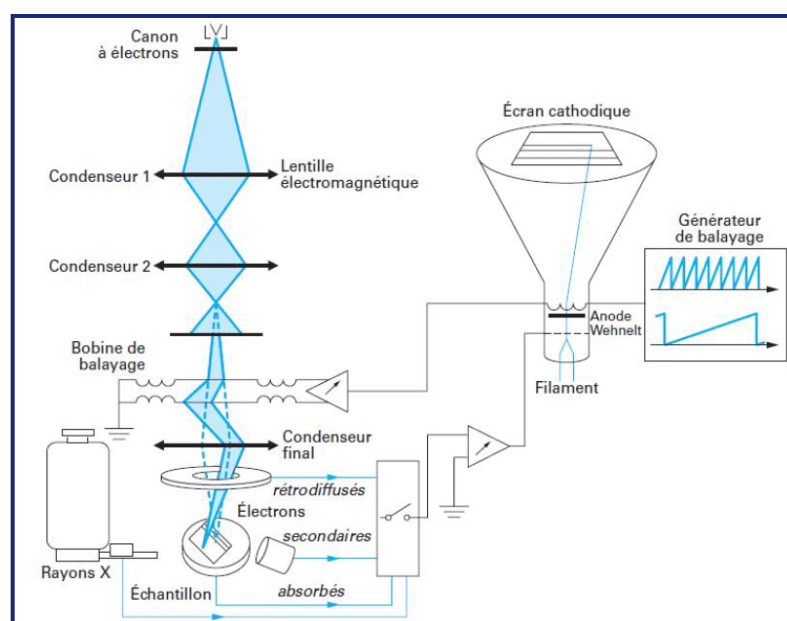
### 2.4.3 Analyse par MEB

#### 2.4.3.1 Principe de fonctionnement

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyse basé sur les interactions électrons-matière, piloté par un ordinateur grâce à un logiciel d'exploitation

permettant de produire des images en haute définition de la surface ou de la tranche d'un échantillon. Ces analyses ont pour but d'étudier la morphologie de nos échantillons à la température de calcination et frittage.

Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon, et les électrons réfléchis sont collectés par un détecteur (Fig. II.9), le signal ainsi obtenu est transformé en un point lumineux sur l'écran d'un tube à rayons cathodiques, la brillance de ce point dépend de l'intensité du signal détecté, et sa position sur l'écran correspond à celle du point frappé par le faisceau d'électrons [21] [22].



**Figure II. 9:** Schéma de pénétration du faisceau d'électron dans un échantillon en MEB.

### 2.4.3.2 Obtention des micrographies

Les micrographies de nos échantillons calcinés et frittés sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM-6390lv de l'université de Biskra (Fig. II.10).

En raison du caractère d'isolant électrique de nos céramiques, l'observation à l'aide du MEB a nécessité la métallisation préalable des échantillons (pastilles) par une fine couche d'or palladium, ou de carbone, qui assure l'évacuation des charges suite au bombardement de

l'échantillon par le faisceau primaire d'électrons. Cette technique permet d'obtenir une meilleure résolution de l'image.



*Figure II. 10: microscope électronique à balayage JEOL JSM-6390 lv*

### 2.4.4 Mesure de la densité

La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [23]. La densité maximale correspond au produit de meilleure qualité. La densité des pastilles frittées est déterminée à partir des mesures géométriques (diamètre et épaisseur) sur chaque pastille frittée à 1180 °C, à l'aide d'une palme électronique.

La densité expérimentale du matériau est obtenue à partir des mesures géométriques (eq 20) alors que la densité théorique est obtenue à partir des résultats de la diffraction des rayons X fournissant les paramètres de maille.

### 2.4.5 Techniques de Caractérisation électrique

#### 2.4.5.1 Préparation des échantillons (Argentage)

L'argentage est une étape importante qu'on effectue avant de commencer les mesures diélectriques, les pastilles frittées de 13 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur, sont métallisées sur les deux faces par un dépôt d'une fine couche d'argent à l'aide d'un pulvérisateur

cathodique, afin d'assurer un meilleur contact avec les électrodes (appareil de mesure). Après séchage, les pastilles métallisées vont subir une calcination à 750 °C pendant 30 minutes pour la fusion et l'accrochage de la pâte, le contrôle de vitesse est nécessaire afin d'éviter le bullage, la carbonisation des composants organiques de la couche et avoir des pastilles non poreuses.

Cette méthode consiste à étudier la réponse d'un échantillon céramique soumis à l'action d'un champ alternatif de fréquence variable. Cette réponse, appelée, dans le cas des isolants, permittivité diélectrique  $\epsilon$ . Elle traduit l'état de polarisation d'un diélectrique.

### 2.4.5.2 Cellule et dispositif de mesure

La pastille est placée entre deux électrodes cylindriques. Ces électrodes en cuivre sont électriquement isolées et situées à l'intérieur d'un tube en verre qui permet de réaliser les mesures sous vide dynamique ou sous atmosphère contrôlée. Pour éliminer toute trace d'humidité, un piège à azote liquide complète l'ensemble du système. Pour les mesures en températures, une résistance chauffante entoure la cellule de mesure. Celles-ci sont connectées à un pont d'impédance 4284A qui permet des mesures électriques en fréquence allant de 10 Hz jusqu'à 1 MHz et dans une gamme de température de l'ambiante jusqu'à 800 K (Fig.II.11). Ces mesures électriques sont effectuées au sein de laboratoire des matériaux ferroélectriques (LMF) de l'Université de SFAX (Tunisie).

Cet appareil permet d'évaluer les grandeurs R (répartition des éléments) , L ( Dimension ) et C (composition de l'échantillon) sur une gamme de fréquences s'étendant de 10 Hz à 1 MHz. Il génère des signaux sinusoïdaux de 5 mV à 2 V de 50  $\mu$ A à 20 mA pour le courant. Le HP 4284A permet de mesurer la capacité et le facteur de perte avec une précision de base de  $\pm 0,05$  % pour la capacité et de 0,0005 % pour le facteur de perte à toutes les fréquences.

Le régulateur Linkam T95, utilisant des vitesses variant de 0 à 999,9 °C/min assure la programmation en température. Les mesures en températures et en fréquences sont ainsi automatisées.

La cellule THMSE600 qui permet de créer un environnement thermique de faible gradient thermique autour de l'échantillon. Ce four de forme cylindrique permet d'atteindre facilement des températures de 800 K.

Le multimètre de type Hp-34401A pour mesurer la variation de tension aux bornes d'un thermocouple de type K.

Les différents composants du dispositif : échantillon, four, thermocouple, pont d'impédance et régulateur sont commandés par un microordinateur à l'aide d'un programme écrit en Quick Basic permettant l'acquisition et l'enregistrement de mesures diélectriques.



*Figure II. 11: Pont d'impédance et cellule de mesures diélectriques de type HP/Agilent 4284A. (LMF-SFAX).*

### 2.4.5.3 Mesures diélectriques

Les qualités électriques des échantillons céramiques sont liées aux propriétés suivantes ou à leurs combinaisons.

- Permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ ).
- Résistivité ( $\rho$ ).
- Facteur de pertes ( $\tan\delta$ )
- Rigidité diélectrique.



### 2.4.5.4 Mesure de la permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ )

Du point de vue théorique, Un diélectrique placé entre deux électrodes est modélisé par un circuit équivalent constitué d'une capacité et d'une résistance de fuites montées en parallèle. La première composante est due à l'existence de la polarisation contribuant à l'effet capacitif et la deuxième traduit les effets de pertes diélectriques et de la conductivité [24].

Mesurée par Le RCL-mètre HP 4284A, la permittivité diélectrique relative des cinq compositions frittées à 1180°C est donnée par la simplification de (eq5) dans (eq4) , et on obtient :

$$\epsilon_r = \frac{C}{0.695 \left(\frac{d}{e}\right)^2} \quad (eq. 24)$$

Avec :

$\epsilon_r$  : La permittivité relative (F/m).

$C$  : Capacité de l'échantillon (F).

$d$  : Diamètre de l'échantillon (m).

$e$  : épaisseur du diélectrique (m).

### 2.4.5.5 Mesure du Facteur de dissipation ( $\tan \delta$ )

Ce facteur, qui varie selon la température et la fréquence, joue un rôle important, car il caractérise, par cycle, la perte d'énergie due à la création et à l'orientation des dipôles. Cette perte d'énergie se traduit par une augmentation de température. La tangente de l'angle de perte de tous les échantillons frittés à 1180 °C est mesuré par la relation indiquée en (eq6) en utilisant le RCL-mètre HP 4284A

#### 2.4.5.5.1 Mesure la conductibilité électrique( $\sigma$ )

Nous avons mesuré la conductibilité électrique, de tous les échantillons frittés à 1180°C, à partir de la mesure de leur résistivité résistance à l'aide du même appareillage : Pont d'impédance Agilent (LCR mètre 4284 et Cellule de mesure), décrit dans la mesure précédente.

## Chapitre II : Procédé de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

---

La résistivité  $\rho$ , intrinsèque au matériau, est liée à la résistance  $R$  du matériau par la relation suivante (eq 9) [25]. En insérant cette dernière dans (eq 10), nous obtenons la relation de la conductibilité électrique suivante :

$$\lambda = \frac{1}{R \left(\frac{S}{d}\right)} \quad (\text{eq. 25})$$

Avec :

$\gamma$  : La conductibilité électrique (A/V).

$R$  : Résistance du matériau ( $\Omega$ ).

$d$  : Diamètre de l'échantillon (cm).

$S$  : Surface de l'échantillon (cm<sup>2</sup>).

## Références bibliographiques

- [1] A. Hizebry, « Propagation de fissures dans les céramiques piézo-électriques de typz PZT : effets de dopage au potassium et au niobium », These de doctorat, Lyon, INSA, 2007. Consulté le: 23 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2007ISAL0064>
- [2] H. Gu, D. Bao, S. Wang, D. Gao, A. Kuang, et X. Li, « Synthesis and optical properties of highly c-axis oriented Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> thin films by sol-gel processing », *Thin Solid Films*, vol. 283, n° 1-2, p. 81-83, sept. 1996, doi: 10.1016/0040-6090(96)08764-0.
- [3] M. Azuma, K. Takata, T. Saito, S. Ishiwata, Y. Shimakawa, et M. Takano, « Designed Ferromagnetic, Ferroelectric Bi<sub>2</sub>NiMnO<sub>6</sub> », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, n° 24, p. 8889-8892, juin 2005, doi: 10.1021/ja0512576.
- [4] V. S. Postnikov, V. S. Pavlov, S. Gridnev, et S. K. Turkov, « Interaction between 90° domain walls and point defects of the crystal lattice in ferroelectric ceramics », *Sov Phys Solid State*, vol. 10, janv. 1968.
- [5] C. Wang, Q. F. Fang, Y. Shi, et Z. G. Zhu, « Internal friction study on oxygen vacancies and domain walls in Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> ceramics », *Mater. Res. Bull.*, vol. 36, n° 15, p. 2657-2665, déc. 2001, doi: 10.1016/S0025-5408(01)00747-4.
- [6] Y. Matsuo et H. Sasaki, « Formation of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solutions », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 48, n° 6, p. 289-291, 1965, doi: 10.1111/j.1151-2916.1965.tb14743.x.
- [7] Z. Necira, « Étude de système quaternaire xPbZrO<sub>3</sub>-yPbTiO<sub>3</sub>- zPb(Mg<sub>1/3</sub>, Nb<sub>2/3</sub>)<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub>- zPb(Ni<sub>1/3</sub>,Sb<sub>2/3</sub>)<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub> près de la frontière morphotropique de phase(FPM) », Thesis, moahmed khider, Biskra,Algerie, 2018. Consulté le: 24 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://archives.univ-biskra.dz:80/handle/123456789/25475>
- [8] J.-M. Haussonne, *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique*. PPUR presses polytechniques, 2002.
- [9] J.-M. Haussonne, « Facteurs piézoélectriques et la méthode de résonance - antirésonance Les caractéristiques électromécaniques sont mesurées à différentes températures et à 24 »,

1996. Consulté le: 23 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://123dok.net/article/facteurs-pi%C3%A9zo%C3%A9lectriques-r%C3%A9sonance-antir%C3%A9sonance-caract%C3%A9ristiques-%C3%A9lectrom%C3%A9caniques-mesur%C3%A9es-temp%C3%A9ratures.q2n31p82>
- [10] Ž. L. M, S. B. D, F. C.r, P. V. V, et M. D. D, « Effects of powder preparation and sintering procedure on microstructure and dielectric properties of PLZT ceramics », *Sci. Sinter.*, vol. 35, n° 3, p. 133-140, janv. 2003, doi: 10.2298/SOS0303133Z.
- [11] R. M. German, *Sintering Theory and Practice* / Wiley. 1996. Consulté le: 24 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.wiley.com/en-us/Sintering+Theory+and+Practice-p-9780471057864>
- [12] X. Huang, « Sintering kinetics and properties of highly pure lead zirconate titanate ceramics », 2009. Consulté le: 24 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.semanticscholar.org/paper/Sintering-kinetics-and-properties-of-highly-pure-Huang/29e6ff5e6502d7266bb449292683e5ce83a51099>
- [13] D. Bernache-Assollant et J.-P. Bonnet, « Frittage: aspects physico-chimiques Partie 1: frittage en phase solide », *Tech. Ing.*, vol. AFP4, n° AF6620, p. AF6620.1, 2005.
- [14] « Sintered metallic and ceramic materials — preparation, properties and applications », in *Materials & Design*, juin 2001, p. 329-330. doi: 10.1016/S0261-3069(00)00089-3.
- [15] K. H. Härdtl et H. Rau, « PbO vapour pressure in the Pb(Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> system », *Solid State Commun.*, vol. 7, n° 1, p. 41-45, janv. 1969, doi: 10.1016/0038-1098(69)90688-7.
- [16] A. I. Kingon et J. B. Clark, « Sintering of PZT Ceramics: I, Atmosphere Control », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 66, n° 4, p. 253-256, avr. 1983, doi: 10.1111/j.1151-2916.1983.tb15708.x.
- [17] A. Megriche et M. Troccaz, « Effects of Excess PbO Addition on the Properties of Ferroelectric Doped PZT Ceramics », *Mater. Res. Bull.*, vol. 33, n° 4, p. 569-574, avr. 1998, doi: 10.1016/S0025-5408(98)00014-2.
- [18] H. Wang et W. A. Schulze, « The Role of Excess Magnesium Oxide or Lead Oxide in Determining the Microstructure and Properties of Lead Magnesium Niobate », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, n° 4, p. 825-832, avr. 1990, doi: 10.1111/j.1151-2916.1990.tb05121.x.
- [19] T. B. Weston, A. H. Webster, et V. M. McNamara, « Variations in properties with composition in lead zirconate-titanate ceramics », 1967, p. 52. doi: 10.4095/300131.

- [20] B. A et R. Kamel, « Synthèse , caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes La 1-xMxCrO<sub>3</sub> (M=Sr et Ce) », janv. 2017, Consulté le: 24 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://depot.umc.edu.dz/handle/123456789/7658>
- [21] R. Ouahes, « J. P. Eberhart Analyse Structurale et Chimique des Matériaux. Dunod, Paris, 1989 (in French), xiv + 614 pp. Price FF 400. ISBN: 2.04.018797.9 », *Clay Miner.*, vol. 25, n° 2, p. 245-245, juin 1990, doi: 10.1180/claymin.1990.025.2.11.
- [22] J. Lynch, *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation*. Editions TECHNIP, 2001.
- [23] R. Makhloufi, « Thèse de magister, Université de Biskra(2000). Etudes des séquences réactionnelles de formation de la solution solide : Pb<sub>0.95</sub> Ba<sub>0.05</sub> [(Zr<sub>0.52</sub> Ti<sub>0.43</sub> (Al<sub>0.5</sub> Sb<sub>0.5</sub>)<sub>0.05</sub>)]O<sub>3</sub> de structure Pérovskite ».
- [24] F. Benabdallah, « Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire (1-x)BaTi<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>-xBa<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> / Corrélations structures et propriétés », phdthesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I ; Université de Sfax. Faculté des sciences, 2013. Consulté le: 24 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-00879222>
- [25] J.-P. Baïlon et J.-M. Dorlot, *Des matériaux*, 3<sup>e</sup> éd. canada: Editions de l'école polytechnique de Montréal, 1991.

**CHAPITRE III**  
**CARACTERISATION**  
**STRUCTURALE DE**  
**PLSBZT**

# CHAPITRE III

## CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES DE PLSBZT

### 3.1 Introduction

On note que les applications piézoélectriques des PLZT mettent en œuvres généralement des matériaux dans la teneur en lanthane est inférieure à 5%, alors que les applications électro-optiques en contiennent plus de 6% [1] [2]. L'incorporation du lanthane à la solution solide PZT change ce comportement classique au comportement relaxeurs [1] [3].

Ainsi, le champ d'application possible de l'Oxyde de Samarium est extrêmement vaste, parmi ces applications, il est utilisé – Comme composant d'un aimant permanent - capteur de neutrons – dans les condensateurs céramiques – verre absorbant l'infrarouge – catalyseur pour la déshydratation d'éthanol en éthène - bouclier de protection céramique – pour lampe à arc à charbon [4]. Ses applications peuvent concerner notre nouveau matériau.

Les applications en optoélectronique concernent essentiellement les pérovskites substituées de la famille PLZT [1] [5]. Cette vaste utilisation des PZT en industrie est reliée à sa structure qui présente plusieurs phases en fonction de la température et la concentration [6]. Spécifiquement, en fonction de température, les titano zirconates de plomb subissent une dislocation des octaèdres en changeant la structure à plusieurs types de symétries : orthorhombique, rhomboédrique, tétragonale ou bien même une transition de phase de structure ferroélectrique (orthorhombique, rhomboédrique ou tétragonal) au paraélectrique (cubique centrosymétrique) qui montre un comportement Ferro-Paraélectrique classique (normale).

Diverses méthodes sont employées pour localiser les compositions correspondant à la frontière morphotropique de phase des céramiques de type PZT et ses dérivées (addition des dopants), parmi lesquelles :

- L'analyse par diffraction des rayons X [7].
- Les mesures des propriétés diélectriques et piézoélectriques [8] [9]

Dans le but de l'amélioration et de l'optimisation des caractéristiques fonctionnelles, des dopants entrent systématiquement dans les solutions solides PLSZT autant que donneurs, accepteurs.

Nous allons voir dans ce chapitre les résultats d'étude structurale et morphologique des différents nouveaux matériaux à base de PZT, dopés au site A de la pérovskite par  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Sm}^{2+}$  avec le rapport Zr/ Ti (30/70) qui ont été synthétisés, en utilisant la méthode céramique (méthode solide).

## 3.2 Synthèse et élaboration des céramiques PLSBZT

La synthèse de nos échantillons a été faite par la méthode céramique (la voie solide), définie de façon détaillée dans le chapitre II. La formule chimique des échantillons que nous avons choisis pour cette étude est  $\text{Pb}_{0.95-x} \text{La}_{0.03} \text{Sm}_{0.02} \text{Bi}_x (\text{Zr}_{0.3} \text{Ti}_{0.7})_y \text{O}_3$  abrégée comme suit PLSBZT

Nous limiterons notre étude expérimentale à une série :

- Le dopage au site A du PLSBZT par Bi de 0 à 10 % avec  $x\% = 0, 2, 4, 8, 10$  %.
- Les températures de frittage : 1150 °C, 1180 °C, 1200 °C.
- Toutes les conditions de stabilité de la structure pérovskite sont vérifiées.

### 3.2.1 Choix des dopants

Afin d'optimiser la teneur du plomb toxique dans les produits commerciaux, les préoccupations environnementales ont poussé les sociétés scientifiques à rechercher des matériaux de remplacement à faible teneur en plomb ou sans plomb [10]. En raison de la configuration électronique « paire inerte »  $6s^2$  de  $\text{Bi}^{3+}$  similaire à celle du cation  $\text{Pb}^{2+}$ , les pérovskites à base de Bi ( $\text{Bi}^{3+}$  sur le site A) sont considérées comme des alternatives prometteuses aux ferroélectriques à base de Pb [11]. Dans notre étude actuelle,  $\text{Bi}^{3+}$  a été dopé dans un système PLSZT [ $\text{Pb}_{(0.95-x)} \text{La}_{0.03} \text{Sm}_{0.02} \text{Bi}_x (\text{Zr}_{0.3}, \text{Ti}_{0.7})_y \text{O}_3$ ] et son effet sur les différentes propriétés a été étudié et rapporté.

Par contre, notre choix sur la zone de Zr/ Ti (30/ 70), d'après ZHAN JIE WANG, dans les céramiques fabriquées à partir des cibles avec des rapports Zr/Ti de 45/55 et 30/70, aucune surface de la phase pyrochlore parmi les grains sphériques a été observée. Ces résultats révèlent



une forte influence des rapports Zr/Ti sur la microstructure du PZT films, et la structure du composé et les zones de la phase pyrochlorée ont disparu avec l'augmentation du titane [12].

### 3.2.2 Conditions de stabilité de la structure pérovskite de PLSBZT

Le tableau III.1 résume les différentes compositions que nous avons synthétisé et les résultats de calcul de chaque condition de stabilité.

*Tableau III. 1: Compositions et « t » des matériaux choisis*

D'échantillons	Matrice	t
<b>x=0</b>	<b>Pb<sub>0.95</sub> La<sub>0.03</sub>Sm<sub>0.02</sub>(Zr<sub>0.3</sub> Ti<sub>0.7</sub>)<sub>0.9875</sub>O<sub>3</sub>.</b>	0.83093
<b>x =2%</b>	<b>Pb<sub>0.93</sub> La<sub>0.03</sub>Sm<sub>0.02</sub>Bi<sub>0.02</sub>(Zr<sub>0.3</sub> Ti<sub>0.7</sub>)<sub>0.9825</sub>O<sub>3</sub>.</b>	0.83059
<b>x =4%</b>	<b>Pb<sub>0.91</sub> La<sub>0.03</sub>Sm<sub>0.02</sub>Bi<sub>0.04</sub>(Zr<sub>0.3</sub> Ti<sub>0.7</sub>)<sub>0.9775</sub>O<sub>3</sub>.</b>	0.90345
<b>x =8%</b>	<b>Pb<sub>0.87</sub> La<sub>0.03</sub>Sm<sub>0.02</sub>Bi<sub>0.08</sub>(Zr<sub>0.3</sub> Ti<sub>0.7</sub>)<sub>0.9675</sub>O<sub>3</sub>.</b>	0.98784
<b>x = 10%</b>	<b>Pb<sub>0.85</sub> La<sub>0.03</sub>Sm<sub>0.02</sub>Bi<sub>0.1</sub>(Zr<sub>0.3</sub> Ti<sub>0.7</sub>)<sub>0.9625</sub>O<sub>3</sub>.</b>	0.98686

D'après **Goldschmidt** [13], la structure pérovskite est stable si : **0.8 < t < 1.09**. Après dopage, la stabilité de la structure pérovskite, a été vérifiée pour les 5 nuances, qui quantifie la compacité de la structure pérovskite et la liberté de mouvement des cations A et B. Les compositions élaborées, leurs formules chimiques, leurs désignations et leurs facteurs de tolérance (t) sont présentés dans le tableau III.1.

### 3.3 Caractérisation des poudres PLSBZT calcinées

#### 3.3.1 Analyse des phases par DRX

La position de pics de diffraction permet l'identification de structure ou phase cristallines présentes dans l'échantillon analysé. Les phases rhomboédrique et tétragonale sont déterminées à partir des intensités des pics (200) R pour la phase rhomboédrique et (002) T, (200) T pour la phase quadratique, dans le domaine angulaire ( $43^\circ - 47^\circ$ ) en  $2\theta$  (Fig. III.1)[14]

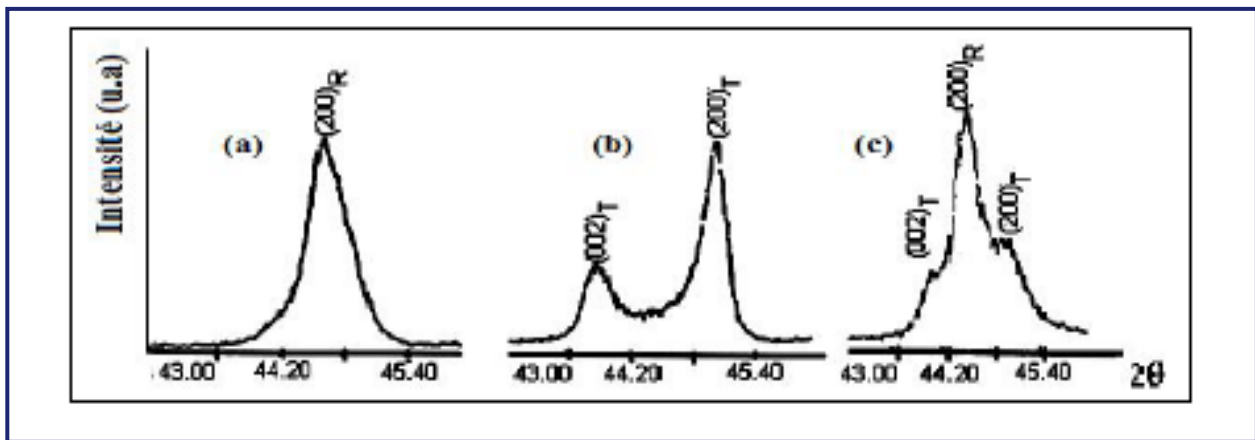


Figure III. 1: Diffractogrammes typiques des phases : (a) rhomboédrique (R), (b) tétragonale (T) et (c) la phase tétragonale-rhomboédrique (T+R).

Pour déterminer la température de chamotage, nous avons suivi la formation de la phase PLSBZT par l'analyse DRX à température ambiante, à  $800^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  et à  $1050^\circ\text{C}$ .

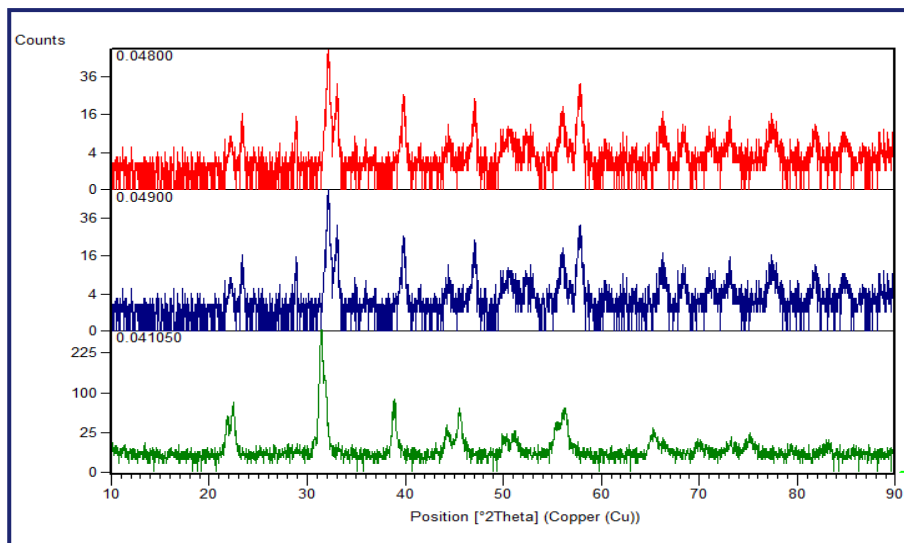


Figure III. 2: Les diffractogrammes de PLSBZT ( $x = 0.04$ ) à  $800^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  et à  $1050^\circ\text{C}$

Les résultats de la diffraction des rayons X pour la composition  $x=0.4$  calcinées à 800 °C, 900 °C et à 1050 °C (avec une vitesse de chauffe de 2°C/min et un temps de maintien de 2 heures) sont illustrés dans les Figures III.2.

On remarque que la formation de la phase caractéristique de la PZT près de la FMP est confirmée ainsi une existence de la phase tétragonale (N°00-046-0504 :  $\text{La}_{0.10}\text{Pb}_{0.90}\text{Ti}_{0.70}\text{Zr}_{0.30}\text{O}_3$ ) pour la composition  $x=0.4$  calcinée à 800 °C, à 900 °C et à 1050 °C, mais la phase PZT n'est pas achevée à 800 °C et à 900 °C à cause de la présence d'une phase parasite (pyrochlore) de faible intensité ce qui permet de considérer la température (1050 °C) comme la température nécessaire de formation de la composition PZT.

### 3.3.2 Analyse des compositions à T de formation par DRX

Les résultats de la diffraction des rayons X pour les compositions calcinées à 1050 °C sont illustrés dans les Figures III.3.

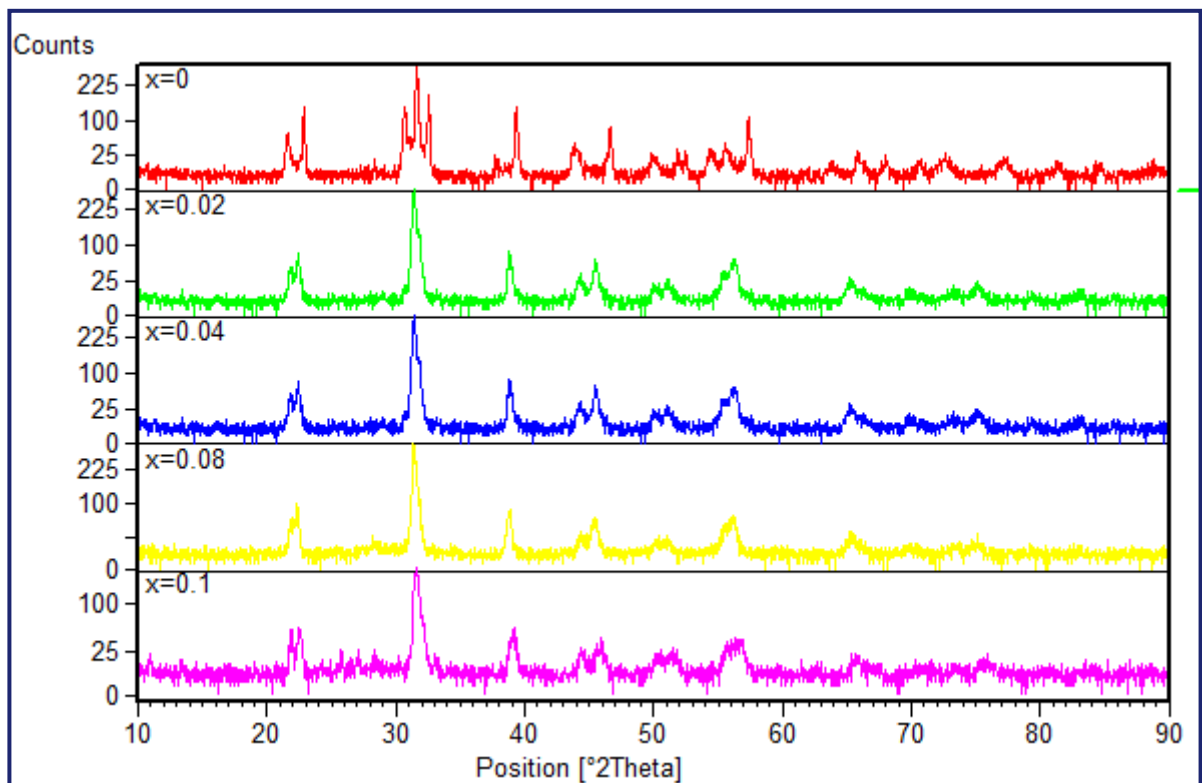
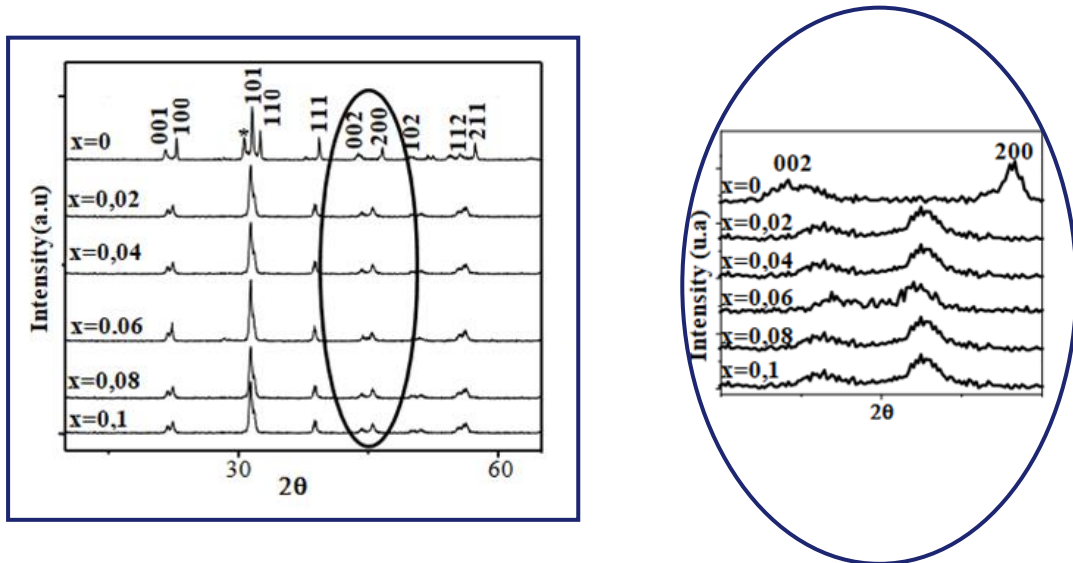


Figure III. 3: Diagrammes DRX des compositions calcinées à 1050 °C

On remarque qu'on ne trouve pas une grande différence entre les cinq diagrammes et que la phase présente dans les cinq compositions est la phase pérovskite.

En dessous de la température de curie, la structure de la céramique de type PZT se présente sous la forme d'une seule phase (Fig. III.4) : tétragonale (T) correspondant à la composition riche en Titane. Dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002) [15]. Dans les intervalles angulaires  $2\theta$  : [21-22], [44-46] et [56-57] on observe les pics correspondants à la phase pérovskite.



*Figure III. 4: Dédoublment de la raie (200) de la structure tétragonale en deux raies (200) et (002).*

## 3.4 Caractérisation des céramiques massives PLSBZT après frittage

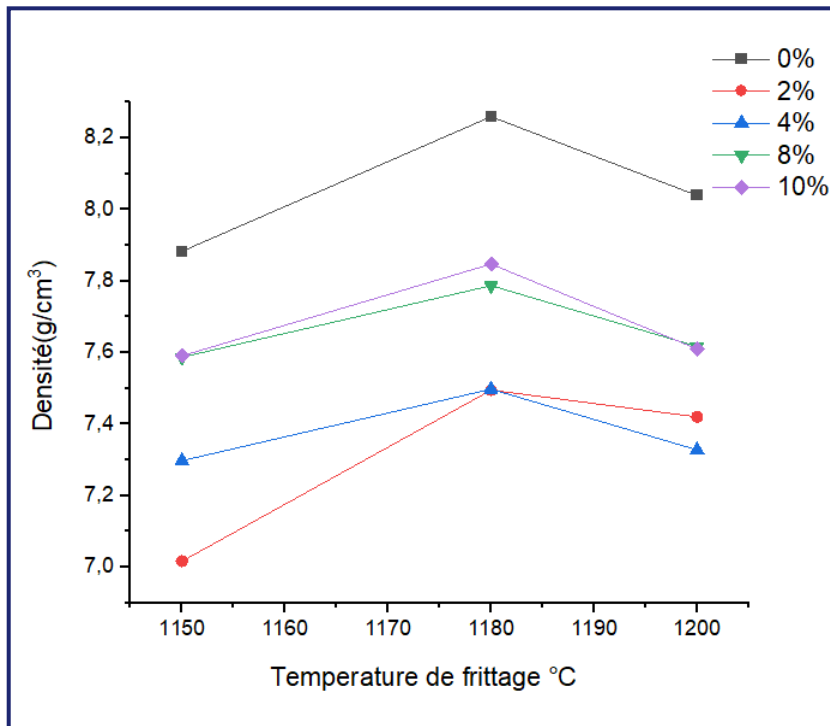
### 3.4.1 La densité et la porosité

On a effectué les mesures de la densité, et de la porosité sur des échantillons en pastilles de diamètre de 10 mm et d'épaisseur de 1 mm et d'une masse de 1.2 g des poudres PLSBZT frittées. Cette étude est nécessaire afin de trouver la température optimale de frittage et la composition la plus dense et voir aussi l'effet du taux de dopage du Bismuth sur la densité.

### 3.4.1.1 L'évolution de la densité en fonction de la température de frittage

La densité des nouveaux composés synthétisés de PLSBZT est étudiée en fonction de la température de frittage à 1150 -1180- 1200 °C (Fig. III.5) afin d'optimiser la température de frittage qui influe directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau.

On remarque d'après cette analyse que l'évolution de la densité, en fonction de la température de frittage, est globalement similaire pour les différents échantillons ; la densité augmente en augmentant la température de frittage jusqu'à atteindre une valeur maximale à 1180 °C puis elle diminue à 1200 °C. Ceci indique que la température 1180 °C est la température optimale de frittage.



*Figure III. 5: Évolution de la densité en fonction de la température de frittage du PLSBZT (Bi=0%,2%,4%,8%,10%).*

### 3.4.1.2 L'évolution de la densité des échantillons frittés à 1180 °C en fonction de la concentration Bi %

Les résultats de la densité théorique, densité expérimentale, porosité, et le taux de densification des pastilles du système PLSBZT frittées à 1180 °C sont reportés dans le Tableau III.2.

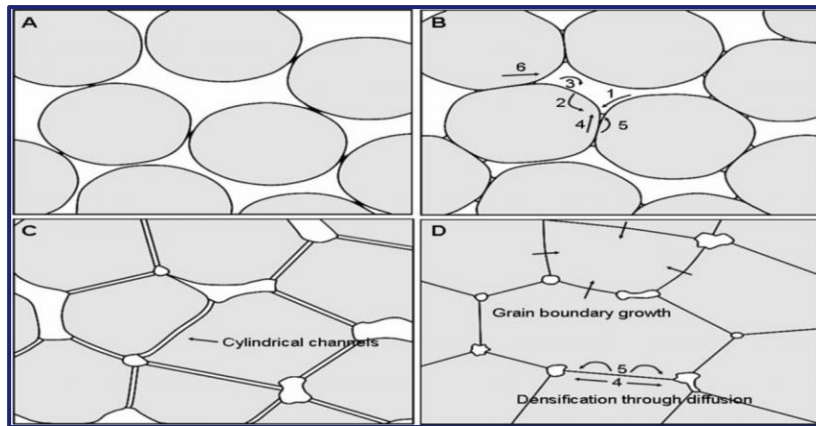
**Tableau III. 2: Densité expérimentale, Théorique, Taux de densification et porosité des échantillons PLSBZT (100/0), (80/20), (60/40), et (20/80) (00/100) frittés à 1180 °C.**

Compositions	Densité exp.	Densité théo.	Taux de Densification (%)	Porosité
<b>PLSBZT (x=0)</b>	8.2592	8.3390	99.0430	0.009
<b>PLSBZT(x=0.02)</b>	7.4951	7.9191	94.6458	0.053
<b>PLSBZT(x=0.04)</b>	7.4977	7.9327	94.5163	0.054
<b>PLSBZT(x=0.08)</b>	7.7868	7.9788	97.5936	0.024
<b>PLSBZT(x=0.1)</b>	7,8472	8.0114	97.9504	0.020

Les densités théoriques sont calculées d'après les diagrammes de DRX. Les densités expérimentales de nos composés sont calculées d'après la relation de la densité :

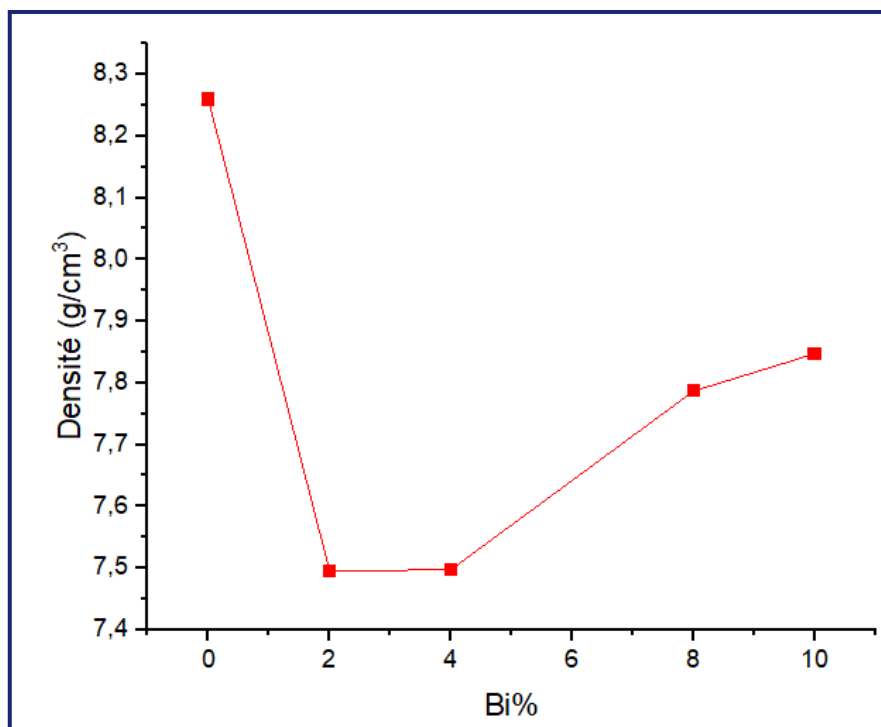
$$\rho_{\text{exp}} = \frac{m}{\pi \left(\frac{r}{2}\right)^2 e}$$

La microstructure des poudres, calcinées et compactées, varie pendant l'opération de frittage, car il se traduit selon deux phénomènes qui coexistent simultanément : celui d'une croissance de la taille et soudage des grains (Fig. III.5), responsable de la réduction de surface (volume) [16]



**Figure III. 6 : Réactions physicochimique au sein du matériau**

Pour étudier l'effet du dopage en site A par le bismuth, la densité de chaque composé du système PLSBZT est représentée dans la figure III.7.



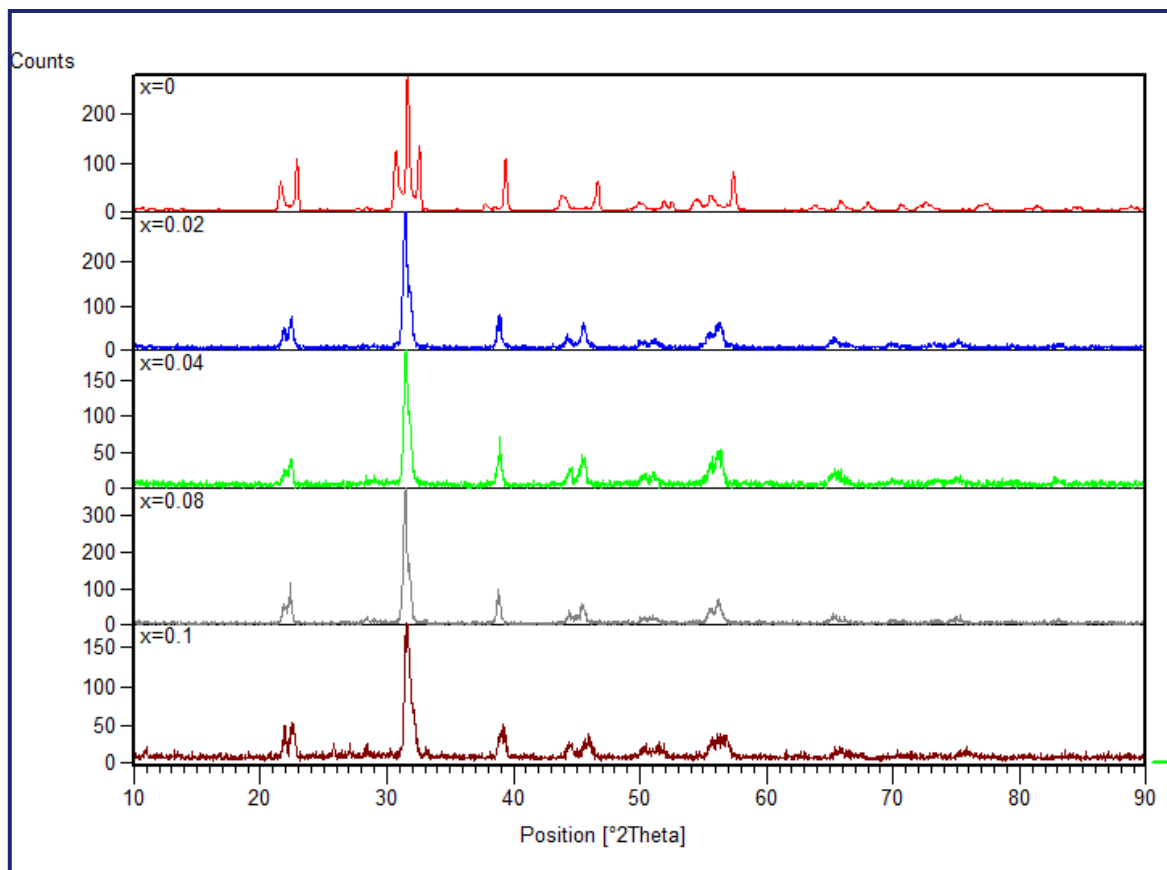
**Figure III. 7: L'évolution de la densité en fonction de la concentration Bi%**

D'après la figure III.7, on peut conclure que la céramique PLSBZT non dopée est plus dense que les céramiques dopées, par contre, dans celles qui sont dopées, l'échantillon avec 10 % d'oxyde Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenue après frittage à 1180 °C est le plus dense que les autres céramiques

dopées avec le même oxyde, ce que diminue le volume de la maille et par conséquent, on peut dire que le dopage du Bismuth dans le système PLSZT diminue la compression de la structure.

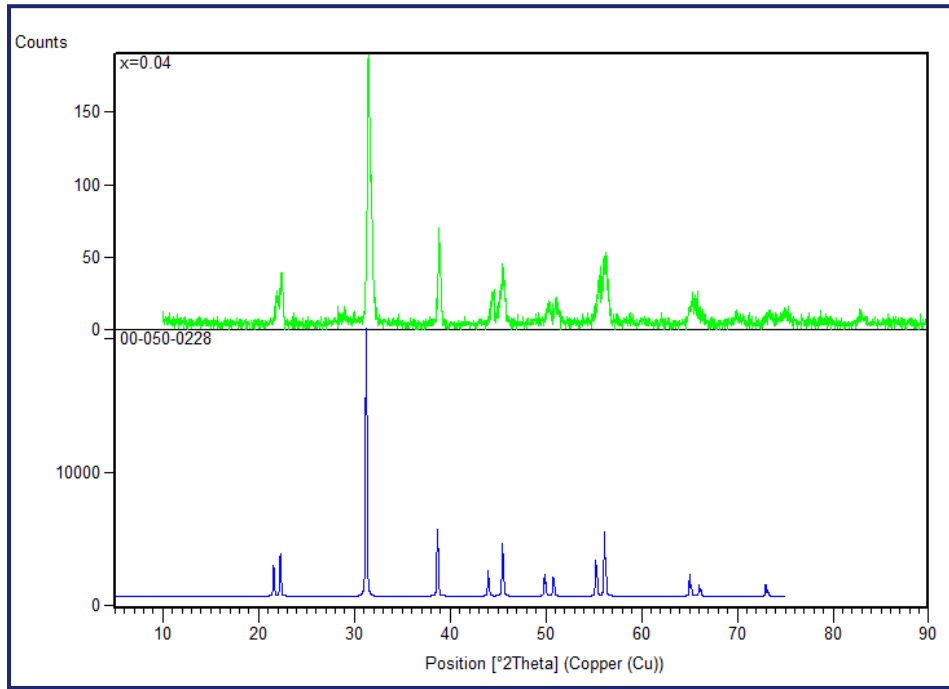
### 3.4.2 Analyse des phases par DRX après frittage

Lors de calcination, nous avons remarqué que les compositions synthétisées étaient d'une phase tétragonale. Après frittage des pastilles des poudres PLSBZT, on a contrôlé la pureté cristalline des cinq composés PLSBZT frittés à 1180 °C par analyse de diffraction des rayons X (DRX) (Fig. II.7) et leurs diffractogrammes ont été traités à l'aide du programme X'Pert High Score plus.



*Figure III. 8: Les diffractogrammes des céramiques PLSBZT frittées à 1180 °C.*





**Figure III. 9: Comparaison des diffractogrammes de la composition  $x = 0.04$  avec celle de la fiche ASTM.**

L'indexation des raies de ces compositions se font sur la base des paramètres d'une maille tétragonale isotype de celle de  $[\text{Pb}_{1-1.5x}\text{Sm}_x(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})] \text{O}_3$  (N° 00-050-0228) (Fig. III.8).

Il est noté que la phase tétragonale est claire dans la région angulaire  $44^\circ < 2\theta < 48^\circ$  correspondant au doublement des raies (002) T et (200) T. Elle peut être aussi détectée dans plusieurs régions du diffractogramme. Le Tableau III.3 résume les régions en  $2\theta$  les plus importantes de l'existence de la phase T.

**Tableau III. 3: Région d'existence des phases tétragonales et l'indexation des plans correspondants.**

$2\theta$	(hkl) T
[21-23]	(001), (100)
[30-33]	(101), (110)
[43-47]	(002), (200)
[53-57]	(112), (211)

On remarque que ces diffractogrammes sont plus ou moins similaires avec l'absence de la phase parasite, comme le pyrochlore [17]. En effet, les mêmes séquences de raies de diffraction sont observées avec un léger décalage des valeurs angulaires par rapport à la composition non dopée. Ce décalage est expliqué par l'évolution des distances M-O causé par le nouveau dopage en site A [18].

La structure monophasée (tétragonale) de nos compositions est expliquée par la diffusion homogène de Bi<sup>3+</sup> au site A de la pérovskite en substituant partiellement Pb<sup>2+</sup>. Cette diffusion est due aux valeurs des rayons ioniques qui sont très proches des ( $r_{Pb^{2+}}=149\text{pm}$  -  $r_{Bi^{3+}}=117\text{pm}$ ) [19].

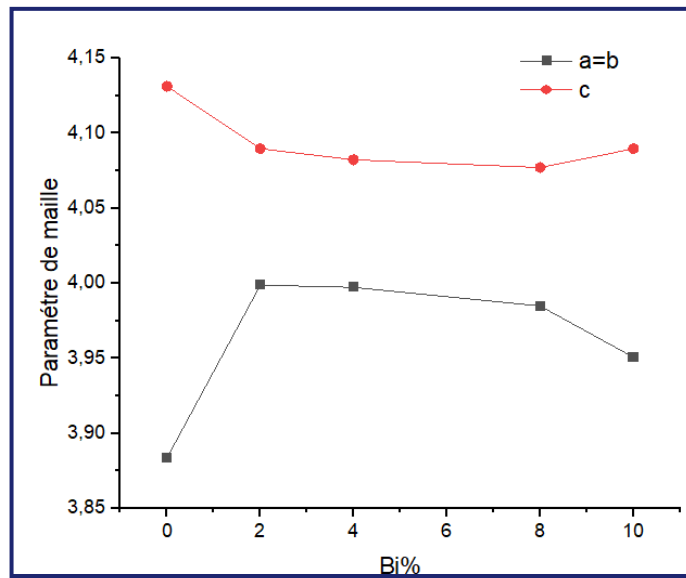
### 3.4.3 Evolution des paramètres de mailles du système PLSBZT

Certainement, les paramètres de maille du système PLSBTZ sont les premiers à être influencés par le nouveau dopage. Cependant, une stabilité de la structure pérovskite du système étudié est nécessaire après chaque nouveau dopage pour ne pas dégrader les propriétés physiques du matériau [18]. L'influence de l'élément incorporé Bi en site A du système PLSBTZ a été étudiée par le calcul des paramètres de maille. Ce calcul a été fait à l'aide du logiciel XPert High Score plus sur les résultats de DRX. Le tableau III.4 illustre les valeurs des paramètres a, c et ainsi que le rapport de distorsion c/a des différentes compositions

**Tableau III. 4: Valeurs des paramètres de maille et du rapport de distorsion des compositions ( $x= 0,0.02, 0.04, 0.08, 0.1$ ).**

<b>X</b>	<b>a=b</b>	<b>C</b>	<b>c/a</b>	<b>V(Å)<sup>3</sup></b>
<b>0</b>	3.88355	4.13133	1.063	62.306
<b>0.02</b>	3.9988	4.08971	1.0208	65.396
<b>0.04</b>	3.9973	4.08232	1.0212	65.228
<b>0.08</b>	3.9848	4.07714	1.0231	64.739
<b>0.1</b>	3,9507	4.0897	1.0351	63.832

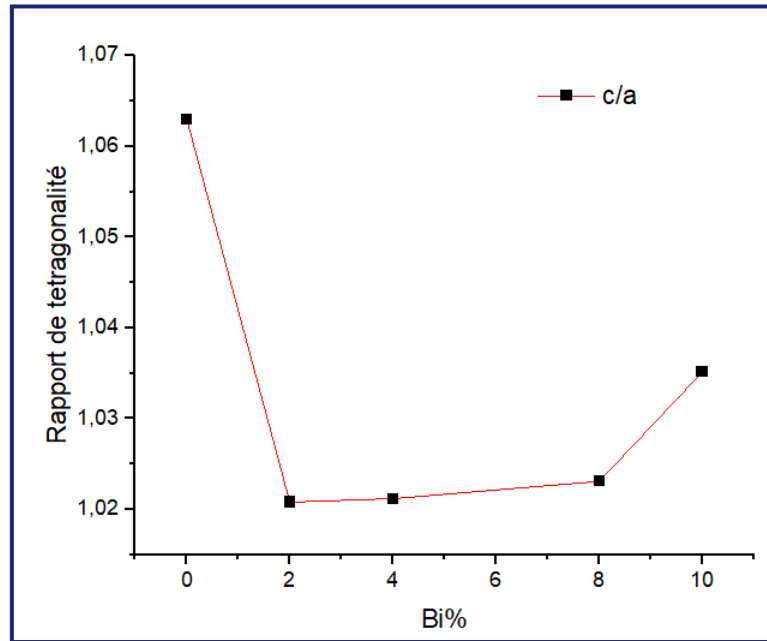
La figure III.10 illustre l'évolution des paramètres de maille (a,b ,c) en fonction de Bi%



**Figure III. 10:** *l'évolution des paramètres de maille (a,b ,c) en fonction de Bi%.*

D'après les figures précédentes, le dopage de Bi dans le système PLSZT fait diminuer la valeur du paramètre c, puis elle remonte légèrement pour l'échantillon  $x=0.1$ . Par contre, les paramètres a et b changent carrément dès le dopage de Bi, ils subissent une augmentation remarquable, ensuite leur valeurs diminuent avec l'augmentation de Bi%.

La variation de ces paramètres est reliée à la distorsion de la structure, définie par le rapport  $c/a$ , qui diminue lui aussi brusquement après l'incorporation du Bi dans le système (Fig. III.11). La diminution du rapport  $c/a$  est due à l'augmentation des paramètres a et b. Pour les composés dopés,  $c/a$  augmente légèrement avec l'augmentation d'oxyde de bismuth, ceci permet de conclure que la maille subit une compression suivie par une dilatation dans la direction de l'axe de (c).



*Figure III. 11: l'évolution de rapport c/a en fonction de Bi%*

Le calcul de volume à partir des paramètres de maille montre que la composition PLSBZT non dopée est la moins volumineuse ( $62.306\text{\AA}^3$ ) par rapport aux compositions dopées. Par contre, la moins volumineuse parmi les compositions dopées est celle de Bi%=10% avec un volume de  $63.832\text{\AA}^3$  (Tab. III.4). Ces résultats confirment celles de la densité expérimentale trouvée (cf. Fig. III.2, p. 69).

#### 3.4.4 Analyse des phases des compositions frittées par MEB

Pour dégager plus d'informations sur la qualité microstructurale de nos compositions, on utilise la microscopie électronique à balayage (MEB) qui fournit une indication qualitative précise des éléments constitutifs de nos céramiques ainsi que la topographie des surfaces des matériaux. Elle permet aussi d'évaluer qualitativement la présence de la porosité et les phases secondaires [20] [17]. Les figures III.12 présentent les micrographes du MEB des échantillons PLSBZT frittés à la température 1180°C.

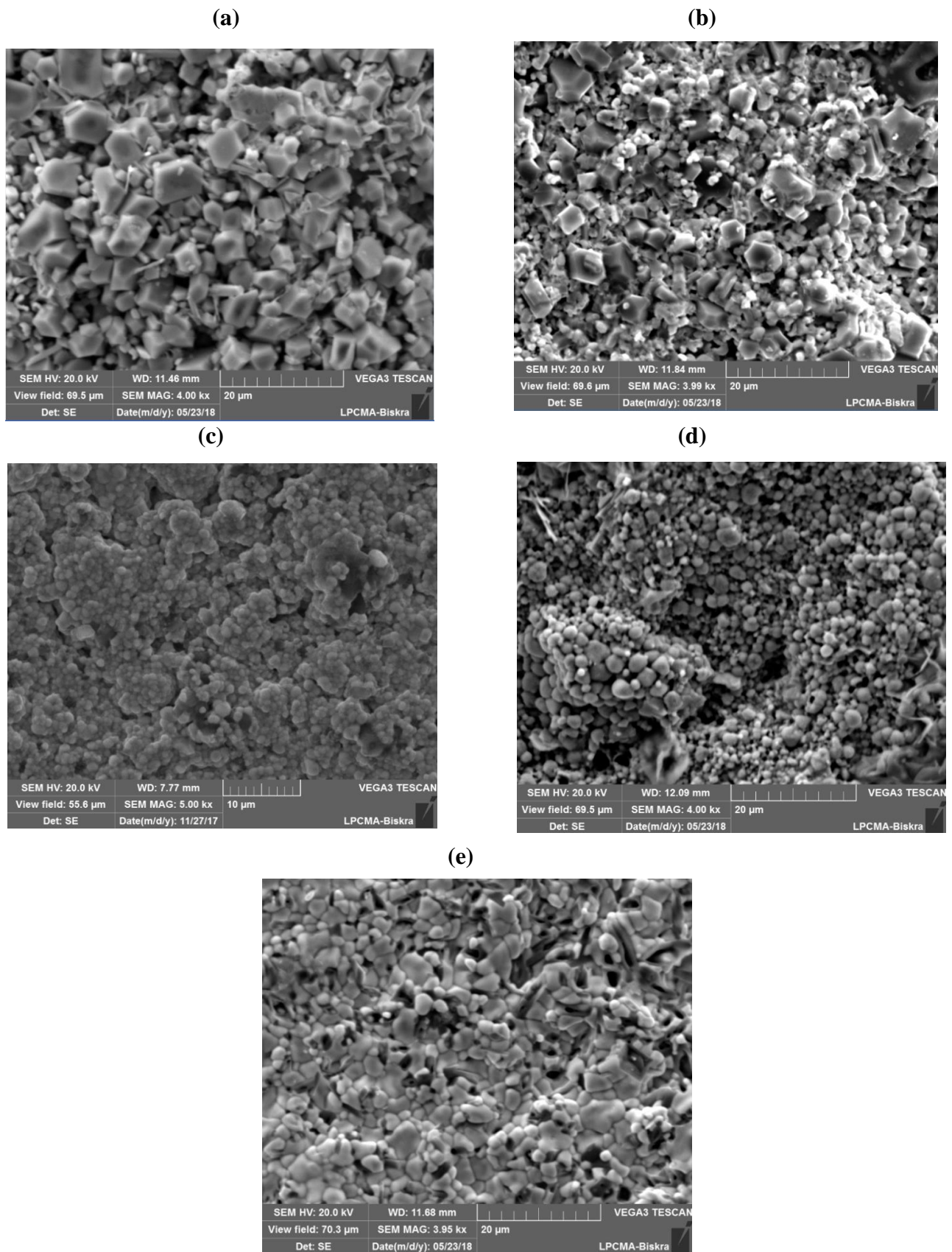


Figure III. 12: Les photos MEB des compositions PSLZT, avec  $x = 0$ (a),  $0.02$ (b),  $0.04$ (c),  $0.08$  et  $0.1$ , poudres frittées à  $1180\text{ }^\circ\text{C}$ .

Les figures III.12 (a à e) représentent respectivement la micrographie électronique à balayage d'une céramique PLSBZT avec la composition  $x = 0, 0.02, 0.04, 0.08$  et  $0.1$  après frittage à  $1180\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 2h.

La taille moyenne des grains dans les céramiques a été déterminée à partir des micrographies MEB en utilisant la méthode d'interception linéaire mesurée par le logiciel Image J.

On remarque que ces échantillons ont l'aspect de céramiques bien densifiées. Les grains de grandes formes et tailles sont uniformément répartis sur toute la surface de l'échantillon non dopé avec moins de porosité. La microstructure des autres compositions dopées est constituée de petits grains avec des tailles moyennes qui accroissent avec l'augmentation du dopage Bi (Tab. III.5). On remarque aussi un soudage des joints très remarquable dans le cliché de  $x=0.1$ . Ces résultats confirment celles du tableau III.2 (cf. p. 72-76). On peut dire que l'incorporation de Bismuth limite la croissance des grains du système PLSBZT, mais une fois le dopage est fait, la taille des grains augmente.

Les observations par microscopie électronique à balayage montrent des céramiques denses et une distribution étroite et homogène des grains dont la taille moyenne était  $6.5\text{ }\mu\text{m}$  pour la composition non dopée. Pour les compositions dopées, la taille des grains est comprise entre  $2.3$  et  $2.7\text{ }\mu\text{m}$  (Tab. III.5)

**Tableau III. 5: la taille moyenne des grains des compositions PLSBTZ**

<b>PLSBZT</b>	<b>0</b>	<b>0.02</b>	<b>0.04</b>	<b>0.08</b>	<b>0.1</b>
<b>Taille moyenne des grains(<math>\mu\text{m}</math>)</b>	6,581	2.361	2.364	2.476	2.729

D'après quelques auteurs [12], au-dessous d'une certaine taille critique de grains, les domaines ferroélectriques sont alignés selon une seule direction, alors qu'au-dessus de cette dernière, différentes orientations sont possibles. Ceci peut expliquer le comportement remarquable des paramètres a, b et c au début de dopage.

Afin de confirmer les résultats des tailles moyennes des grains par MEB et Image J, nous avons essayé de mettre en évidence la taille moyenne des cristallites de chaque composition, en se basant sur les données cristallographiques de DRX et les calculs par la méthode de Scherrer.

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

D= taille des cristallites (nm).

K= constante de Scherrer .

$\lambda$ = 0.15406 nm.

$\beta$ =FWHM (Radian).

$\theta$ = position du pic.

*Tableau III. 6: La taille moyenne des cristallites des compositions PLSBZT.*

<b>PLSBZT</b>	<b>0</b>	<b>0.02</b>	<b>0.04</b>	<b>0.08</b>	<b>0.1</b>
<b>Taille moyenne des cristallines (nm)</b>	16,0962	10,5041	11,3557	12,7141	12.7471

Les résultats du Tableau III.6, confirment les constatations signalées précédemment par MEB.

## 3.5 Conclusion

L'analyse par diffraction des rayons X montre que, quel que soit la composition, le système PLSBZT est de symétrie tétragonale, à une température de frittage de 1180°C, avec l'absence de la phase secondaire « pyrochlore ». Le dopage par le Bismuth n'a pas changé la structure du système.

D'une part, le dopage par le Bismuth Bi a diminué les propriétés microstructurales du système par rapport à l'échantillon non dopé.

D'autre part, dès que le dopage est réalisé, les propriétés microstructurales se développent dans les compositions dopées parallèlement avec l'augmentation du taux du dopage de Bismuth.



## Références Bibliographiques

- [1] J.-M. Haussonne, *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique*. PPUR presses polytechniques, 2002.
- [2] R. P. Tandon, R. Singh, V. Singh, N. H. Swami, et V. K. Hans, « Ferroelectric properties of lead titanate/polymer composite and its application in hydrophones », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 11, n° 12, p. 883-885, janv. 1992, doi: 10.1007/BF00730495.
- [3] J.-M. Haussonne, L. James, P. B. Barton, et C. P. Carry, « Céramiques et verres (TM volume 16) - Principes et techniques d'élaboration - Jean-Marie Haussonne, James L. Barton, Paul Bowen, Claude Paul Carry (EAN13 : 9782880746056) », *EPFL Press*, vol. 16, p. 800, oct. 2005.
- [4] F. KAHOUL, « Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dope et détermination de la frontière morphotropique », doctoral, Université Mohamed Khider - Biskra, 2013. Consulté le: 24 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://thesis.univ-biskra.dz/361/>
- [5] « 621.381CER2ndedrev.pdf ».
- [6] G. H. Haertling, « PLZT electrooptic materials and applications—a review », *Ferroelectrics*, vol. 75, n° 1, p. 25-55, sept. 1987, doi: 10.1080/00150198708008208.
- [7] P. Ari-Gur et L. Benguigui, « X-ray study of the PZT solid solutions near the morphotropic phase transition », *Solid State Commun.*, vol. 15, n° 6, p. 1077-1079, 1974.
- [8] N. Uchida et T. Ikeda, « Electrostriction in Perovskite-Type Ferroelectric Ceramics », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 6, n° 9, p. 1079, sept. 1967, doi: 10.1143/JJAP.6.1079.
- [9] A. I. Kingon, P. J. Terblanché, et J. B. Clark, « Effect of reactant dispersion on formation of PZT solid solutions », *Ceram. Int.*, vol. 8, n° 3, p. 108-114, juill. 1982, doi: 10.1016/0272-8842(82)90027-X.
- [10] M. Azuma, K. Takata, T. Saito, S. Ishiwata, Y. Shimakawa, et M. Takano, « Designed Ferromagnetic, Ferroelectric  $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$  », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, n° 24, p. 8889-8892, juin 2005, doi: 10.1021/ja0512576.

- [11] Z. J. Wang, Y. Aoki, H. Kokawa, M. Ichiki, et R. Maeda, « Effect of Zr/Ti Ratio on Microstructure and Electrical Properties of Lead Zirconate Titanate Thin Films Derived by Pulsed Laser Deposition », *J. Electroceramics*, vol. 13, n° 1-3, p. 41-45, juill. 2004, doi: 10.1007/s10832-004-5073-4.
- [12] G. Arlt et P. Sasko, « Domain configuration and equilibrium size of domains in BaTiO<sub>3</sub> ceramics », *J. Appl. Phys.*, vol. 51, n° 9, p. 4956-4960, sept. 1980, doi: 10.1063/1.328372.
- [13] G. Beskow, « V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente », *Geol. Fören. Stockh. Förh.*, vol. 46, n° 6-7, p. 738-743, déc. 1924, doi: 10.1080/11035892409454037.
- [14] A. Boutarfaia, « Investigations of co-existence region in lead zirconate-titanate solid solutions: X-ray diffraction studies », *Ceram. Int.*, vol. 26, n° 6, p. 583-587, juill. 2000, doi: 10.1016/S0272-8842(99)00099-1.
- [15] K. K. Deb, « Pyroelectric characteristics of (Pb<sub>0.9</sub>Sm<sub>0.1</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramics », *Ferroelectrics*, vol. 82, n° 1, p. 45-53, juin 1988, doi: 10.1080/00150198808201336.
- [16] L. B. Amor, « Synthèse et modélisation quantique de pérovskite à base de stannate substituée par des métalloïdes ».
- [17] S. R. Shannigrahi, F. E. H. Tay, K. Yao, et 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.*, vol. 24, n° 1, p. 163-170, janv. 2004, doi: 10.1016/S0955-2219(03)00316-9.
- [18] Z. Necira, « Étude de système quaternaire xPbZrO<sub>3</sub>-yPbTiO<sub>3</sub>- zPb(Mg<sub>1/3</sub>, Nb<sub>2/3</sub>)<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub>- zPb(Ni<sub>1/3</sub>, Sb<sub>2/3</sub>)<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub> près de la frontière morphotropique de phase(FPM) », Thesis, moahmed khider, Biskra,Algerie, 2018. Consulté le: 24 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://archives.univ-biskra.dz:80/handle/123456789/25475>
- [19] R. D. Shannon et C. T. Prewitt, « Effective ionic radii in oxides and fluorides », *Acta Crystallogr. B*, vol. 25, n° 5, p. 925-946, mai 1969, doi: 10.1107/S0567740869003220.
- [20] A. Garg et D. C. Agrawal, « Effect of rare earth (Er, Gd, Eu, Nd and La) and bismuth additives on the mechanical and piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 86, n° 2, p. 134-143, sept. 2001, doi: 10.1016/S0921-5107(01)00655-9.

# **CHAPITRE IV**

## **CARACTERISATION DIELECTRIQUE DES PLSBZT**

# CHAPITRE IV

## CARACTÉRISATIONS DIÉLECTRIQUES DES PLSBZT

### 4.1 Introduction

Il nous a semblé intéressant de finir notre étude par une caractérisation physique. Il est donc intéressant de voir la réponse diélectrique sous l'influence de certains paramètres comme le taux de dopage, la température et la fréquence. Nous présenterons également les résultats relatifs à cette étude en se basant sur les résultats d'analyse structurale des rayons X et les résultats des travaux antérieurs [1] [2].

Dans cette partie, on porte sur les analyses obtenues sur les composés  $[\text{Pb}_{(0,95-x)}\text{La}_{0,03}\text{Sm}_{0,02}\text{Bi}_x(\text{Zr}_{0,3}, \text{Ti}_{0,7})\text{O}_3]$  ( $x = 0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.1$ ) tels que :

- Les analyses électriques en fonction de la température, la fréquence et la concentration
- Les discussions des différents phénomènes obtenus avec les résultats bibliographiques.

### 4.2 Caractéristiques diélectriques des compositions PLSBZT

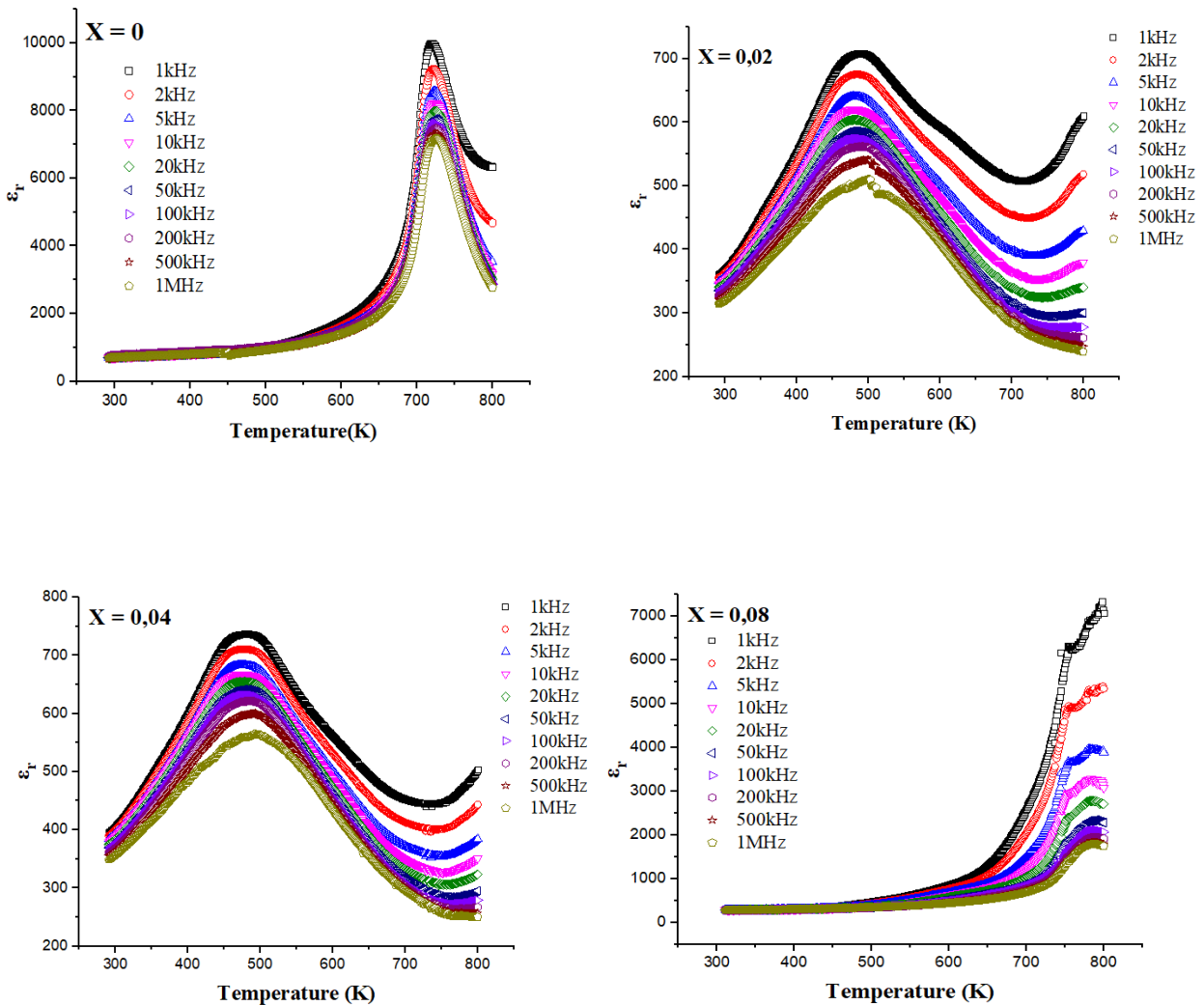
Dans une large gamme de température, comprise entre 293K et 800K à diverses fréquences (1 kHz à 1 MHz), nous avons étudié des propriétés diélectriques des céramiques *PLSBZT*, en localisant la température de transition ( $T_c$ ). L'évolution thermique de la permittivité diélectrique et l'angle de perte ( $\tan\delta$ ) des céramiques frittées à 1180 °C, sont représentées à la suite sur les courbes ci-dessous (Fig. IV.1).

Les mesures des propriétés diélectriques (permittivité diélectrique et pertes diélectriques) ont été effectuées après métallisation des deux faces des échantillons céramiques monophasiques (à la température optimale) par la pâte d'argent.

## 4.2.1 La Permittivité ( $\epsilon$ ) et angle de perte ( $\tan\delta$ )

### 4.2.1.1 Évolution de ( $\epsilon$ ) des compositions PLSBZT frittées à 1180 °C en fonction de la température et de fréquence :

Les figures suivantes regroupent les mesures de la permittivité ( $\epsilon$ ) diélectrique réalisées à des fréquences variées de 1 kHz à 1 MHz sur tous les échantillons PLSBZT fritté à 1180 °C. Ces mesures ont été réalisées en fonction de la température pour (Pb/ Bi) variant selon (100/00) (80/20), (60/40), (20/80) à (00/100).



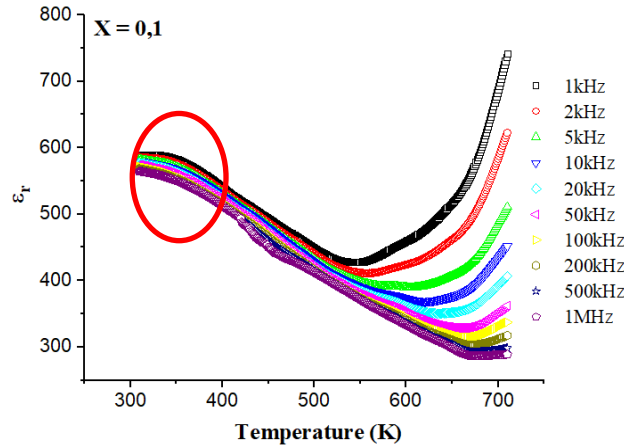


Figure IV. 1: Évolution, en fonction de la température et de fréquence, de la permittivité ( $\epsilon$ ) diélectrique des compositions PLSBZT ( $x= 0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.1$ ) frittées à 1180 °C.

D'après la figure VI.1, la permittivité diélectrique ( $\epsilon$ ) des échantillons  $x = 0$  et  $x = 0.08$  augmente tout d'abord lentement puis rapidement jusqu'à atteindre une valeur maximale ( $\epsilon_{max}$ ) à une température donnée, appelée température de Curie ( $T_c$ ), puis elle diminue.

Par contre, dans les autres compositions ( $x= 0.02$  et  $x= 0.04$ ), la permittivité diélectrique augmente rapidement jusqu'à atteindre une valeur maximale à  $T_c$  puis elle diminue. Cette augmentation rapide peut être due à la polarisation de la charge d'espace [3] [4].  $T_c$  est la température à laquelle la transition de phase a lieu entre la phase ferroélectrique (FE) et la phase paraélectrique (PE), c'est la transition de type displacif.

Pour la composition  $x = 0$ , on observe une diminution puis une augmentation de la permittivité diélectrique, la température correspondante à l'augmentation diffère selon la fréquence.

#### 4.2.1.2 Évolution de ( $\epsilon_r$ ) des différentes compositions PLSBZT dans la gamme de fréquence de 1 kHz à 1 MHz à 298 K :

Le tableau IV.1 montre que  $\epsilon_r$  diminue pour tous les échantillons à mesure que la fréquence augmente, ce qui indique un comportement normal des matériaux ferroélectriques et / ou diélectriques.

*Tableau IV. 1: Évolution de la permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ ), à 298 K, des différentes compositions PLSBZT dans la gamme de fréquence de 1 kHz à 1 MHz.*

<b>Compositions</b>	<b>x = 0</b>	<b>x = 0.02</b>	<b>x = 0.04</b>	<b>x = 0.08</b>	<b>x = 0.1</b>
<b>1 kHz</b>	722.1628	366.9947	402.7231	291.6459	589.5873
<b>2 kHz</b>	719.7891	361.3817	397.1429	288.3937	586.0691
<b>5 kHz</b>	716.7232	354.8482	390.5849	285.3424	582.1263
<b>10 kHz</b>	714.5424	350.2598	385.9356	283.6101	579.4803
<b>20 kHz</b>	712.5465	345.8917	381.4414	282.2318	576.9846
<b>50 kHz</b>	710.4795	340.2531	375.6138	280.7798	573.7448
<b>100 kHz</b>	710.4348	336.0147	371.2016	279.8379	571.1237
<b>200 kHz</b>	764.1404	331.6808	366.7162	278.9638	568.4675
<b>500 kHz</b>	690.1993	325.3010	360.4789	277.9496	564.9054
<b>1 MHz</b>	702.1242	318.4585	354.7209	277.5190	564.2578

La baisse de la constante diélectrique provient du fait que la polarisation ne se produit pas instantanément avec l'application du champ électrique, car les charges possèdent une inertie. Le délai de réponse au champ électrique alternatif imprimé entraîne une perte et donc une diminution de la constante diélectrique. Ceci est dû au fait que les dipôles ne peuvent pas suivre le champ oscillant.

#### **4.2.1.3 Évolution de ( $\tan\delta$ ) des compositions : PLSBZT frittées à 1180 °C en fonction de la température et de fréquence**

Concernant les pertes diélectriques, les figures IV.2 regroupent tous les mesures de ces pertes réalisées, en fonction de la température, à des fréquences variante de 1 kHz à 1 MHz sur tous les échantillons PLSBZT fritté à 1180 °C.

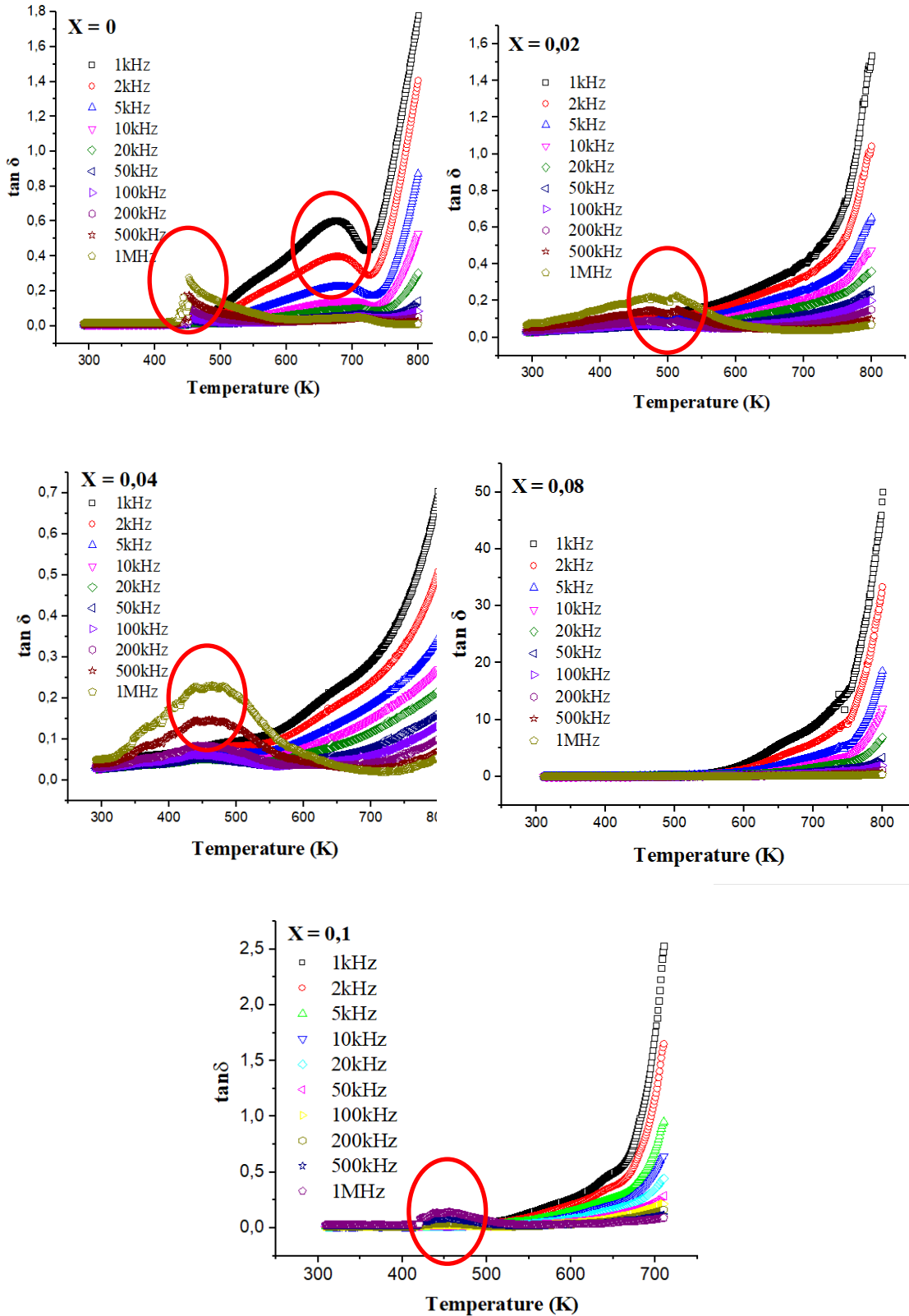


Figure IV. 2: Évolution, en fonction de la température et de fréquence, de l'angle de perte ( $\tan \delta$ ) des compositions PLSBZT ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.1$ ) frittées à 1180 °C.

On remarque sur ces figures que les pertes diélectriques varient notablement avec la température, mais aussi en fonction de la fréquence, la polarisation du diélectrique est dite à



relaxation, que l'on appelle plus communément polarisation thermique. Ce comportement est du même type que celui observé dans les matériaux relaxeurs.

Les figures IV.2 montre de l'affaiblissement de tangentiel ( $\tan\delta$ ) de PLSBZT en fonction de la fréquence et la température pour tous les échantillons, ce qui justifie une bonne densification des céramiques. On observe clairement, pour les cinq échantillons, que le facteur  $\tan\delta$ , augmente tout d'abord lentement avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur maximale à la température de Curie. Ceci traduit un maximum des pertes diélectriques de l'échantillon dues à la transition de phase Ferroélectrique -Paraélectrique.

Avec l'augmentation de la température,  $\tan\delta$  s'avère être très faible, puis subit une augmentation significative. Cette augmentation est due [5] : (i) à la polarisation de la charge d'espace, (ii) à la diffusion des porteurs de charge activés thermiquement, (iii) aux défauts développés et (iv) aux défauts inhérents aux échantillons. Ceci est relié à la transition de phase Ferroélectrique – Paraélectrique (FE-PE).

En raison de la présence de plusieurs cations sur le site A (trivalent,  $\text{Bi}^{3+}$ ) dans la pérovskite, la mobilité de charge dans le réseau sera supportée par les cations voisins et la perte diélectrique à la température ambiante ( $\tan \delta$  (RT)) sera minimisée. Le  $\tan\delta$  du PLSBZT diminue lorsque la fréquence augmente. Dans la gamme des basses fréquences, les  $\tan\delta$  sont comparativement plus élevés que ceux de la haute fréquence en raison de la présence de diverses polarisations [5] ( électronique / ionique / dipolaire ).

**4.2.1.4 Évolution de ( $\tan\delta$ ) des différentes compositions PLSBZT dans la gamme de fréquence de 1 kHz à 1 MHz à 298 K :**

<b>Compositions</b>	<b>x = 0</b>	<b>x = 0.02</b>	<b>x = 0.04</b>	<b>x = 0.08</b>	<b>x = 0.1</b>
<b>1 kHz</b>	0.0081	0.0419	0.0379	0.0333	0.0166
<b>2 kHz</b>	0.0077	0.0368	0.0333	0.0254	0.0140
<b>5 kHz</b>	0.0073	0.0325	0.0296	0.0177	0.0119
<b>10 kHz</b>	0.0071	0.0309	0.0283	0.0142	0.0111
<b>20 kHz</b>	0.0071	0.0303	0.0278	0.0116	0.0109
<b>50 kHz</b>	0.0072	0.0313	0.0284	0.0096	0.0116
<b>100 kHz</b>	0.0072	0.0337	0.0297	0.0091	0.0129
<b>200 kHz</b>	0.0095	0.0386	0.0321	0.0093	0.0152
<b>500 kHz</b>	0.0076	0.0531	0.0389	0.0114	0.0214
<b>1 MHz</b>	0.0170	0.0747	0.0497	0.0154	0.0308

*Tableau IV. 2: Évolution de la perte diélectrique ( $\tan\delta$ ), à 298 K, des différentes compositions PLSBZT dans la gamme de fréquence de 1 kHz à 1 MHz.*

D'après le tableau IV.2, la perte diélectrique la plus faible à **T= 298 K** (de 0.0081), est définie dans la composition de Bi= 0 % (qui a présenté la valeur la plus grande de  $\epsilon_{\max}$ ). En revanche, les pertes les plus faibles, de 0.0333 et 0.0166, dans les échantillons dopés ont été obtenues respectivement pour les compositions x = 0.08 et 0.1. Rappelons que, les teneurs 0 % et 8 % ont présenté les valeurs les plus élevées de densité.

Dans le tableau IV.3 nous avons apporté les valeurs de permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) et de l'angle de perte ( $\tan\delta$ ) des différentes compositions à  $T_c$ .

## Chapitre IV : Caractérisations diélectriques des PLSBZT

*Tableau IV. 3: Permittivité ( $\epsilon_r$ ) et angle de perte ( $\tan\delta$ ) des différentes compositions à  $T_c$ .*

PLSBZT		x = 0	x = 0.02	x = 0.04	x = 0.08	x = 0.1
<b>1 kHz</b>	<b><math>\epsilon_{max}</math></b>	9984.3502	708,58143	736,90328	7332,11265	>741,47869
	<b><math>T_c</math></b>	720	488	481	798	>710
	<b><math>\tan\delta</math></b>	0.4349	0,12691	0,09235	45,9837	>2,52855
<b>2 kHz</b>	<b><math>\epsilon_{max}</math></b>	9235.1721	675,57797	710,72831	5394,75136	>622,49319
	<b><math>T_c</math></b>	722	485	477	799	>710
	<b><math>\tan\delta</math></b>	0.2939	0,10766	0,07895	32,2759	>1,65133
<b>5 kHz</b>	<b><math>\epsilon_{max}</math></b>	8573.4459	641,26817	683,62768	3967,95274	>511,00664
	<b><math>T_c</math></b>	724	480	474	780	>710
	<b><math>\tan\delta</math></b>	0.1753	0,0866	0,06388	10,9684	>0,95328
<b>10 kHz</b>	<b><math>\epsilon_{max}</math></b>	8241.6691	620,80046	667,68911	3280,7252	>451,57223
	<b><math>T_c</math></b>	724	480	474	784	>710
	<b><math>\tan\delta</math></b>	0.1225	0,07512	0,05513	7,51378	>0,64152
<b>20 kHz</b>	<b><math>\epsilon_{max}</math></b>	7994.5218	603,9461	654,68443	2780,63702	>406,70397
	<b><math>T_c</math></b>	724	480	476	786	>710
	<b><math>\tan\delta</math></b>	0.0884	0,06676	0,04933	4,8082	>0,4441
<b>50 kHz</b>	<b><math>\epsilon_{max}</math></b>	7753.2018	585,73417	640,7872	2336,172	>362,44834
	<b><math>T_c</math></b>	725	482	479	790	>710
	<b><math>\tan\delta</math></b>	0.0610	0,0625	0,04843	2,66716	>0,28811
<b>100 kHz</b>	<b><math>\epsilon_{max}</math></b>	7609.3033	573,87806	631,5096	2111,29558	>337,18004
	<b><math>T_c</math></b>	724	484	482	789	>710
	<b><math>\tan\delta</math></b>	0.0496	0,0672	0,0563	1,52093	>0,21549
<b>200 kHz</b>	<b><math>\epsilon_{max}</math></b>	7480.6535	561,95536	621,33946	1949,7862	>317,33648
	<b><math>T_c</math></b>	724	492	484	790	>710
	<b><math>\tan\delta</math></b>	0.0433	0,08025	0,07748	0,90454	>0,16422
<b>500 kHz</b>	<b><math>\epsilon_{max}</math></b>	7313.1204	540,65261	599,81724	1822,2286	>298,29956
	<b><math>T_c</math></b>	724	496	491	789	>710
	<b><math>\tan\delta</math></b>	0.0392	0,12893	0,13239	0,44159	>0,11574
<b>1MHz</b>	<b><math>\epsilon_{max}</math></b>	7182.4807	510,27037	565,15611	1785,66181	>288,66951
	<b><math>T_c</math></b>	725	502	493	789	>710
	<b><math>\tan\delta</math></b>	0.0388	0,19224	0,21105	0,28722	>0,09096

Les valeurs élevées de  $\epsilon_r$  à basse fréquence (pour  $x = 0$  et  $x = 0.08$ ) et à  $T_c$  sont dues à la présence simultanée de tous les types de polarisations (charge d'espace, dipolaire, ionique, électronique, etc.) qui diminuent avec l'augmentation de la fréquence. Aux hautes fréquences, la polarisation électronique n'existe pas dans les matériaux [6].

À la température de Curie  $T_c$ , la polarisation de la charge d'espace provient de la mobilité des ions et des imperfections des matériaux et contribue ainsi à une forte augmentation de  $\epsilon_r$  [6] [7].

Nous avons observé que la  $T_c$  diminue avec la concentration en Bi de  $T_c = 720\text{K}$  ( $x = 0$ ) à  $T_c = 481\text{K}$  ( $x = 0,04$ ). Cela est dû à la variation des paramètres du réseau et de la longueur des liaisons. Ensuite, elle augmente avec l'ajout de 8 % en Bi ( $T_c = 798\text{K}$ ). L'origine de cette augmentation pourrait être vraisemblablement liée à deux causes principales :

- Le désordre cationique introduit dans le site A de la pérovskite par substitution progressive de ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ) [8].
- La distorsion résultante de la cavité cubo-octaédrique provoquée par la présence des ions Bi [8]

On a constaté que, la valeur de  $T_c$  évolue linéairement avec la valeur de  $\epsilon_{\text{max}}$  des cinq compositions. Lorsque la température a encore augmenté,  $\epsilon_r$  a commencé à diminuer ( $x = 0$ ,  $x = 0.02$ ,  $x = 0.04$ ).

En effet, au-delà de  $T_c$ , une dispersion diélectrique devient plus évidente pour tous les échantillons. Cependant, pour chaque échantillon de PLSBZT, il a été constaté que  $T_c$  a été affecté légèrement par le changement de fréquence prenant en charge le comportement non réflecteur.

La valeur de  $\epsilon_{r \text{ max}}$  s'avère être la plus élevée pour la composition non dopée. Pour les compositions dopées, la permittivité relative la plus élevée correspond à  $x = 0,08$  ( $\epsilon_r = 7332,11265$  à  $T_c = 798 \text{ K}$ ).

D'après les courbes précédentes, une anomalie a été observée à  $T < T_c$ , dans la région ferroélectrique (indiqués par des cercles sur les courbes  $\epsilon_r(T)$ ) pour la composition  $x=0.1$ . Cette anomalie se distingue d'une courbe à l'autre. Cette anomalie est très prononcée dans les courbes de  $\tan\delta(T)$  (indiqué par des cercles sur les courbes  $\tan\delta(T)$ ) pour  $x=0, 0.02, 0.04$  et  $0.1$ . Elle peut être due aux déplacements des murs de domaines, à hautes températures, résultant des lacunes en Plomb ou en Oxygène. Ainsi, un certain désordre en résulte dans quelques grains et peut produire des processus de relaxation de charge ou des transitions de phase structurelles : FE-AE ou FE(MPB) -FE(T) [9].

Notons que toutes les variations de la permittivité diélectrique du PLSZT dopé au Bi peuvent être expliquées par la possibilité d'induire une stabilisation extrinsèque du matériau. Cette contribution extrinsèque est principalement due aux mouvements des parois de domaines [10]. Ces mouvements peuvent être des déplacements vers un nouvel état d'équilibre ou des rotations ou des vibrations autour d'une position d'équilibre [11].

### 4.2.2 Conductibilité des compositions PLSBZT :

La mesure de la conductibilité électrique de nos cinq échantillons PLSBZT frittés à  $1180^\circ\text{C}$  a permis de mieux caractériser leurs qualités électriques. Les courbes d'évolution de la conductibilité en fonction de la température sont représentées sur les figures IV.3.

Il faut noter que les diélectriques de type PZT possèdent une conductibilité très faible qui peut atteindre  $10^{-11} \Omega\cdot\text{m}^{-1}$ . Elle peut augmenter également sous l'effet du dopage et de la température. Et que la conductibilité électrique n'est que l'inverse de la résistivité (eq. 10) p16.

La conductibilité de la PLSBZT (ayant une teneur en Bi :  $x=0, 0.02, 0.04, 0.08$  et  $0.1$ ) à différente fréquence a été calculée à l'aide d'une relation diélectrique liée à la résistivité ( $\rho$ ) et la résistance  $R_x$  du matériau par (eq. 9) p16 [12], partir des données des mesures diélectriques effectuées de  $R_p$  et  $C_p$  (résistance et capacité de l'échantillon)

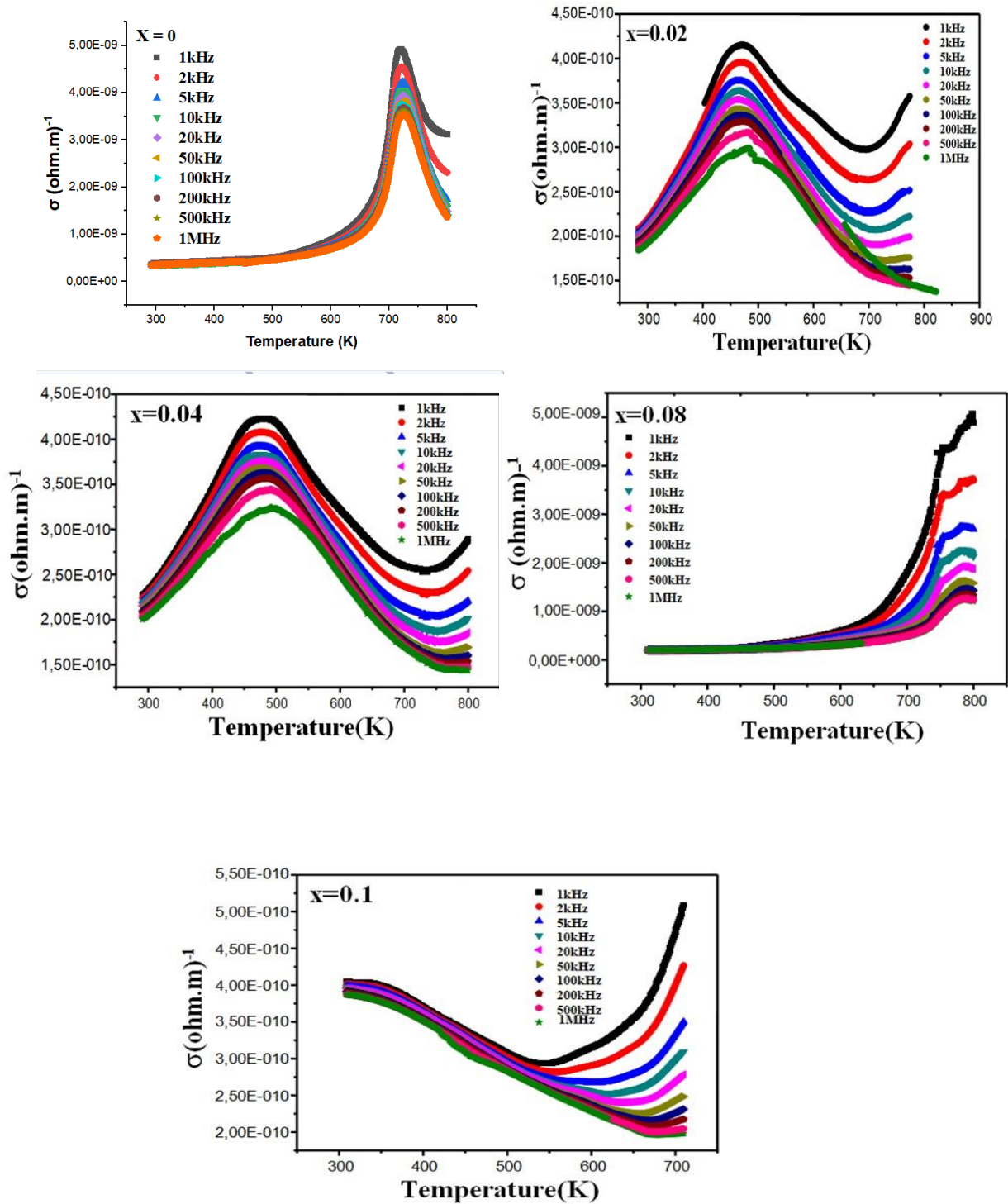


Figure IV. 3: Évolution de la conductivité, à différentes fréquences, en fonction de la température pour les compositions PLSBZT frittées à 1180 °C.

D'après les figures IV.3, la conductibilité de tous les échantillons varie notablement avec la température, mais aussi en fonction de la fréquence. La conductibilité des échantillons  $x = 0$

## Chapitre IV : Caractérisations diélectriques des PLSBZT

et  $x = 0.08$  augmente tout d'abord lentement puis rapidement jusqu'à atteindre une valeur maximale. Ceci est dû à l'énergie thermique qui entraîne la mobilité des ions, donc quelques liaisons ioniques sont rompues à cette haute température et par conséquent la résistance du matériau est affaiblie.

Dans la région de température inférieure à la température de transition (à  $T < T_c$ ), la conductivité reste constante et indépendante de la température et de la fréquence (ligne droite). Ainsi, dans cette région, on peut dire que les compositions  $x = 0$  à  $x = 0.8$  sont résistives dans une large gamme de température et de fréquence. Par contre, pour les autres compositions, la conductibilité augmente rapidement jusqu'à atteindre une valeur maximale.

L'augmentation de la conductibilité est attribuée à l'augmentation de la polarisabilité du matériau autour de la température de transition et elle est observée dans de nombreux composés de pérovskite complexes à base de plomb près de la FMP [13] [14].

**Tableau IV. 4: Conductibilité ( $\sigma$ ) des compositions PLSBZT, à  $T_c$  pour une**

Composition $x$	0	0.02	0.04	0.08	0.1
Conductibilité ( $\times 10^{-10} \text{ohm. m})^{-1}$ À 1 kHz	49.1729	4.14044	4.22717	50.7498	5.0833
$T_c$ (K)	720	497	481	798	710

La conductibilité diminue avec l'augmentation de la fréquence, les valeurs les plus faibles de  $\sigma$  à basse fréquence sont obtenues pour la teneur  $x = 0.02$  (Tab. IV.4).

Dès le dopage, la conductibilité augmente ( $x = 0.02$  jusqu'à  $x = 0.08$ ). Ceci est dû à la non-stœchiométrie de ces composés après dopage, ce qui engendre l'apparition des sites vacants en Pb ou en O. Ces sites vacants augmentent le nombre de charges dans le matériau, ce qui augmente la conductivité de ce dernier à haute température. C'est ce qu'on remarque concernant la conductivité électrique de nos échantillons qui accroit avec l'augmentation de la température et aussi avec le taux de Bismuth. On peut expliquer l'augmentation de conductivité en fonction

de Bi % dans les compositions par la conduction ionique qui est liée à la présence des défauts dans le réseau cristallin comme [15] :

- Lacune d'oxygène
- Impureté dans le réseau comme la phase secondaire (pyrochlore)
- La coordinence de Bismuth qui est inférieure à 12 (égale à 8)
- L'absorption d'une énergie thermique

Les figures IV.3 montre une tendance croissante de la conductivité autour de  $T_c$ . Un maximum élevé de conductivité alternative à  $T_c$  (observé par analyse diélectrique) indique une dispersion marquée qui peut être due à l'augmentation de la polarisabilité. Au-dessus de  $T_c$ , les données de conductivité doivent tomber sur une ligne droite présentant un comportement typique de la composante continue de la conductivité [16].



### 4.3 Conclusion

Le dopage de Bi dans le PLSZT présente de nombreuses caractéristiques intéressantes, telles que le décalage de la température de transition, la transition de phase diffusée et la modification des propriétés diélectriques. L'évolution en fonction de la température a été effectuée entre 300 K et 900 K à différentes fréquences (1 kHz, 1000 kHz). Cette étude a révélé que :

- Toutes les céramiques PLSBTZ présentent un comportement normal des matériaux ferroélectriques et/ ou diélectriques, la valeur de  $\epsilon_r$  max est jugée la plus élevée pour la composition non dopée ( $\epsilon_r$  max = 9984.3502 à  $T_c = 720$ K). Pour les compositions dopées,  $\epsilon$  max est attribuée à  $x=0.08$  ( $\epsilon_r$  max = 7332,11265 à  $T_c=798$ K).
- L'incorporation de Bismuth abaisse les paramètres du système PLSBZT, mais une fois le système est dopé, ces paramètres s'améliorent légèrement avec l'augmentation de la teneur de Bi.

## Références bibliographiques

- [1] Y. Xu, *Perovskite-type ferroelectrics: part I*. north-holland: Elsevier, 1991. doi: 10.1016/B978-0-444-88354-4.50008-5.
- [2] R. J. Cava, « Dielectric materials for applications in microwavecommunications », *J. Mater. Chem.*, vol. 11, n° 1, p. 54-62, janv. 2001, doi: 10.1039/B003681L.
- [3] R. N. P. Choudhary et J. Mal, « Phase transition in Bi-modified PLZT ferroelectrics », *Mater. Lett.*, vol. 54, n° 2-3, p. 175-180, mai 2002, doi: 10.1016/S0167-577X(01)00559-6.
- [4] H. R. Rukmini, R. N. P. Choudhary, et V. V. Rao, « Structural and dielectric properties of  $\text{Pb}_{0.91}(\text{La},\text{K})_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9775}\text{O}_3$  ceramics », *J. Mater. Sci.*, vol. 34, n° 19, p. 4815-4819, oct. 1999, doi: 10.1023/A:1004655625677.
- [5] S. C. Panigrahi, P. R. Das, B. N. Parida, R. Padhee, et R. N. P. Choudhary, « Dielectric and electrical properties of gadolinium-modified lead-zirconate-titanate system », *J. Alloys Compd.*, vol. 604, p. 73-82, août 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.03.078.
- [6] M. A. Hilhorst, C. Dirksen, F. W. H. Kampers, et R. A. Feddes, « New Dielectric Mixture Equation for Porous Materials Based on Depolarization Factors », *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 64, n° 5, p. 1581-1587, sept. 2000, doi: 10.2136/sssaj2000.6451581x.
- [7] D. S. Campbell et A. R. Morley, « Electrical conduction in thin metallic, dielectric and metallic-dielectric films », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 34, n° 1, p. 283-368, janv. 1971, doi: 10.1088/0034-4885/34/1/305.
- [8] P. Goel, K. L. Yadav, et A. R. James, « Double doping effect on the structural and dielectric properties of PZT ceramics », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 37, n° 22, p. 3174-3179, nov. 2004, doi: 10.1088/0022-3727/37/22/019.
- [9] M. Yoon et H. M. Jang, « Relaxor-normal ferroelectric transition in tetragonal-rich field of  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  system », *J. Appl. Phys.*, vol. 77, n° 8, p. 3991-4001, avr. 1995, doi: 10.1063/1.359510.
- [10] Q. M. Zhang, H. Wang, N. Kim, et L. E. Cross, « Direct evaluation of domain-wall and intrinsic contributions to the dielectric and piezoelectric response and their temperature

- dependence on lead zirconate-titanate ceramics », *J. Appl. Phys.*, vol. 75, n° 1, p. 454-459, janv. 1994, doi: 10.1063/1.355874.
- [11] M. C. Shin, S. J. Chung, S.-G. Lee, et R. S. Feigelson, « Growth and observation of domain structure of Lead Magnesium Niobate–Lead Titanate Single Crystals », *J. Cryst. Growth*, vol. 263, n° 1, p. 412-420, mars 2004, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2003.12.024.
- [12] J.-P. Baïlon et J.-M. Dorlot, *Des matériaux*. Presses inter Polytechnique, 2000.
- [13] R. Ranjan, R. Kumar, B. Behera, et R. N. P. Choudhary, « Structural and impedance spectroscopic studies of samarium modified lead zirconate titanate ceramics », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 115, n° 20, p. 473-477, nov. 2009, doi: 10.1016/j.physb.2009.06.113.
- [14] S. Dutta, R. N. P. Choudhary, et P. K. Sinha, « Electrical properties of antimony doped PLZT ceramics prepared by mixed-oxide route », *J. Alloys Compd.*, vol. 426, n° 1-2, p. 345-351, déc. 2006, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.02.031.
- [15] H. Menasra, « Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire:  $\text{Pb}_{0.95}(\text{La}_{1-z}, \text{Biz})_{0.05}[(\text{Zr}_{0.6}, \text{Ti}_{0.4})_{0.95}(\text{Mn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$  », doctorat, mohamed khider biskra, Biskra, Algérie, 2015.
- [16] M. E. Lines et A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. London ,UK: Oxford University Press, 1977. doi: 10.1093/acprof:oso/9780198507789.001.0001.

**CONCLUSION  
GENERALE**

### CONCLUSION GÉNÉRALE

Les familles de PZT ou PLZT ont fait l'objet de très nombreuses études, thèses et publications, en raison de leurs propriétés intéressantes, électriques, piézoélectriques et électro-optiques. La caractéristique la plus importante de cette famille de pérovskite est sa sensibilité au dopage, soit sur le site A ou le site B ou les deux en même temps. Le dopage a pour but d'améliorer les propriétés de ces matériaux en vue de leurs adaptations à des applications bien spécifiques.

L'intérêt de cette étude a été porté sur le rôle d'incorporation du dopant  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dans la structure cristalline PLSZT, et voir l'effet de la température de frittage sur la morphologie et les propriétés électriques des céramiques synthétisées.

L'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit a été axé sur la synthèse d'une phase à structure pérovskite, dont la formule générale est  $\text{Pb}_{(0,95-x)} \text{La}_{0,03} \text{Sm}_{0,02} \text{Bi}_x (\text{Zr}_{0,3}, \text{Ti}_{0,7})_y \text{O}_3$  avec  $x\% = 0, 2, 4, 6, 8, 10 \%$ , par voie solide (méthode céramique). Les différents échantillons ont été traités à température  $1050^\circ\text{C}$  afin d'obtenir la phase recherchée, vient ensuite l'étape de caractérisation de ces échantillons par la diffraction des rayons X et microscopie à balayage. Les céramiques des solutions solides du PLSBZT sont obtenues par frittage naturel à  $1180^\circ\text{C}$ .

Les analyses de DRX et MEB confirment la cristallisation complète des composés PLSBZT dans une structure pérovskite avec une symétrie tétragonale. Les phases étaient bien pures (absence de la phase secondaire « pyrochlore »).

Le dopage par le Bismuth a diminué les propriétés microstructurales du système par rapport à l'échantillon non dopé. Par contre, dès que le dopage est réalisé, les propriétés microstructurales se développent dans les compositions dopées parallèlement avec l'augmentation du taux du dopage de Bismuth.

Les mesures des propriétés diélectriques ont été effectuées après métallisation des deux faces des échantillons céramiques monophasiques par la pâte d'argent. L'évolution en fonction de la température a été effectuée entre 100K et 900K à différentes fréquences (1 kHz, 1000 kHz). Les résultats étaient :

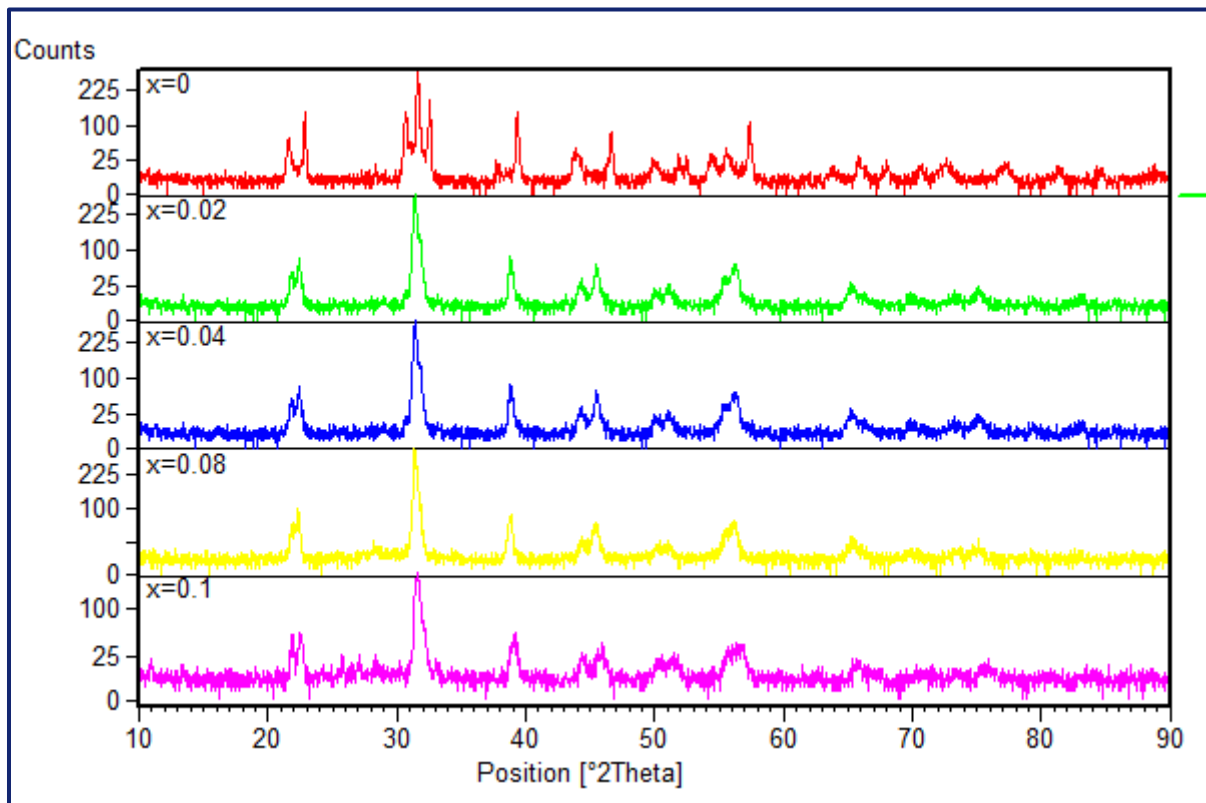
## Conclusion générale

---

- $\epsilon_{\max}$  (qui correspond à la permittivité maximale) la plus élevée est pour la composition non dopée ( $\epsilon_{\max} = 9984.3502$  à  $T_c = 720\text{K}$ ). Pour les compositions dopées,  $\epsilon_{\max}$  est attribuée à  $x=0.08$  ( $\epsilon_{\max} = 7332,11265$  à  $T_c=798\text{K}$ ).
- Le dopage avec l'adoucissant Bismuth abaisse les paramètres du système PLSBZT, mais une fois le système est dopé, ces paramètres diélectriques et électriques s'améliorent légèrement avec l'augmentation de la teneur de Bi.

# **ANNEXE**

- **Figure III.2 : Les diffractogrammes des PLSBZT à 900 °C**



- **N°00-046-0504 : La<sub>0.10</sub>Pb<sub>0.90</sub>Ti<sub>0.70</sub>Zr<sub>0.30</sub>O<sub>3</sub> :**

**Name and formula**

Reference code: 00-046-0504  
Compound name: Lead Lanthanum Titanium Zirconium Oxide  
PDF index name: Lead Lanthanum Titanium Zirconium Oxide  
Empirical formula: La<sub>0.10</sub>O<sub>3</sub>Pb<sub>0.90</sub>Ti<sub>0.70</sub>Zr<sub>0.30</sub>  
Chemical formula: (Pb<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>) (Zr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>) O<sub>3</sub>

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Tetragonal  
Space group: P4/mmm



Space group number: 123

a (Å): 3,9826  
b (Å): 3,9826  
c (Å): 4,0521  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 7,99  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 64,27  
Z: 1,00

RIR: -

## **Subfiles and Quality**

Subfiles: Corrosion  
Inorganic  
Quality: Star (S)

## **Comments**

Color: White  
Creation Date: 01/01/1970  
Modification Date: 01/01/1970  
Sample Preparation: Prepared by spray pyrolysis  
Sample Source or Locality: Sample obtained from Seattle Specialty Ceramics, Inc., Woodinville, WA, USA. Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections = 2.2%. Metastable, very broad peaks. Trace ZrO<sub>2</sub> present. Stoichiometry listed is that provided by the supplier.  
Unit cell refined on 18 of 27 reflections

Color: White.

## **References**

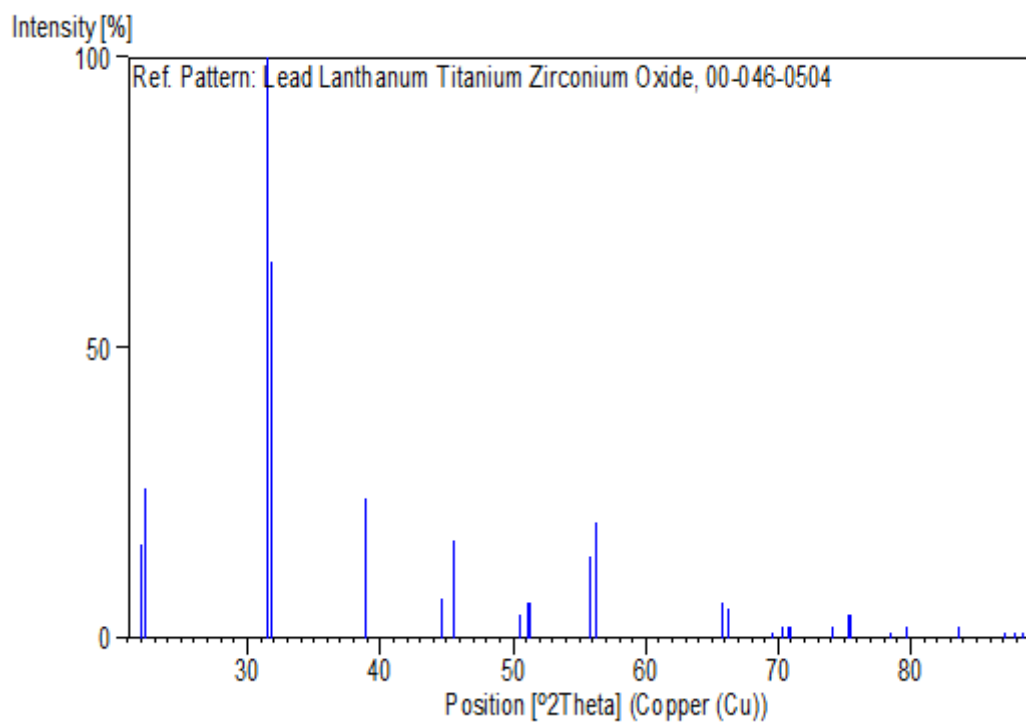
Primary reference: Grier, D., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1994)

## **Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	1	4,05000	21,929	16,0
2	1	0	0	3,98900	22,268	26,0
3	1	0	1	2,83800	31,498	100,0
4	1	1	0	2,81700	31,739	65,0
5	1	1	1	2,31200	38,923	24,0
6	0	0	2	2,02600	44,693	7,0
7	2	0	0	1,99120	45,518	17,0
8	1	0	2	1,80530	50,515	4,0
9	2	0	1	1,78680	51,076	6,0
10	2	1	0	1,78130	51,245	6,0

11	1	1	2	1,64510	55,840	14,0
12	2	1	1	1,63180	56,336	20,0
13	2	0	2	1,41970	65,719	6,0
14	2	2	0	1,40870	66,298	5,0
15	0	0	3	1,35060	69,548	1,0
16	2	1	2	1,33710	70,353	2,0
17	2	2	1	1,32990	70,791	2,0
18	3	0	0	1,32730	70,950	2,0
19	1	0	3	1,27930	74,045	2,0
20	3	0	1	1,26140	75,276	4,0
21	3	1	0	1,25900	75,445	4,0
22	1	1	3	1,21830	78,436	1,0
23	3	1	1	1,20220	79,694	2,0
24	2	2	2	1,15610	83,563	2,0
25	2	0	3	1,11780	87,121	1,0
26	3	0	2	1,11020	87,870	1,0
27	3	2	0	1,10450	88,441	1,0

## Stick Pattern



## ● N° 96-153-1402 : Pb<sub>56</sub> La<sub>30</sub> Ti O<sub>3</sub>

### Name and formula

Reference code: 96-153-1402

Compound name: Pb<sub>56</sub> La<sub>30</sub> Ti O<sub>3</sub>

Common name: Pb<sub>56</sub> La<sub>30</sub> Ti O<sub>3</sub>

Chemical formula:  $O_{3.00}Pb_{0.56}La_{0.30}Ti_{1.00}$

## **Crystallographic parameters**

Crystal system: Cubic  
Space group: P m -3 m  
Space group number: 221

a (Å): 3,9160  
b (Å): 3,9160  
c (Å): 3,9160  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 7,01  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 60,05

RIR: 13,94

## **Subfiles and Quality**

Subfiles: User Inorganic  
Quality: None ( )

## **Comments**

Creation Date: 08/02/2021 15:16:33  
Modification Date: 08/02/2021 15:16:33  
Publication title: X-ray structure investigation of Lanthanum modified Lead titanate with A-site and B-site vacancies  
COD database code: 1531401

## **References**

Structure: Hennings, D., Rosenstein, G., *Materials Research Bulletin*, **7**, 1505 - 1514, (1972)

## **Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	1	0	3,91600	22,689	23,6
2	0	1	1	2,76903	32,304	100,0
3	1	1	1	2,26090	39,840	25,9
4	0	2	0	1,95800	46,334	33,0
5	0	2	1	1,75129	52,188	12,7
6	1	2	1	1,59870	57,610	39,0
7	0	2	2	1,38452	67,610	19,6
8	1	2	2	1,30533	72,331	5,4
9	0	3	1	1,23835	76,930	17,0
10	1	3	1	1,18072	81,446	8,9

11 2 2 2 1,13045 85,908 6,7

- **Figure III.9 : Comparaison des diffractogrammes des avec celle de la fiche ASTM :**

