



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DES SCIENCES

DE LA NATURE ET DE LA VIE

Département des sciences de la matière

N° d'ordre :

THESE

En vue de l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Option :

Sciences des Matériaux

Filière : Chimie

Présentée par

Loubna BEN AMOR

Thème :

***LES PROPRIETES ELECTRIQUES ET STRUCTURALES
DES CERAMIQUE QUATERNAIRES DE TYPE PZT:***

Soutenue le : 10 / 10 / 2018

Mr. Mahmoud OMARI

Prof Université de Biskra

Président

Mr. Ahmed BOUTARFAIA

Prof Université de Biskra

Rapporteur

Mr. Chaouki BOUDAREN

Prof Université de Constantine

Examineur

Mr. Houcine MERAZIG

Prof Université de Constantine

Examineur

**Les propriétés électriques et structurales des céramiques quaternaires de types PZT :
0.05 Pb[Fe_{1/2} Nb_{1/2}]O₃-0.05 Pb[Ni_{1/3} Nb_{2/3}]O₃-0.90 Pb[Zr_x Ti_(1-x)]O₃**

RÉSUMÉ

Ce travail a pour objectif, la synthèse, la caractérisation structurale et physique d'un nouveau matériau en céramique de type **PZT** et de structure perovskite dans le système quaternaire : **0.05 Pb[Fe_{1/2} Nb_{1/2}]O₃-0.05 Pb[Ni_{1/3} Nb_{2/3}]O₃-0.90 Pb[Zr_x Ti_(1-x)]O₃.**

Une substitution en site **B** a été réalisée afin d'améliorer ses propriétés physiques.

Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par la méthode de synthèse à voie solide. Les échantillons ont subi un frittage : 1100, 1150, 1180 °C successivement, afin d'optimiser la température de frittage.

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour cette étude telles que, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage MEB et les mesures électriques.

L'étude des propriétés diélectriques de tous les échantillons a montré une forte permittivité diélectrique ($\epsilon_r = 13100$) et un faible facteur de dissipation ($\tan \delta = 1.8\%$) pour la composition **51/49** supposés près de la frontière morphotropique de phase où coexistent les deux phases tétragonale (T) et rhomboédrique (R). Ces résultats sont confirmés par les analyses par Rayon X et l'étude morphologique des différents échantillons a montré que la céramique PZT-PFN-PNN (51/49) fritté à 1180 °C près de la FMP a favorisé la croissance des grains.

L'étude des propriétés piézoélectriques de l'échantillon 51/49 a montré également une valeur maximale du facteur de couplage électromécanique planaire ($K_p = 64\%$). Ces résultats sont semblables aux résultats trouvés par d'autres auteurs.

Mots clés : Phase rhomboédrique / Propriétés diélectriques / Analyse par Rayon X / Analyse microscopique électronique à balayage (MEB) / Propriétés piézoélectriques / Structure perovskite / Permittivité diélectrique / Frontière morphotropique de phase / Facteur de dissipation / Facteur de couplage électromécanique planaire.

**Électrica and structural properties of quaternary ceramics type PZT:
0.05 Pb[Fe_{1/2} Nb_{1/2}]O₃-0.05 Pb[Ni_{1/3} Nb_{2/3}]O₃-0.90 Pb[Zr_x Ti_(1-x)]O₃**

ABSTRACT

This work has for objective, the synthesis, structural and physical characterization of a new ceramics material PZT of perovskite structure, in the quaternary system: **0.05 Pb[Fe_{1/2} Nb_{1/2}]O₃-0.05 Pb[Ni_{1/3} Nb_{2/3}]O₃-0.90 Pb[Zr_x Ti_(1-x)]O₃.**

A substitution in site **B** was carried out in order to ameliorate its physical properties.

The samples chosen for this survey have been prepared by a synthesis method in strong way. The samples have undergoes a sintering: 1100, 1150, 1180 °C successively, in order to optimize the temperature.

Different techniques of characterization have been used for this survey as, the diffraction of the X-rays, the scan electronic microscopy (SEM) and the electric measures.

The survey of the dielectric properties of all samples showed a strong dielectric constant ($\epsilon_r = 13100$) and a lower loss constant (**tg $\delta = 1,8\%$**) for the composition **51/49** supposed to be near the morphotropic phase boundary where coexists the two phases tetragonal (T) and rhombohedral (R). These results are confirmed by the analysis of X-Ray and the morphological survey of the different samples showed that the ceramics PZT-PFN-PNN (51/49) sintered to 1180 °C near to the MPB favored the growth of the grains.

The survey of the piezoelectric properties of the sample 51/49 also showed a maximal value of the planar electromechanical coupling factor (**$K_p = 64\%$**). These results are similar to the results found by other authors.

Key words : Rhombohedral phase / Dielectric properties / Analysis of X-Ray / Scan electronic microscopy (SEM) / Piezoelectric properties / Perovskite structure / Dielectric constant / Morphotropic phase boundary / Loss constant / Planar electromechanical coupling factor.

الخصائص الإلكترونية و البنيوية للسيراميك الرباعي من نوع PZT :
 $0.05 \text{ Pb}[\text{Fe}_{1/2} \text{ Nb}_{1/2}] \text{ O}_3 - 0.05 \text{ Pb}[\text{Ni}_{1/3} \text{ Nb}_{2/3}] \text{ O}_3 - 0.90 \text{ Pb}[\text{Zr}_x \text{ Ti}_{(1-x)}] \text{ O}_3$

ملخص

هذا العمل يهدف إلى اصطناع , تحديد الخصائص البنيوية و الفيزيائية لنوع جديد من السيراميك من فصيلة PZT ذو بنية البيروفسكيت في النظام الرباعي : $0.05 \text{ Pb}[\text{Fe}_{1/2} \text{ Nb}_{1/2}] \text{ O}_3 - 0.05 \text{ Pb}[\text{Ni}_{1/3} \text{ Nb}_{2/3}] \text{ O}_3 - 0.90 \text{ Pb}[\text{Zr}_x \text{ Ti}_{(1-x)}] \text{ O}_3$. دراستنا تمت بإجراء استبدال في الموقع B لأجل تحسين خصائصه الفيزيائية . العينات المختارة لهذه الدراسة تم تحضيرها بواسطة التفاضل ثم تم تعريضها لدرجات حرارية مختلفة (1100، 1150، 1180 م°) و عالية لتحديد الحرارة المثالية التي تكون عندها كثافة السيراميك عالية . عدة تقنيات للفحص استعملت لهذه الدراسة مثل: إنعراج الأشعة السينية على المساحيق و المجهر الإلكتروني و القياسات الإلكترونية .

دراسة الخواص العازلة لمختلف العينات أثبتت ان ثابت العزل الكهربائي عالي ($\epsilon_r = 13100$) و معامل الضياع صغير ($\text{tg } \delta = 1,8\%$) بالنسبة للعيينة 51 / 49 القريبة من الحد المورفوتروبي للطور الذي يحوي الطورين الرباعي (T) و المعيني (R) . دعمت هذه النتائج بتحاليل إنعراج الأشعة السينية (RX) . الدراسة المورفولوجية لمختلف العينات أثبتت ان السيراميك (51/49) PZT-PFN-PNN المسخن عند 1180 درجة مئوية القريبة من الحد المورفولوجي للطور تفضل التزايد في الحبيبات .

دراسة الخواص البيزوكهربائية للعيينة 51 / 49 أثبتت أيضا قيم معتبرة و عالية للثابت الكهروميكانيكي ($K_p = 64\%$) .

هذه النتائج مطابقة لما وجد في دراسات سابقة .

الكلمات المفتاحية : الطور الرباعي / الخصائص العازلة / تحاليل إنعراج الأشعة السينية / المجهر الإلكتروني / المساح / الخصائص البيزوكهربائية / بنية البيروفسكيت / ثابت العزل الكهربائي / الحد المورفوتروبي للطور / معامل الضياع / الثابت الكهروميكانيكي .

Sommaire

RÉSUMÉ

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

Introduction Générale	1-2
Références Bibliographiques	3
Chapitre I : Définition et Notions fondamentales	
I-1 Introduction	4
I-2 Phénomène de la piézoélectricité	4-5
I-2-1 La piézoélectricité et la symétrie	5
I-2-2 Equations et coefficients piézoélectriques	6
I.2.2.1. La constante piézoélectrique de charge d_{mn}	6-7
I.2.2.2. La constante piézoélectrique de tension g_{mn}	7
I.2. 2.3. Coefficient de couplage électromécanique K	7-8
I.2. 2.4. Coefficient de surtension mécanique Q_m	8
I.3- Applications des matériaux piézoélectriques	8
I-4. Vieillessement	8-9
I.5. La pyroélectricité	9
I-6 La ferroélectricité	9
I.6.1 Polarisation des matériaux ferroélectriques	9-10
I-6.2. Contribution intrinsèque et extrinsèque dans les matériaux ferroélectriques	10
I-6-3. Cycle d'hystérésis	11
I.6.3.1 Les types de polarisation	11-12
I.7. Propriétés Physiques	12
I-7-1 la diélectricité	12-15
I.8. L'élasticité	15
I.9. Température de Curie	15

I.10. Transition de phase	15-16
I. 11. Structure de la maille pérovskite ABO_3	16-17
I. 11 .1. Critères de stabilité structurale de la pérovskite	17-18
I-12. Les principaux classes des céramiques ferroélectriques à structure pérovskite (PZT)	18
I-12.1. Titanate de Baryum $BaTiO_3$	19
I.-12.2. Titanate de Plomb $PbTiO_3$	19
I-12.3. Zirconate de Plomb $PbZrO_3$	19
I-12.4. solution solide de PZT	19-20
I-12.4.1. Diagramme de phase de l'oxyde ternaire $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$	20
I.13. Classification des dopants	21
Références Bibliographiques	22-28

Chapitre II : Méthodes expérimentales

II-1 Introduction	29
II.2. Mode de préparation des échantillons.	30
II.2.1 Produits de départ	30-31
II.2.2 Elaboration	31-35
II-3. Morphologie des céramiques	35
II-3.1. La densité (d)	35
II-3.2 La porosité (p)	36
II-3.3. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	36
II-4 La diffraction des Rayons X	37-38
II-4.1 Diffractomètre à poudre	38
II.5. Techniques de Caractérisation électriques	39
II.5.1 Argentage	39
II.5.2. les mesures diélectriques	39
II-5.2.1. Mesure de la constante diélectrique (ϵ_r)	39
II-5.2.2. Mesure du facteur de dissipation ($\text{tg } \delta$)	42
II-5.2.3. Mesure de la rigidité électrique	45
II-5.2.4. Mesure de la résistivité (ρ)	45
II.5.3. les mesures piézoélectriques	45

II.5.3.1. Polarisation des matériaux	45
II.5.3.2. Facteurs piézoélectriques et la méthode de résonance-antirésonance	46
Références Bibliographiques	50-56

Chapitre III : Caractérisation structurale de la solution solide : $0.05 \text{Pb}[\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}]\text{O}_3\text{-}0.05 \text{Pb}[\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3\text{-}0.90$

III.1 Introduction	57
III.2.Travaux antérieurs	58
III.3. Synthèse	58
III.4. Résultats et discussion	59
III.4.1. Étude morphologique des céramiques PZT-PFNN	59
III.4.1.1. La Densité	59
III.4.1.2. La porosité	61
III.4.1.3. Microstructure	63
a).La microscopie électronique à balayage (MEB)	63
III.4.2. Étude structurale des PZT-PFNN	65
III.4.2.1 Analyse par diffraction des Rayons X	65
III.4.2.2. Évolution des paramètres de maille en fonction de la composition	69
III-5 Conclusion	71
Références Bibliographiques	72-75

Chapitre IV : Caractérisation électriques de la solution solide : $0.05 \text{Pb}[\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}]\text{O}_3\text{-}0.05\text{Pb}[\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3\text{-}0.90 \text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{(1-x)}]\text{O}_3$

IV.1 Introduction	76
IV.2. Synthèse	76
IV.3. Résultats et discussion	77
IV.3.1. Étude des propriétés diélectriques	77
IV -3.1.1 La constante diélectrique	77

IV -3.1.2 Le facteur de dissipation (perte diélectrique)	81
IV -3.1.3 La résistivité et la conductibilité électrique	84
IV.3.1.4. La rigidité électrique	87
IV -3.2 Étude des propriétés piézoélectriques et mécaniques	88
IV -3.2.1 Le facteur de couplage électromécanique planaire K_p	88
IV -3.2.2 Le coefficient piézoélectrique de charge d_{31}	90
IV -3.2.3 Le coefficient piézoélectrique de tension g_{31}	92
IV -3.2.4 Le facteur de qualité mécanique Q_m	94
IV -3.2.5 Le module de Young E	96
IV .4 Conclusion	99
Références Bibliographiques	100-103
Conclusion générale	104

ANNEXE

Liste des figures

N°	figures	pages
1	Schématisation des effets piézoélectriques (direct (a) et inverse (b)).....	5
2	Les différentes classes cristallines	5
3	Relations entre les propriétés thermiques,électriques et mécaniques d'un cristal	6
4	Mode radial de vibration d'un échantillon sous forme de disque.....	8
5	Domaines ferroélectriques	10
6	Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique	11
7	Schéma d'un condensateur.....	14
8	Transition de phase de type displacif dans BaTiO3 de structure pérovskite A= Ba, B=Ti	16
9	Structure perovskite cubique.....	17
10	Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres de la structure pérovskite ABO3.....	17
11	Diagramme de phase du Pb (Zr _x Ti _{1-x})O ₃	20
12	Représentation schématique des étapes de fabrication d'une céramique	32
13	Schéma des cycles de calcination	33
14	Dispositif du frittage	34
15	Mécanisme de transfert de matière	35
16	Schéma du MEB et de type Quanta TM 250	37
17	Schéma d'un diffractomètre à compteur	39
18	Montage représentant le pont de Schering	40
19	Montage expérimental d'une mesure directe	41
20	Angle de perte diélectrique	42
21	Schéma représentatif d'un condensateur	43
22	Circuit de déphasage	43

23	<i>Visualisation du déphasage de signal qui traverse l'échantillon</i>	44
24	<i>Méthode de l'ellipse</i>	44
25	<i>Montage représentant la méthode de mesure de la tension de claquage d'un isolant ..</i>	45
26	<i>Schéma du processus de polarisation</i>	46
27	<i>Schéma de principe de la méthode de résonance- antirésonance</i>	48
28	<i>Le circuit équivalent</i>	49
29	<i>Evolution de la densité en fonction de la température de frittage</i>	60
30	<i>Évolution de la densité en fonction de la concentration Zr%.....</i>	61
31	<i>Variation de la porosité en fonction de la température de frittage.....</i>	61
32	<i>Variation de la porosité en fonction de la composition.....</i>	62
33	<i>Les micrographes des compositions (a) 49/51 (b) 51/ 49 (c) 53/ 47 (d) 55/ 45 à la température de frittage 1180°C</i>	64
34	<i>Spectres de diffraction typiques des phases : rhomboédrique(R), tétragonale (T) et la phase tétragonale_ rhomboédrique (T+R).....</i>	66
35	<i>Différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R).....</i>	66
36	<i>Allures du pic caractéristique de la phase T +R à 1180°C.....</i>	67
37	<i>Allures du pic caractéristique de la phase T (a) et R (b) à 1180°C.....</i>	68
38	<i>évolution des paramètres de maille et du rapport de distortion en fonction de la composition Zr %.....</i>	70
39	<i>Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage.....</i>	77
40	<i>Variation de la constante diélectrique en fonction de la température.....</i>	78
41	<i>Variation de la température de Curie en fonction de la composition en Zr%.....</i>	79
42	<i>Evolution de la constante diélectrique en fonction de la composition</i>	80
43	<i>Variation de la constante diélectrique en fonction de fréquence.....</i>	80
44	<i>Variation du facteur de dissipation en fonction de la température.....</i>	81
45	<i>Variation du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage.....</i>	82
46	<i>Variation du facteur de dissipation en fonction de la composition Zr (%).....</i>	83
47	<i>Variation du facteur de dissipation en fonction de fréquence.....</i>	84
48	<i>Evolution de la résistivité et la conductibilité en fonction de la température pour tous</i>	

	<i>les échantillons à la température de frittage 1180 °C</i>	<i>85</i>
49	<i>Variation de la résistivité : (a) et de la conductibilité (b) en fonction de la température de frittage</i>	<i>86</i>
50	<i>Variation de la résistivité (a) et de la conductibilité (b) en fonction de la composition en Zr (%).....</i>	<i>87</i>
51	<i>Variation du facteur de couplage en fonction de la température de frittage.....</i>	<i>88</i>
52	<i>Variation du facteur de couplage en fonction de composition Zr (%).....</i>	<i>89</i>
53	<i>Variation du facteur de couplage en fonction de la température.....</i>	<i>90</i>
54	<i>Variation du coefficient de charge en fonction de la température de frittage.....</i>	<i>90</i>
55	<i>Variation du coefficient de charge en fonction de la composition en Zr (%).....</i>	<i>91</i>
56	<i>Variation du coefficient de charge en fonction de la température.....</i>	<i>92</i>
57	<i>Variation du coefficient de tension en fonction de la température de frittage.....</i>	<i>92</i>
58	<i>Variation du coefficient de tension en fonction de composition en Zr (%).....</i>	<i>93</i>
59	<i>Variation du coefficient de tension en fonction de la température.....</i>	<i>94</i>
60	<i>Evolution du facteur de qualité mécanique en fonction de la température de frittage (a) et de la composition en Zr (b)</i>	<i>95</i>
61	<i>Variation du facteur de qualité mécanique en fonction de la température.....</i>	<i>96</i>
62	<i>Evolution du module de Young en fonction de la température de frittage.....</i>	<i>96</i>
63	<i>Variation du module de Young en fonction de composition en Zr (%).....</i>	<i>97</i>
64	<i>Variation du module de Young en fonction de la température.....</i>	<i>98</i>

Liste des tableaux

<i>N°</i>	<i>tableaux</i>	<i>pages</i>
1	<i>Différents types des dopants.....</i>	<i>21</i>
2	<i>Caractéristiques des produits de départ.....</i>	<i>30</i>
3	<i>Différentes compositions préparées pour notre étude et leur facteur de tolérance.....</i>	<i>59</i>
4	<i>La taille moyenne des grains des céramique PZT-PFNN.....</i>	<i>63</i>
5	<i>Nature des phases à 1180°C.....</i>	<i>69</i>

INTRODUCTION
GÉNÉRALE

Introduction générale

La pyroélectricité, la ferroélectricité et la piézoélectricité sont connues depuis de nombreuses années. Ce dernier phénomène électrique, qui résulte de l'action d'une contrainte mécanique sur certains cristaux, fut observé qualitativement pour la première fois en 1817 par l'Abbé René Just Haüy [1].

Les premières applications industrielles sont apparues pendant la première guerre mondiale avec le générateur d'ondes ultrasonores pour la mesure et la détection sous-marine mis au point par Paul Langevin [2]. A partir de 1943 les progrès technologiques permettent l'élaboration des premiers matériaux piézoélectriques sous forme de céramique de titanate de baryum. Quelques années plus tard [3], des céramiques formées de solutions solides de zircono-titanate de plomb (**PZT**) de formule de base $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ furent mises au point.

Aujourd'hui, les céramiques de type **PZT** sont utilisées dans de nombreuses applications telles que : les générateurs d'impulsion, les capteurs et les actionneurs [4]. De nombreux travaux effectués ces dernières années sur les céramiques piézoélectriques $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x} \text{Ti}_x)\text{O}_3$ attestent de l'importance de ces matériaux au voisinage de la frontière morphotropique de phase ou coexistent les deux phases et exhibent les valeurs les plus élevés de la constante diélectrique et du facteur de couplage [5]. Cette frontière sépare les deux phases ferroélectriques, l'une tétragonale (composition riche en Ti) et l'autre rhomboédrique (composition riche en Zr) [6]. Ces propriétés sont généralement améliorées par l'ajout d'un ou plusieurs cations qui vont se substituer au Pb^{2+} en site A et/ou couple $(\text{Zr}^{4+}/\text{Ti}^{4+})$ en site B de la structure pérovskite [7, 8]. L'élaboration des diverses céramiques dopées a été réalisée par la méthode " de mélange des poudres d'oxydes " voie solide.

Dans cette thèse, L'objectif est de synthétiser un nouveau matériau en céramique de formule générale : $0.05\text{Pb}[\text{Fe}_{1/2} \text{Nb}_{1/2}]\text{O}_3-0.05 \text{Pb}[\text{Ni}_{1/3} \text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3-0.90 \text{Pb}[\text{Zr}_x \text{Ti}_{(1-x)}]\text{O}_3$ abrégé **PZT-PFNN** et de déterminer la zone de coexistence des deux phases ferroélectriques où les propriétés sont meilleures.

Diverses méthodes sont employées pour localiser les compositions correspondantes à la frontière morphotropique de phase des céramiques de type **PZT** et ses dérivées (addition des dopants) [9]. Parmi ces méthodes utilisées pour l'investigation :

- 1) L'analyse par diffraction des Rayons X (analyse des spectres des R-X).
- 2) L'analyse par études des propriétés physiques (mesure des propriétés piézoélectriques et diélectriques).

Ce travail se compose de la manière suivante :

Dans Le premier chapitre nous présentons la piézoélectricité et la ferroélectricité ainsi que des généralités sur les céramiques piézoélectriques notés PZT de structure pérovskite en particulier.

Le chapitre 2, est consacré à la présentation des techniques expérimentales pour la synthèse des échantillons céramiques par vois solide ; la caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX), La caractérisation morphologique par la microscopie électronique à balayage (MEB) et les différentes mesures électriques pour les caractéristiques physiques.

Le chapitre 3 concernera l'élaboration et à la caractérisation des échantillons après frittage. Plus globalement, cette étude vise à déterminer la frontière morphotropique de phase (**FMP**) et l'étude morphologique et structurale de notre système quaternaire.

Le quatrième chapitre, présente l'étude de l'influence de la composition, de la température de frittage, de la fréquence et de la température sur le comportement des différents facteurs électriques.

La conclusion générale de cette étude résume les principaux résultats obtenus.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **E. Defaÿ**, *Thèse de Doctorat. Université de Lyon, (1999).*
- [2] **Ouvres scientifiques de Paul Langevin**, *Centre National de la recherche scientifique, (1950).*
- [3] **D.V. Taylor** and **D. Damjanovic**. *App. Phys. Lett.* , 76 [12] 1615-17 (2000).
- [4] **E. Boucher**, *Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique, Thèse de doctorat, université de Lyon (2002).*
- [5] **A. Garg** and **D.C. Agrawal**, “*Structural and electrical studies of CeO₂ modified Lead-Zirconate-Titanate ceramics*”, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 10,649-52 (1999).
- [6] **B. Noheda**, *Structure and high-piezoelectricity in Lead oxide solid solutions. Appl. Phys. Lett (2002).*
- [7] **T. Kamiya**, **T. Suzuki**, **T. Tsurumi** and **M. Daimon**, *Effect of Manganese addition on piezoelectric properties of Pb (Zr_{0,5}, Ti_{0,5}) O₃ (1992).*
- [8] **W. Qiu**, **H. Hoon Hng**, *Materials chemistry and physics 75, 151-156 (2002).*
- [9] **V. Koval**, **C. Alemany**, **J. Briancin**, **H. Brunckova**, **K. Saksl**, *Effect of PMN modification on structure and electrical response of x PMN-(1-x) PZT ceramic systems. J. Eurp. Ceram. Soc. (2003) 1157-1166.*

CHAPITRE I

DEFINITION ET NOTIONS

FONDAMENTALES

Chapitre I

Définition et Notions fondamentales

I.1. Introduction

Ce chapitre rassemble des généralités sur les caractéristiques physiques des céramiques nouvelles (la diélectricité, la piézoélectricité et la ferroélectricité,...). Il comprend également une grande partie sur les céramiques piézoélectriques de structure pérovskite et sur les solutions solides Zircono-Titanate de Plomb nommées **PZT**.

Le terme général de «matériaux céramiques » regroupe des familles très variées. Deux grandes catégories de produits peuvent être considérées [1] :

Les céramiques traditionnelles et les céramiques techniques ou nouvelles [2]. En fonction du type d'application, on peut distinguer : les céramiques thermomécaniques, les céramiques électroniques et les céramiques pour application diverses (optique, nucléaire, médecine...) [3].

Lorsque l'on parle de céramique technique, on parle souvent de céramiques pour l'électroniques qui sont utilisées pour fabriquer des condensateurs (BaTiO_3) ou utilisées pour les applications faisant intervenir la piézoélectricité **PZT** [4]. C'est ces derniers qui nous intéressent plus particulièrement.

Aujourd'hui la technologie de fabrication de ces céramiques pérovskite tend à préparer des compositions proches de la frontière morphotropique de phase (FMP). Ceci est justifié par l'intense activité piézoélectrique de ces matériaux dont les compositions proches de la frontière morphotropique de phase séparent la phase (riche en titane) et la phase rhomboédrique (riche en zirconium) [5-8].

I .2. Phénomène de la piézoélectricité

La piézoélectricité peut être définie comme étant la propriété qu'ont certains corps à se charger en surface lorsqu'on leur applique une contrainte, c'est l'effet piézoélectrique direct (**figure I.1.a**). La réciproque ou effet piézoélectrique inverse existe également: le même corps se déforme sous l'application d'un champ électrique (**figure I.1 .b**) [9]. Ces propriétés sont anisotropes et impaires (une inversion du sens du champ électrique entraîne l'inversion du sens de la déformation piézoélectrique).

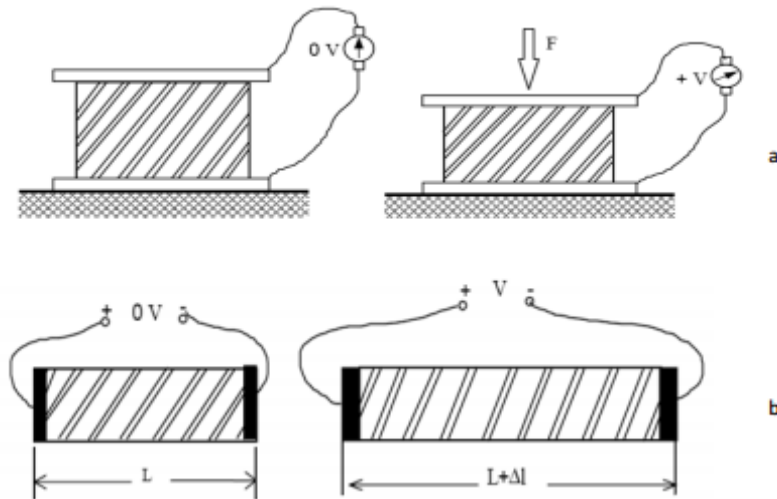


Figure I.1 : Schématisation des effets piézoélectriques (direct (a) et inverse (b)). [9].

I.2.1. La piézoélectricité et la symétrie

L'effet piézoélectrique dans un cristal résulte essentiellement de l'existence de dipôles électrique internes. Ces dipôles sont créés par la séparation, à l'échelle de la maille, du centre de gravité des charges positives de celui des charges négatives sous l'effet d'une contrainte externe. Pour être piézoélectrique, la structure cristalline doit être nécessairement non centrosymétrique, (absence de centre de symétrie). Ainsi, il existe 32 classes de symétrie cristallines dont 21 ne possèdent pas de centre de symétrie. Parmi ces 21, 20 présentent l'effet piézoélectrique. (Figure I.2)[10].

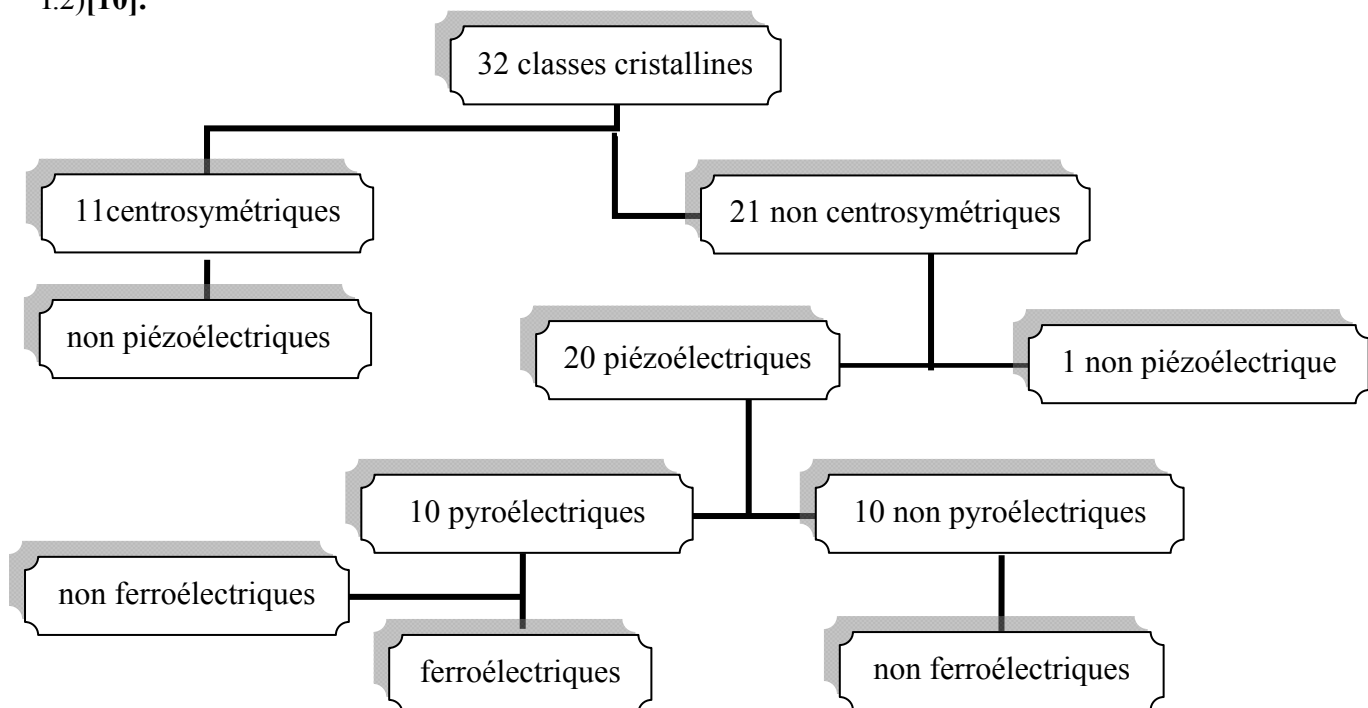


Figure I. 2 : Les différentes classes cristallines.

I.2.2. Equations et coefficients piézoélectriques.

Les propriétés des matériaux piézoélectriques changent sous l'influence de la température, de la contrainte et du champ électrique. Les variations se traduisent par des effets mécaniques, électriques ou thermiques. Les différentes relations thermodynamiques réversibles qui existent entre ces effets sont représentées par le diagramme [11] de la **Figure I.3**.

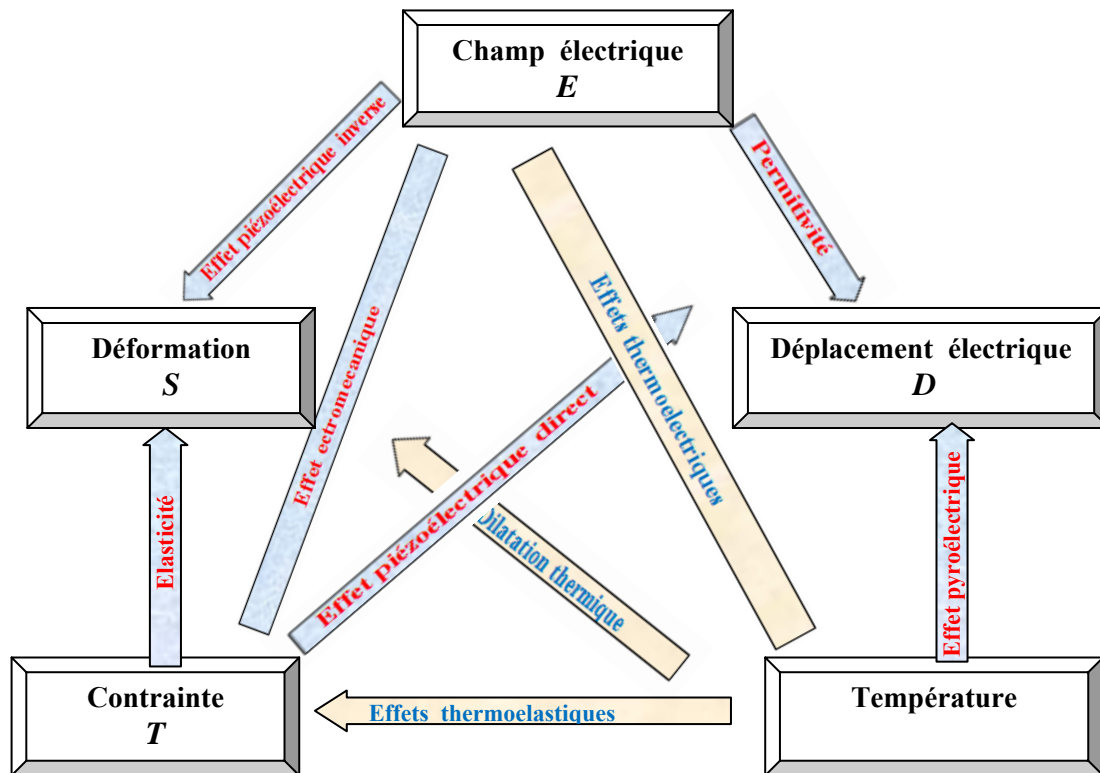


Figure I.3 : Relations entre les propriétés thermiques, Electriques et mécaniques d'un cristal.

Le phénomène piézoélectrique se manifeste par la conversion de l'énergie électrique en énergie mécanique et réciproquement. Trois types de coefficients interviennent (voir annexe I) :

- *Des coefficients purement électriques.
- *Des coefficients purement mécaniques.
- *Des coefficients mixtes qui traduisent le couplage entre les grandeurs électriques et les grandeurs mécaniques.

I.2.2.1. La constante piézoélectrique de charge d_{mn}

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

a- Effet direct (à champ constant)

$$d_{mn} = \frac{\text{Densité de charge sur électrode normale à l'axe } m}{\text{Contrainte suivant l'axe } n} \quad (C/N) \quad (I.1)$$

b- Effet inverse (à effort constant)

$$d_{mn} = \frac{\text{Déformation relative suivant l'axe } n}{\text{Champ électrique suivant l'axe } m} \quad (m/V) \quad (I.2)$$

I.2.2.2. La constante piézoélectrique de tension g_{mn}

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

a- Effet direct (à induction constante)

$$g_{mn} = \frac{\text{Champ électrique suivant l'axe } m}{\text{Contrainte suivant l'axe } n} \quad (V.m/N) \quad (I.3)$$

b- Effet inverse (à effort constant)

$$g_{mn} = \frac{\text{Déformation relative suivant l'axe } n}{\text{Densité de charge sur électrode normale à l'axe } m} \quad (m^2/C) \quad (I.4)$$

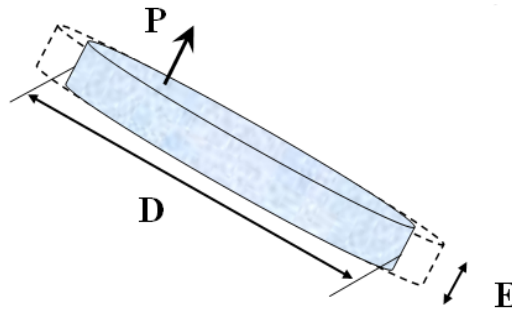
Les deux indices des coefficients piézoélectriques (m, n) désignent respectivement la direction de l'axe de polarisation et celui de la déformation de l'échantillon [12]

I.2.2.3. Coefficient de couplage électromécanique K

Les céramiques piézoélectriques sont également caractérisées par un coefficient de couplage électromécanique K . Il caractérise la qualité de la conversion électromécanique dans le matériau piézoélectrique [13] et donc l'aptitude de l'oscillateur à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique.

$$K^2 = \frac{\text{énergie transformée}}{\text{énergie fournie}} \quad (I.5)$$

Ce coefficient varie en fonction de la géométrie des matériaux et de leur mode de vibration. Les coefficients K sont calculés à partir des courbes d'admittances en fonction de la fréquence. Dans notre cas le mode de vibration est radial et la céramique est sous forme d'un disque **Fig 1.4**, alors les coefficients utiles sont : K_p , d_{31} , g_{31} .



**Figure I.4 : Mode radial de vibration d'un échantillon
Sous forme de disque**

I.2. 2.4. Coefficient de surtension mécanique Q_m

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

$$Q = 2\pi \frac{\text{énergie maximale emmagasinée pendant une période}}{\text{énergie dissipée pendant une période}} \quad (I.6)$$

I.3- Applications des matériaux piézoélectriques

On peut divisé Les applications des matériaux piézoélectriques on Trois classes :

- ***Applications basées sur l'effet piézoélectrique direct** : Allumage, Microphone ...
- ***Applications basées Sur l'effet piézoélectrique inverse** : Moteurs ultrasonores, Imprimante à jet d'encre ...
- ***Applications basées sur les deux effets** : Transducteur d' ultrasons pour diagnostic médical (échographie), Filtres électromécaniques...

I-4. Vieillessement

Les propriétés des matériaux ferroélectriques soumis à des sollicitations mécaniques, électriques ou thermiques répétées peuvent être modifiées et peuvent décroître sensiblement avec le temps. Ce phénomène appelé vieillessement est lié à la variation progressive de la configuration des murs de domaines avec le temps.

Dans certains corps ferroélectriques, il apparaît un champ interne de direction opposé à l'axe de polarisation. Ce champ est induit par des charges d'espaces. Il en résulte un réarrangement des espèces placées dans une configuration de haute énergie vers des sites de plus faible énergie.

Cela se traduit par une chute, d'abord rapide, puis plus lente de la polarisation rémanente, ce phénomène, généralement observé dans les solutions solides de PZT, stabilise le matériau vis-à-vis des sollicitations extérieures [14].

I.5. La pyroélectricité

Les cristaux dont les mailles primitives naturelles, qui ont un moment dipolaire non nul, sont dits pyroélectrique [15].

Les matériaux pyroélectriques sont polaires c'est à dire que ces matériaux présentent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ électrique externe appliqué. Cette polarisation varie avec la température. Comme l'effet piézoélectrique, l'effet pyroélectrique comporte deux contributions : la contribution intrinsèque ou primaire due à la variation du degré d'ordre dipolaire avec la température, donc particulièrement élevée au voisinage de la T_C , et la contribution triviale ou secondaire due à la simple dilatation thermique.

I.6. La ferroélectricité

Les matériaux ferroélectriques, forment un sous groupe des matériaux pyroélectriques. Ce sont des matériaux isolant, présentant une polarisation macroscopique spontanée, dont il est possible de la retourner par l'action d'un champ électrique \vec{E} externe. La polarisation spontanée ainsi que la réorientation de la polarisation sont des conditions nécessaires pour classifier les ferroélectriques [16,17].

I.6.1 Polarisation des matériaux ferroélectriques :

La plupart des matériaux ferroélectriques sont fabriqués sous forme de céramiques polycristallines, mais il est possible d'obtenir ces matériaux sous forme de monocristaux qui sont par ailleurs extrêmement fragiles [18]. Les céramiques polycristallines ferroélectriques sont formées de grains et par conséquent de joints de grains. Le grain est composé par des domaines pouvant avoir des dipôles orientés dans la même direction.

Chaque domaine présente donc sa propre polarisation spontanée et deux domaines adjacents possédant des directions de polarisation différentes définies par la symétrie cristalline sont séparés par des parois appelées « mur de domaine ». Il faut savoir que cette zone de transition ne détruit pas la cohérence du réseau cristallin, mais sous sollicitation électrique ou mécanique, les murs de domaine se déplacent et leur mouvement est responsable de certaines pertes dans la céramique [19,20]. Cependant il existe des compositions (matériaux dopés) pour lesquelles les murs de domaine sont moins mobiles.

En l'absence d'un champ extérieur, la direction de polarisation spontanée de chaque domaine est orientée au hasard, ce qui rend le matériau globalement non polaire. Néanmoins, lorsqu'un champ électrique est appliqué, un processus de réorientation des directions de polarisation se déclenche. Ainsi on observe une augmentation du nombre de domaines dont l'orientation est voisine de celle du champ appliqué et/ou la disparition des domaines qui ont une direction de polarisation contraire à celle du champ extérieur.

Dans les matériaux de structure tétragonale et rhomboédrique, les domaines à 180° basculent complètement car le réseau ne subit pas de déformation structurale [21]. En revanche, les domaines à 71° et 109° (structure rhomboédrique) et 90° (structure tétragonale) induisent des déformations importantes du réseau cristallin [22,23] qui se traduisent par une réorientation partielle de ces domaines (Figure I.5). GERTHSEN et SCHMID [24] le mouvement des murs de domaines à 90° constitue le mécanisme primordial de pertes diélectriques et mécaniques dans les céramiques [25].

Un ferroélectrique est nécessairement un piézoélectrique (l'inverse n'est pas vrai) [26].

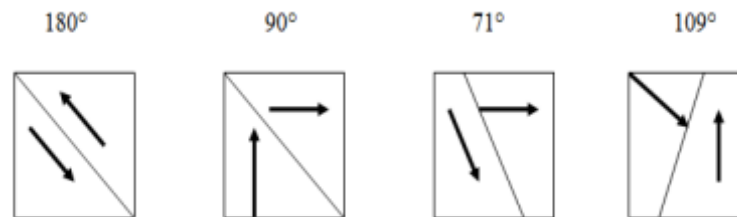


Figure I.5 : Domaines ferroélectriques [27]

I-6.2. Contribution intrinsèque et extrinsèque dans les matériaux ferroélectriques

On appelle contribution intrinsèque du matériau la part des propriétés diélectriques, élastiques et piézoélectriques dues à la polarisation spontanée à l'échelle de la maille élémentaire. Le reste des propriétés est la contribution extrinsèque du matériau, elle est principalement due aux mouvements des murs de domaines. Ces mouvements peuvent être la vibration ou rotation autour d'une position d'équilibre ou des petits déplacements vers un nouvel état d'équilibre sous un champ faible ou modéré.

Les murs de domaines à 71° , 109° et 90° ferroélastiques affectent à la fois les propriétés diélectriques et piézoélectriques, alors que les murs de domaines à 180° non ferroélastiques affectent uniquement la réponse diélectrique du matériau.

I.6.3 Cycle d'hystérésis

La variation de la polarisation en fonction du champ représente le cycle d'hystérésis (Figure 1.6) [28].

E_c : (champ coercitif) c'est la valeur minimale du champ électrique à appliquer pour renverser la polarisation du matériau, quand le champ augmente (supérieures au champ coercitif), et plus la polarisation croît c'est La saturation $\pm P_s$

lorsque le champ s'annule, le cristal conserve une polarisation appelée polarisation rémanente P_r .

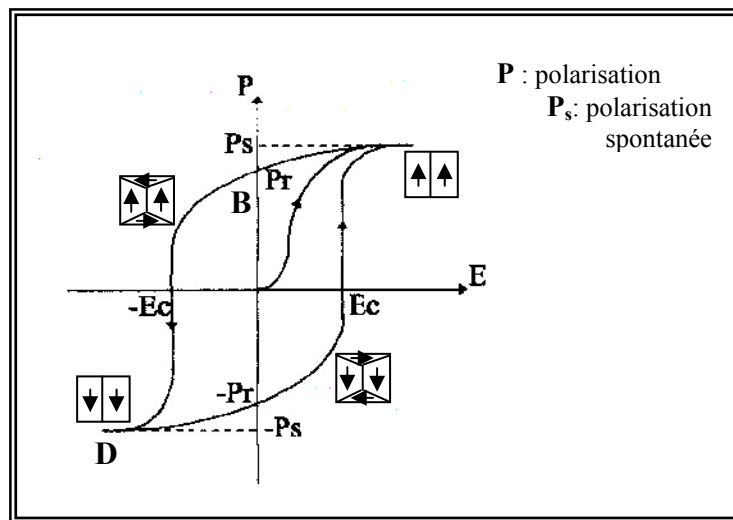


Figure I. 6 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique

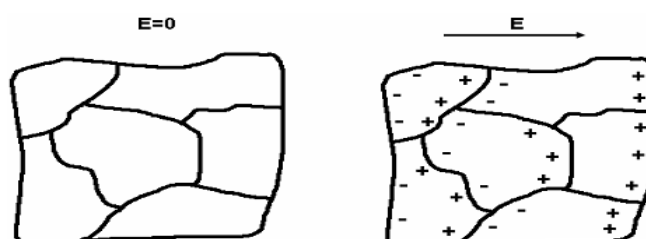
I.6.3.1 Les types de polarisation

La polarisation désigne l'alignement des moments dipolaires atomiques ou moléculaires, permanents ou induits, sur un champ électrique externe appliqué [29].

Les différents types de polarisation (électronique, ionique, dipolaire et par charge d'espèce), dans un diélectrique, apparaissent à différentes fréquences car elles ont pour origines différents phénomènes [30, 31].

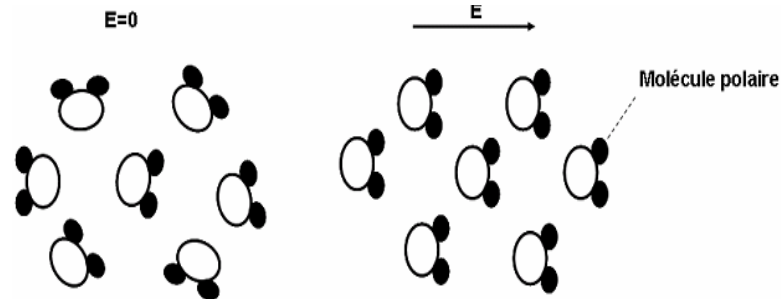
a-Polarisation interfaciale : Elle se manifeste aux basses fréquences (autour de 100 Hz).

Déplacement de porteurs libres qui se concentrent aux défauts, joints de grains, surfaces,..., créant une polarisation aux interfaces.



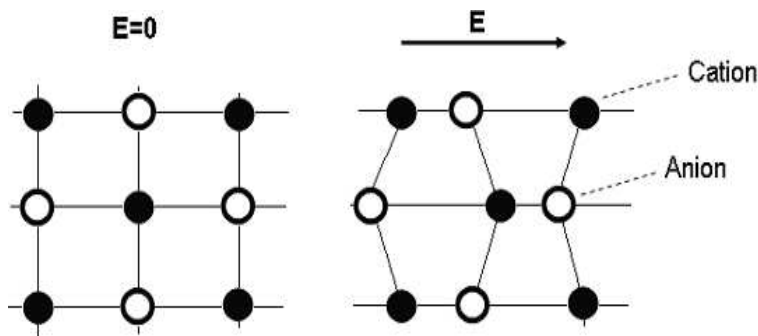
b-polarisation par orientation (dipolaire) : Les moments dipolaires peuvent être orientés sous l'action d'un champ électrique à des fréquences voisines de 10^5 Hz (100 kHz).

Déplacement de dipôles permanents (molécules par exemple) qui s'orientent pour être parallèles au champ.



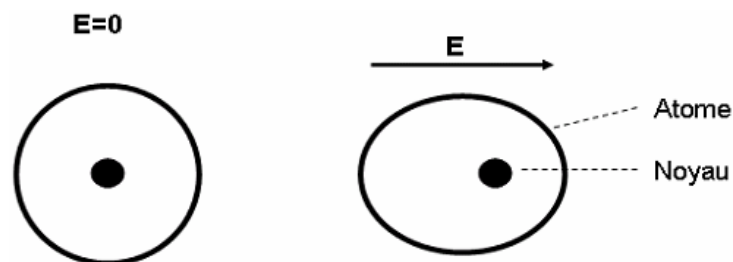
c-Polarisation ionique: Cette polarisation se manifeste à hyperfréquence.

Déplacement relatif d'ions de charges opposées les uns par rapport aux autres.



d-Polarisation électronique : Cette polarisation se manifeste autour des fréquences de 10^{18} Hz.

Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes.



I.7. Propriétés Physiques

I.7.1 La diélectricité

Un matériau est dit diélectrique lorsqu'il se polarise quand il est placé dans un champ électrique, c'est-à-dire, qu'il se comporte comme une collection de dipôles élémentaires qui s'orientent suivant le sens du champ électrique [32,33].

A la différence d'un ferroélectrique, le diélectrique parfait voit sa polarisation s'annuler lorsqu'il n'y a plus de champ électrique.

Les qualités électriques des céramiques sont liées aux propriétés suivantes ou à leurs combinaisons [34,35] :

- rigidité diélectrique.
- Résistivité.
- permittivité diélectrique et facteur de pertes.

❖ Rigidité diélectrique

Tout matériau diélectrique soumis à un champ électrique perd, d'une manière définitive ses propriétés d'isolation, si le champ dépasse une valeur critique, à laquelle correspond une tension de claquage. Le paramètre correspondant est donc le gradient de tension de claquage, appelé rigidité diélectrique et exprimé comme une tension par unité de longueur [36].

La rigidité électrique permet de déterminer l'épaisseur minimale d'isolant à utiliser sous une tension donnée pour éviter le claquage (passage brusque du courant à travers l'isolant), quand la température augmente la tension de claquage diminue.

La rigidité diélectrique dépend de nombreux facteurs tels que la porosité, la taille et l'homogénéité des grains. Elle est d'autant plus grande que l'épaisseur de l'échantillon est petit [6].

❖ La résistivité (ρ) et la conductibilité (γ) électrique

Généralement, un diélectrique possède une résistivité très élevée. Elle peut diminuer jusqu'à des valeurs très basses sous l'effet du dopage, de la température, ... etc.

La résistivité électrique ρ est déduite directement de la valeur de la résistance R d'isolement par la relation : $\rho = R \cdot S/\Phi$ (I.7)

La résistivité est le deuxième paramètre avec $\tan \delta$ qui rend compte des pertes énergétiques dans le matériau diélectrique [37].

La conductibilité ou la conductivité électrique n'est que l'inverse de la résistivité [38].

❖ La permittivité diélectrique (ϵ_r)

La constante diélectrique ϵ_r décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique (figure. I.7). Cette constante physique correspond à une mesure de la polarisabilité d'une substance. Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique et plus sa constante diélectrique est élevée [39]. Dans la littérature, on parle souvent de la constante diélectrique relative $\epsilon_r = (\epsilon / \epsilon_0)$ qui représente le rapport entre la constante diélectrique du matériau et celle du vide prise comme référence $\epsilon_0 (8,8534 \cdot 10^{-12} \text{ F/m})$.

La capacité mesurée dépend linéairement de la permittivité et des coefficients géométriques (l'épaisseur d et la surface S) [40] (Eq. I.8)

$$C = \varepsilon(S/d) \quad (I.8)$$

Cette capacité est comparée à celle d'un condensateur où le diélectrique est le vide, de constante diélectrique ε_0 ($8,8534 \cdot 10^{-12}$ F/m) et donc de capacité :

$$C_0 = \varepsilon_0(S/d) \quad (I.9)$$

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

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = C / C_0 \quad (I.10)$$

Mais tous les diélectriques ne sont pas parfaits et il reste des charges libres sur les armatures des condensateurs. Alors, il convient d'exprimer la constante diélectrique relative sous la forme complexe suivante : $\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' + i \cdot \varepsilon_r''$. Où ε_r' et ε_r'' sont, respectivement, la partie réelle (que l'on appellera constante diélectrique) et la partie imaginaire de la permittivité relative du milieu. ε_r'' traduit la conductivité du milieu et est donc à l'origine des pertes diélectriques. On quantifie les pertes par la tangente de perte $\text{tg } \delta$.

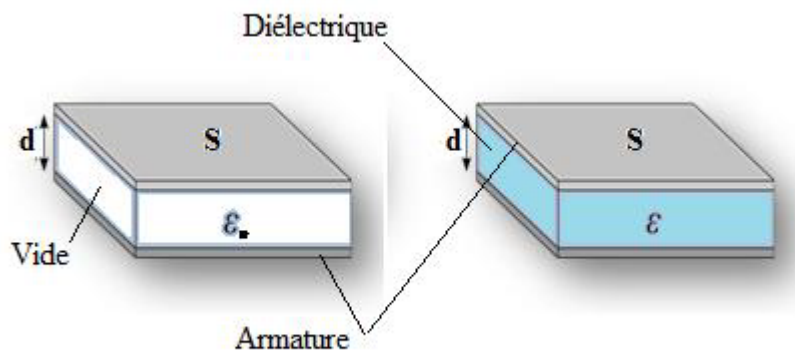


Figure I.7: Schéma d'un condensateur

❖ Le facteur de dissipation ou angle des pertes ($\text{tg } \delta$)

Ce facteur, qui varie selon la température et la fréquence, joue un rôle particulièrement important dans les circuits à hautes fréquences, car il représente, par cycle, la perte d'énergie due à la création et à l'orientation des dipôles.

Les pertes augmentent dans les diélectriques selon leur nature aux basses fréquences et aux fréquences élevées. Ceci limite le domaine d'utilisation des condensateurs [41].

I.8. L'élasticité

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

$$E = \frac{\text{Contrainte}}{\text{Déformation}} \quad (N/m) \quad (\text{I.11})$$

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

I.9. Température de Curie

Les ferroélectriques possèdent une température de transition pour laquelle la permittivité diélectrique passe par un maximum appelée point de Curie (T_C), est la température pour laquelle le matériau passe d'une phase ferroélectrique à une autre est dite température de transition [42, 43].

Au delà de T_C , le matériau ferroélectrique devient paraélectrique non polaire et ϵ_r suit la loi de Curie:

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_0} \quad (\text{I.12})$$

Où :

C : Constante de Curie.

T : Température absolue (K).

T_0 : Température de Curie-Weiss (K) qui traduit les interactions entre moments dipolaires dans le matériau.

Pour les transitions de premier ordre, $T_0 < T_C$ alors que pour des transitions de second ordre, $T_0 = T_C$ [44].

I.10. Transition de phase

Quand un matériau est refroidi à une température inférieure à T_C , la transition de phase qui se produit peut être de type ordre- désordre et/ou de type displacif (figure I.8).

Les matériaux ferroélectriques se distribuent au sein de deux familles caractérisées par leur comportement à la transition de phase. Dans les composés ferroélectriques "classiques", la transition entre la phase ferroélectrique et la phase paraélectrique est du 1^{er} ou 2^{ème} ordre. En champ nul, pour une transition du 1^{er} ordre, la polarisation spontanée présente en fonction de la température une discontinuité à T_C , tandis que dans le cas d'une transition du 2^{ème} ordre, le paramètre d'ordre s'annule continûment [18].

La théorie de Landau donne une approche du phénomène des transitions de phase, car lors du passage de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique se produit une rupture de symétrie ce qui entraîne une perte d'éléments de symétrie [45, 46].

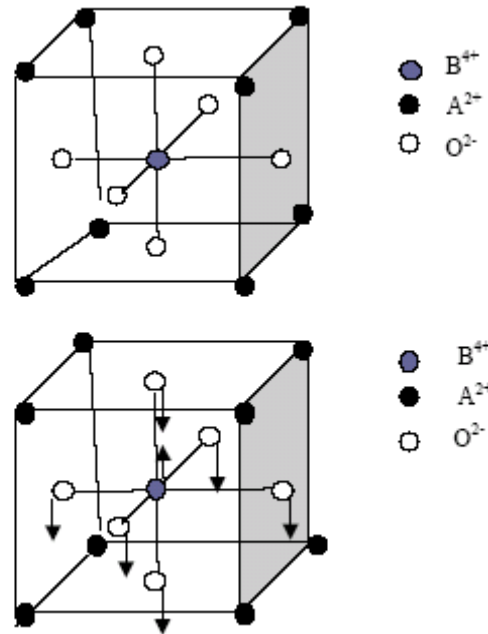


Figure I.8: Transition de phase de type displacif dans $BaTiO_3$ de structure pérovskite $A= Ba$, $B=Ti$.

I. 11. Structure de la maille pérovskite ABO_3

Le nom de la structure pérovskite ABO_3 est celui du minéral: le titanate de calcium $CaTiO_3$ [47], ou les cations A sont situés aux sommets du cube, les cations B au centre du cube et les atomes d'oxygène au centre de chacune des faces (figure I-9). La valence des cations du site A (Pb^{2+}) est comprise entre +1 et +3 et de coordination 12, et celles des cations du site B (le couple Ti^{4+}/Zr^{4+}) entre +3 et +6 et de coordination 6.

Dans ce système, l'ion B se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygènes BO_6 . Ces derniers sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6 (figure 1.10) [48-51].

Pour qu'un composé ABO_3 ait la structure perovskite, les rayons de ces constituants doivent obéir à la règle :

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

où t est un facteur de tolérance ($0,85 < t < 1,14$) de Goldschmidt.

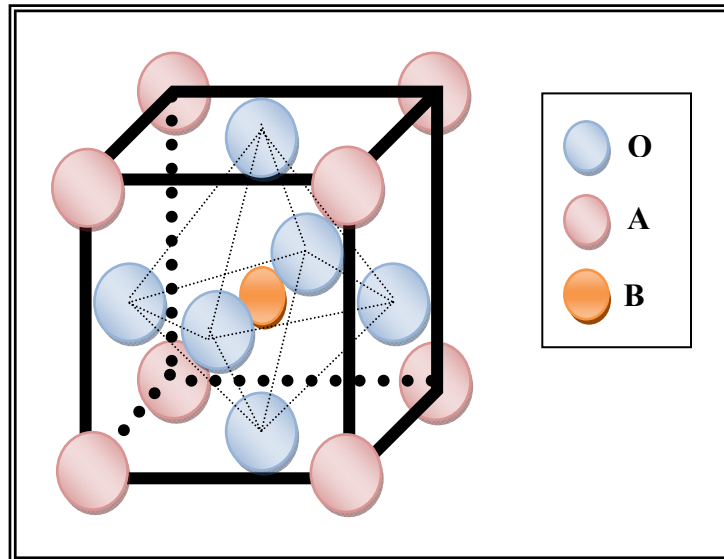


Figure I. 9 : Structure perovskite cubique

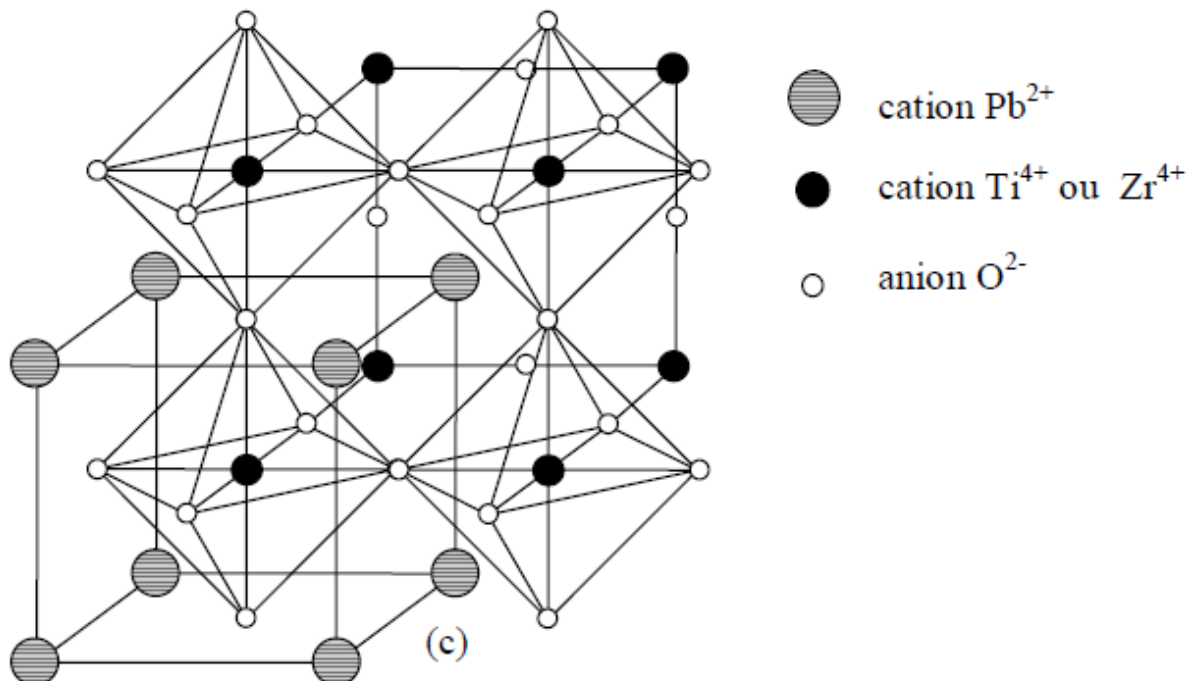


Figure I.10: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres de la structure pérovskite ABO_3 .

I.11 .1. Critères de stabilité structurale de la pérovskite

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

a- Conditions d'électroneutralités

Soit le composé suivant :

$(A_1^1 A_2^2 A_3^3 \dots A_n^K) (B_1^1 B_2^2 B_3^3 \dots B_n^L) O_3$, dont la formule la plus simple est ABO_3 , où K et L indiquent les catégories des cations A et B correspondant.

$$\sum_{i=1}^K X_{A_i} n_{A_i} + \sum_{j=1}^L X_{B_j} n_{B_j} = 6 \quad (\text{I.14})$$

Avec :

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

n_{A_i} et n_{B_j} : Nombres de valences des cations A_i et B_j respectivement.

b- Conditions stœchiométriques

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

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

c- Conditions géométriques

Les rayons des cations doivent obéir à la relation suivante :

$$t = \frac{(\overline{R_{A_i}} + R_O)}{\sqrt{2} (\overline{R_{B_j}} + R_O)} \quad (\text{I.15})$$

Où :

$$\overline{R_{A_i}} = \sum_{i=1}^K X_{A_i} R_{A_i} \quad ; \quad \text{Moyenne des rayons des atomes } A_i.$$

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

Il est avantageux que les cations A et B soient en contact avec les anions O^{2-} pour former une structure stable. Donc, la structure est d'autant plus stable que le facteur t se rapproche de l'unité, en plus lorsque $t > 1$ la phase ferroélectrique sera stable par contre si $t < 1$ la phase antiferroélectrique devient la plus stable[52].

I-12. Les principaux classes des céramiques ferroélectriques à structure pérovskite (PZT)

I-12.1. Titanate de Baryum $BaTiO_3$

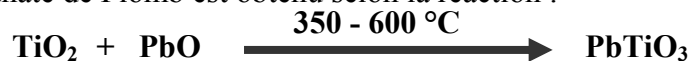
Le Titanate de Baryum est le plus étudié des composés ferroélectriques de structure perovskite, Il possède des propriétés piézoélectriques. Il est largement utilisé dans les condensateurs à cause de sa constante diélectrique élevée (supérieur à 1000). Sa température de Curie est de 393°C [53], Il est préparé par chauffage à haute température.



Sa classe de symétrie à température ambiante est de 4mm [54].

I-12.2. Titanate de Plomb $PbTiO_3$

Le Titanate de Plomb est obtenu selon la réaction :



Cette réaction est accompagnée d'un faible dégagement de la chaleur.

$PbTiO_3$ possède une symétrie quadratique [55] avec les paramètres : $a = 3,899 \text{ \AA}$ et $c = 4,153 \text{ \AA}$ [56] et le groupe d'espace $P4/\text{mmm}$ [57].

Le rapport c/a de 1,06 indique que cette structure possède une distorsion relativement importante par rapport à la structure perovskite [58]. Cet oxyde, possède une température de Curie élevée égale à 490°C [59], il est ferroélectrique comme le $BaTiO_3$. Au-dessus de la température de Curie il est paraélectrique et de structure cubique dont le paramètre $a = 3,960 \text{ \AA}$ [60]. Sa constante diélectrique est basse, environ de 200.

I-12.3. Zirconate de Plomb $PbZrO_3$

Le Zirconate de Plomb est obtenue selon la réaction :



A la température ambiante, le Zirconate de Plomb possède une structure orthorhombique de paramètres : $a = 5,87 \text{ \AA}$, $b = 11,74 \text{ \AA}$ et $c = 8,10 \text{ \AA}$. Cette variété qui est antiferroélectrique est stable à basse température. A $T = 230^\circ\text{C}$ (point de Curie) [61], on observe une transition vers une autre variété cristalline paraélectrique de symétrie cubique.

I-12.4. solution solide de PZT

Les PZT sont préparés à partir d'un mélange binaire de $PbTiO_3$ (ferroélectrique) et de $PbZrO_3$ (antiferroélectrique) [62-66]. Il faut savoir que ce mélange est miscible en toutes proportions.

Le produit de ce mélange $Pb (Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ a des caractéristiques piézoélectriques et diélectriques nettement supérieures à celles des composés initiaux [13].

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 [67].

I-12.4.1. Diagramme de phase de l'oxyde ternaire $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$

Le diagramme de phase du mélange $PbZrO_3$ et $PbTiO_3$ proposé par Jaffe en fonction de pourcentage et de la température [68] est montré sur le schéma. I.11.

La zone notée **AF** correspondante à une céramique pauvre en titane est antiferroélectrique et qui ne présente pas d'intérêt ici car non piézoélectrique.

Au-dessus de la température de Curie, c'est dans la phase cubique que le PZT cristallise. En dessous de cette température T_c , différentes structures deviennent possibles en fonction du rapport de Zr et de Ti.

Nous pouvons classer ces structures en fonction du taux de zirconium noté x dans la formule générale $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ [69-71] :

- ❖ Pour $x > 0,55$, nous sommes dans le domaine riche en zirconium et la phase de cristallisation présente une structure rhomboédrique.
- ❖ Pour $x < 0,45$, nous sommes dans le domaine riche en titane et cette fois la phase de cristallisation présente une structure quadratique.
- ❖ Pour une valeur de x entre 0,45 et 0,55, nous avons un mélange des deux structures et c'est pour cette raison que cette phase se nomme morphotropique (la partie grisée sur la figure. I.11). C'est dans cet intervalle que les propriétés piézoélectriques du PZT sont les meilleures, et cette frontière dépend du procédé d'élaboration [72, 73].

Des études récentes [74] montrent que cette région est constituée non seulement d'un mélange de phases quadratique et rhomboédrique mais également d'une phase monoclinique.

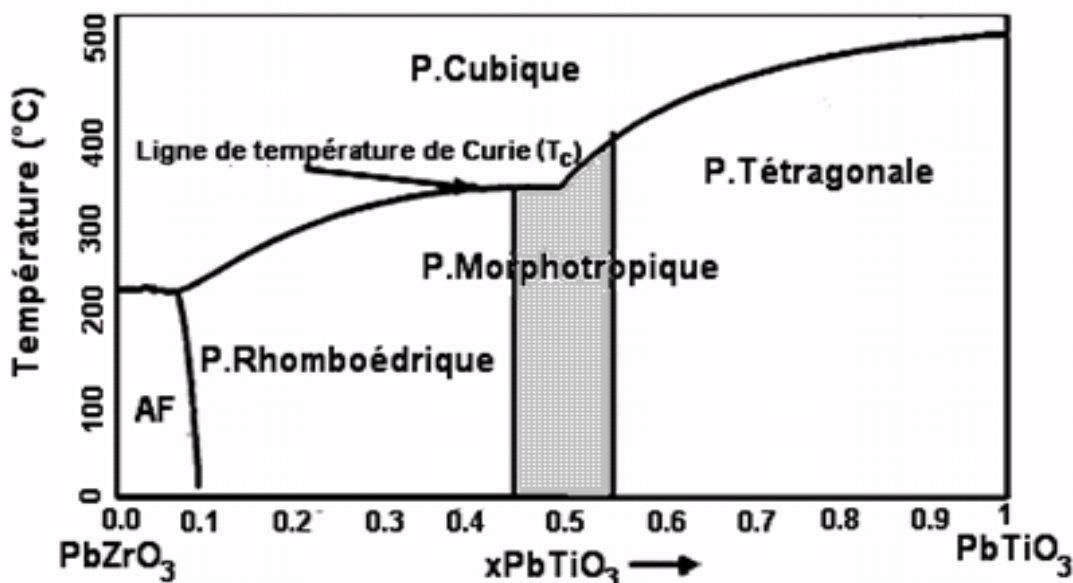


Figure I.11: Diagramme de phase du $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$.

I.13. Classification des dopants

Les céramiques de type PZT sont rarement utilisées pour des applications techniques dans leur formulation simple. Elle est généralement modifiée par l'ajout d'un ou plusieurs cations étrangers qui vont se substituer au Pb^{2+} en site A de la pérovskite ou au couple (Zr^{+4}/Ti^{+4}) en site B. Le rayon ionique du dopant doit être voisin de celui de l'ion auquel il se substitue. Suivant leur rayon ionique et leur valence, les dopants sont généralement classés en trois catégories [75-77] :

- *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).

Le Tableau I.1 résume les propriétés du matériau obtenues avec chaque type de substitution, au voisinage de la zone morphotropique [77].

Enfin il est possible de doper une céramique avec plusieurs substituant donneurs et ou accepteurs. L'influence globale du dopage sur les propriétés du matériau dépend alors de la concentration et de la valence de chaque substituant.

Tableau I.1 : Différents types des dopants

Dopants	Propriétés physiques
Dopants isovalents Ba ²⁺ (0.134), Sr ²⁺ (0.112) pour Pb ²⁺ (0.132) Sn ⁴⁺ (0.071) pour Zr ⁴⁺ (0.068) ou Ti ⁴⁺ (0.079)	- Diminution du point de Curie. - Augmentation forte du constant diélectrique.
Dopants donneurs (doux) Sb ³⁺ (0.090), La ³⁺ (0.122), Nd ³⁺ (0.115), Bi ³⁺ (0.114) ou Th ⁴⁺ (0.110) pour Pb ²⁺ (0.132). Nd ⁵⁺ (0.069), Ta ⁵⁺ (0.068), Sb ⁵⁺ (0.063) ou W ⁶⁺ (0.065) pour Zr ⁴⁺ (0.068) ou Ti ⁴⁺ (0.079).	Augmentation de la permittivité - Augmentation de k_p - Diminution de Q_m - Augmentation de la résistivité ($\times 10^3$)
Dopants accepteurs (durs) K ⁺ (0.133) ou Na ⁺ (0.094) pour Pb ²⁺ (0.132) Fe ³⁺ (0.067), Al ³⁺ (0.057), Sc ³⁺ (0.083), In ³⁺ (0.092) ou Cr ³⁺ (0.064) pour Ti ⁴⁺ (0.068) ou Zr ⁴⁺ (0.079).	Diminution de la permittivité - Diminution de $\tan \theta$ - Diminution de k_p - Augmentation de Q_m

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **J.M. Haussonne**, *Céramique pour l'électronique et l'électrotechnique*, presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (2002).
- [2] **Techniques de L'ingenieur** – Vol : E 1 - Num : E 1820
- [3] **R. Perrin**, *Chimie industriel*, (1998).
- [4] **L.B. Kong, J. Ma, H.T. Huang, W. Zhu et O.K. Tan**, *Lead Zirconate Titanate ceramics derived from oxide mixture treated by a high-energy ball milling process Elsevier Science 50 (2001) 129-133*.
- [5] **M. R Soares, A. M. R. Senos, P. Q. Mantas**. *Phase coexistence region and dielectric properties of PZT ceramics. Journal of European Ceramic Society 20 (2000) 321- 334*.
- [6] **H. Chen, J. Long, Z. Meng**. *Effect of Zr/ Ti ratio on the properties of PMMN- PZT ceramics near the morphotropic phase boundary. Materials Science and Engineering B 00 (2003) 1-4*.
- [7] **C. A. Randall, N. Kim, J. P. Kucera, W. Cao, and T. R. Shrout**. *Intrinsic and extrinsic size effects in fine grained morphotropic phase boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 81 [3] (1998) 677-88*.
- [8] **A. P. Singh, S. K. Misha, D. Pandey, C. D. Hasad, R. Lal**. *Low temperature synthesis of chemically homogeneous Lead Zirconate Titanate powders by a semi wet method. Journal of materials science 28 (1993) 5050-5055*.
- [9] **A. K. Jonscher**, *The universal dielectric response, Nature, Vol 267, p673, (1977)*.
- [10] **A. Benayad**, *matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique élaboration, caractérisation et application thèse doctorat, université de Lyon (2005)*.

- [11] **S.B. Lang**, *Ferroelectrics and related phenomena*. New York: Gordon and Breach Science Publishers, (1974).P 562.
- [12] **L. E. Cross**, *Ferroelectrics*, vol 76, 241 (1987).
- [13] **B. Jaffe**, *Piezoelectric Ceramic London: Academic press*, P 317 (1971).
- [14] **I. Tkuro**, *Fundamentals of piezoelectricity, press edition, Oxford* (1990).
- [15] **D. Berlincourt**, *H. H. Krueger. Domain processes in lead titanate zirconate and barium titanate ceramics. J. Appl. Phys, Vol 30, (1959).*
- [16] **C. Laulhé**, *Structure locale dans un ferroélectrique relaxeur :BaTi1-xZrxO3* , Thèse de Doctorat en physique des matériaux, INP de Grenoble (France), 2007
- [17] **G.H. Haertling**, *Ferroelectric ceramics: History and technology*, Journal of American Ceramic Society, vol. 82, 797-818, 1999
- [18] **B. Guiffard**, *Elaboration et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type PZT fluorés*, Thèse doct, INSA de Lyon (1999).
- [19] **Lambeck,P.V et Jonker, G.M.** *Ferroelectric domain stabilization in BaTiO3 by bulk ordering of defects. Ferroelectrics,1978,Vol.22,pp.729-731.*
- [20] **G. Sebald**, *Nouveaux monocristaux à fort conversion piézoélectrique, croissance modélisation et caractérisation*, Thèse doct. INSA de Lyon, 20 Septembre (2004).
- [21] **G. Arlt**, “*The influence of microstructure on the properties of ferroelectric ceramics*», *Ferroelectrics*, 104, 217-27 (1990).
- [22] **A.E. Glazounov, H. Kunge, J-T. Reszat, and M.J. Hoffmann**, *Contribution from ferroelastic Domain Switching Detected Using X-Ray Diffraction to R- Curves in Lead Zirconate Ceramics. J Am. Ceram. Soc, 84-(12) 2921-29 (2001).*

- [23] **T. Ogawa**, *Domain Structure of ferroelectric ceramics. Ceramic international*, (2000).
- [24] **P. Gerthse, K.H. Hardtl, N.A. Schmidt**, *Correlation of mechanical and electrical losses in ferroelectric ceramics. J. Appl. Phys.*, (1980) Vol.51 N°2, P. 1131-1134.
- [25] **H. Wang and W. A. Schulze**, *The role of excess Magnesium oxyde or Lead oxide in determining the microstructure and properties of Lead Magnesium Niobate, J. Am.Ceram. Soc, Vol 73, No4, p 825-832, (1990).*
- [26] **R. Fournie**, *Technique de l'ingénieur D 213-1 (1982).*
- [27] **J. C. Niepce, J. M. Haussonne**, *BaTiO3 matériau de base pour les condensateurs céramiques, Paris. (1994).*
- [28] **H. Lidjici**, *Etude, élaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques*, Thèse de Doctorat en electronique, Univ. Constantine (Algérie), 2011
- [29] **J. M. Haussonne**, *Céramique pour l'électronique et l'électrotechnique, presses polytechniques et universitaires Romandes, p.36 , (2002).*
- [30] **S. Orłowska**, *Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale, These de doctorat de l'Ecole Centrale, lyon (2003).*
- [31] **P. Robert**, *Matériaux pour l'électronique, Ed. Dunod, Vol. 2, (1987), 225.*
- [32] **R. Bonnefille**, *Technique de l'ingénieur, D 69 (1996).*
- [33] **F.Jeau Marie Haussonne**, *techniques de l' ingénieur, céramiques pour composants électroniques, traité électronique-EI820 paris.*
- [34] **R. Guo, C-A. Wang and A. K. Yang**, *Effects of pore size and orientation on dielectric and piezoelectric properties, of 1–3 type porous PZT ceramics, J. Europ.*

Ceram. Soc, Vol 31, p 605–609, (2011).

[35] **G. Aliprandi**, *Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Edition Septima, Paris, (1979).*

[36] **J. M. Haussonne**, *Céramique pour l'électronique et l'électrotechnique, presses polytechniques et universitaires Romandes, (2002).*

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

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

[39] **K.M. Ralls, T.H. Courtney and J. Wulff**, *Introduction to materials science and engineering, New York (1976).*

[40] **C. Huber**, *Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordable pour application hyperfréquences, thèse doctorat en Physico- chimie de la matière condensée, Univ. Bordeaux I (France), 2003*

[41] **R. Besson**, *Aide-mémoire d'électronique pratique Composants.Radio.Télévision et Vidéo. Sonorisation, Dunod. Paris, (1998).*

[42] **Jianhua. Yin and Wenwu. CAO**, *Domain configurations in domain engineered $0.955Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - 0.045PbTiO_3$ single crystals, J. Appli. Phys, Vol 87, No10,P 7438 - 7441,(2000).*

[43] **B. Noheda, D. E. Cox, G. Shiran, J. A. Gonzalo, L. E. Cross and S-E. Park**, *A monoclinic ferroelectric phase in the $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ solid solution, appli. Phys.Lett, Vol 74, p 2059 - 2061, (1999).*

[44] **M. Suaib and D. A. Hall**, *Influence of atmospheric annealing on the conductivity of Mn-doped PZT ceramics, Key. Engineering. Materials, Vol 442, p 415 – 421, (2010).*

- [45] **L.-E. Cross, K.-H. Härdtl**, *Ferroelectrics. Encyc. Chem. Technol.*, 1980.
- [46] **N. Boccara**, *Symétries brisées : théorie des transitions avec paramètre d'ordre*, Paris:Hermann, 1976
- [47] **J. Angenault**, *Symétrie et Structure Cristallochimie du solid. Paris (2001)*.
- [48] **G.H. Haertling**, *Ferroelectric ceramics: History and Technology, J. Amr. Soc., Vol.82, N° 4, (1999), 797-818.*
- [49] **F.S. Galasso**, *Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds, First edition, Pergamon Press, Oxford (1969).*
Ceram.Soc., 82[4], (1999), 94-102.
- [50] **P. Hyu-Bum, P. Chan Young, H. Young-Sik, K. Keon and K.S. Joong**, *Structural and dielectric properties of PLZT ceramics modified with Lanthanide ions, J. Am.*
- [51] **R.H. Michell**, *perovskite modern and ancient, Almaz Press, (2002).*
- [52] **S.E. Park et al**, *Effect on electrical properties of Barium and Strontium additions in the Lead Lanthanum Zirconate Stannate Titanate System. J. Am. Cerm. Soc, 80 [2]407-12 (1997).*
- [53] **N.W. Ashcroft, N.D. Mermin**, *Physique des solides, paris, (2002).*
- [54] **R. Lèvy et J.M. Jonathan**, *L'optique non linéaire et ses matériaux, France, (2000).*
- [55] **J. K., M. Leonard, C. Tantigate, and A. Safari**, *Effect of Composition on the Electromechanical Properties of $(1-x) \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3}) \text{O}_3 - x \text{PbTiO}_3$*
Ceramics.J.Am.Ceram.Soc.80[4]957-64 (1997).
- [56] **Y. Ichi et M. Takashige**, *J. Phys. Society. Japan Vol. 52 N°4 (1983) 1127-1130.*
- [57] **I. M. Reaney, K. Brooks, R. Klissurska, C. Pawlaczyk, and N. Setter**, *J. Am. Cerm. Soc. 77 [5] 1209-16 (1994).*

- [58] **N. Ichinose and M. Kimura.** *J. App. Phys.* Vol. 31 (1992) pp. 3033-3036.
- [59] **D-Hwan Suh, N-Kyoung Kim, J-Ho Kim,** *Crystallographic and dielectric studies on Pb (Zn_{1/3}, Ta_{2/3}) O₃ - substituted Pb [(Zn_{1/3}, Nb_{2/3}), Ti] O₃ system.* *Materials letters* 50 (2001).
- [60] **T. Yi Chen, S-Y. Chu .** *J. of the European ceramic Society* 23 (2003) 2171-2176.
- [61] **B. Jaffe et al,** *Properties of piézoélectrique ceramics in the solid-solution series Lead Titanate-Lead Zirconate-Lead Oxide.* *J of research of the national bureau of standards.* 55, (1955) 239-254.
- [62] **C. Huber,** *Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences, thèse, Université Bordeaux I, (2003).*
- [63] **R. Bouregba, G. Poullain, B. Vilquin, H. Murray,** *Orientation control of textured PZT thin films sputtered on silicon substrate with TiOx seeding, Materials research bulletin,* 35(9)(2000) 1381-1390.
- [64] **L. Bellaiche, D. Vanderbilt,** *Intrinsic Piezoelectric Response in Perovskite Alloys: PMN-PT versus PZ,* *Physical Review Letters,* 83(7) (1999)1347-1350.
- [65] **R. Guo, L.E. Cross, S.E. Park, B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane,** *Origin of the High Piezoelectric Response in PbZr_{1-x}Ti_xO₃,* *Physical Review Letters,* 84(23)(2000) 5423-5426.
- [66] **A. Ballato,** *Piezoelectricity: old effect, New thrusts, IEEE trans. Ultrason. Ferroelectric, Freq. Control* 42(5) (1995).
- [67] **W. Qiu, H. Hoon Hng,** *Effects of dopants on the microstructure and properties of PZT Ceramics.* *Materials chemistry and physics* 75 (2002)151-156.
- [68] **B Jaffe, W. R. Cuit et H. Jaffe.** *Piezoelectric ceramics, Presse Academic. London. New Yourk.* (1971) P317.

- [69] **Lam Kwok Ho** .*Study of Piezoelectric Transducer in Smart Structure Application* Thèse Doct. August (2005).
- [70] **M.R. Soares, A.M.R. Senos , P.Q. Mantas**. *Phase coexistence region and dielectric properties of PZT ceramics. Journal of the European Ceramic Society.* p.321-334 ,(1999).
- [71] **Eric Boucher**. *Elaboration et caractérisation de céramique PZT BI-Substituée et Modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique. Thèse doct.*13 Décembre (2002).
- [72] **F.James Shackelford, H. Robert, S.Doremu**. *Ceramic and Glass Materials Structure, Properties and Processing*, Springer, .p209. (2008).
- [73] **M. Shuaib and D. A. Hall**, *Influence of atmospheric annealing on the conductivity of Mn-doped PZT ceramics, Key. Engineering. Materials, Vol 442, p 415 – 421, (2010).*
- [74] **B. Noheda, J. A. Gonzalo, L.EL. Cross, et al**, *Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite : The structure of Pb (Zr_{0,52}, Ti_{0,48}) O₃. Physical Review B, (2000), vol. 61, n°13, pp.8687-8696.*
- [75] **R.B. Heslop, K. Jones**, *Inorganic chemistry Amsterdam-Oxford-New York,(1976).*
- [76] **Mitsui, T.Lanbolt-Bornstein**: *Numerical data and functional relationships in science and technology. Berlin: Spinger Verlag, 1969. Vol.3, ferro and antiferroélectric substances, p.308.*
- [77] **Berlincour, D**. *Piezoeletric ceramic compositional developement. J. Acoust. Soc. Am,1992, Vol.91,n°5, p 3034-3040.*

CHAPITRE II

METHODES

EXPÉRIMENTALES

Chapitre II

Méthodes expérimentales

II-1. Introduction

L'intérêt porté aux propriétés des matériaux ayant les caractéristiques ferroélectriques, tels que les solutions solides de type **PZT** et ses dérivées, a entraîné le développement d'une grande variété de méthodes pour les préparer.

Il existe deux grandes voies de fabrications des céramiques [1,2]:

- ❖ La voie liquide ou chimique.
- ❖ La voie solide (méthode céramique).

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

a. Synthèse par voie liquide : La synthèse par voie liquide permet d'obtenir des poudres à répartition chimique homogène.

Les deux principales techniques de fabrication apparentée à cette méthode sont : la Synthèse par voie hydrothermale [3] et le procédé de sol gel [4-6].

Ces méthodes contiennent des produits chimiques sensibles à l'environnement comme l'humidité et la lumière, mettant le processus difficile à traiter avec ces produits [7-8].

b. Synthèse par voie solide : La synthèse par voie solide consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides (produits de départ) pour les faire réagir et former ainsi le produit désiré. Cette méthode est le procédé industriel le plus largement employé puisque elle est très économique, plus directe et les moyens utilisés peu-couteux [9] mais elle présente quelques inconvénients [9-15] :

*Elle met en jeu de hautes températures qui nécessitent de grandes quantités d'énergie.

*La lenteur des réactions à l'état solide : le temps de réaction se mesure en heures, et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique (vitesse d'échauffement et le temps de maintien).

*L'hétérogénéité de composition du produit final obtenu : souvent, connue sous le nom de fluctuation de composition ou la composition du produit final diffère de la composition voulue (stœchiométrie des réactifs).

Afin d'éviter ces inconvénients, il est important 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.

Dans ce chapitre, nous exposons la préparation des échantillons, nous décrivons les différentes techniques de mesure des propriétés diélectriques, piézoélectriques et les méthodes de caractérisation morphologique des céramiques.

II.2. Mode de préparation des échantillons.

II.2.1 Produits de départ

Les oxydes de base sont des poudres commerciales, dont les puretés données par les fournisseurs sont donnés dans le tableau II-1

Tableau II.1 : Caractéristiques des produits de départ.

	Oxydes	Masse molaire g/mole	Degré de pureté %
La matrice de bases	Pb ₃ O ₄	685,5976	96
	ZrO ₂	123,2228	98,50
	TiO ₂	79,8788	99
Les dopants	Fe ₂ O ₃	159,6922	99
	NiO	74,6894	99
	Nb ₂ O ₅	265,80976	99

Le dioxyde de Titane TiO₂

C'est une poudre amorphe et blanche à froid. Le rutile TiO₂ est de structure tétragonal et de paramètres $a = 4,59 \text{ \AA}$ et $c = 2,96 \text{ \AA}$. Sa température de fusion est de 1855°C [16].

L'oxyde de Zirconium ZrO₂

Zirconia (oxyde de Zirconium) de couleur blanche [17], il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et au corrosion, une conductivité thermique basse et un coefficient de frottement bas [18].

La structure est de type fluorine. La maille est monoclinique de paramètres $a = 5,14 \text{ \AA}$, $b = 5,20 \text{ \AA}$ et $c = 5,21 \text{ \AA}$ $\beta = 80^\circ 45'$. Sa température de fusion est de 2700°C.

Tétraoxyde de Plomb Pb₃O₄

L'oxyde de Plomb Pb₃O₄, de couleur rouge, est formé à partir du chauffage de PbO ou PbO₂ en l'air [19]. Sa température de fusion est d'environ 880°C (une transition de l'oxyde rouge au jaune aura lieu à 587°C). Il présente une structure quadratique [20]

L'oxyde de Niobium Nb_2O_5

L'oxyde de Niobium est une poudre blanche, dense et chimiquement inerte. Il est obtenu par déshydratation de l'acide Niobic [19].

L'oxyde de Fer Fe_2O_3

Il est obtenu par le chauffage du $FeO(OH)$ à la température de $200^\circ C$, sa couleur est rouge-brun. Il est utilisé dans les pâtes à basse température et les émaux [21].

L'oxyde de Nickel NiO

L'oxyde de Nickel est un solide vert avec une structure de roche sallée, il est formé par chauffage de l'hydroxyde, Carbonate, l'oxalate ou le Nitrate de Nickel (II) [22].

Il est insoluble dans l'eau mais se dissout facilement en acide. Sa température de fusion est d'environ $2852^\circ C$ [19].

II.2.2 Elaboration

Les mesures des propriétés diélectriques et piézoélectriques des matériaux céramiques de type **PZT** demandent une préparation spéciale qui permet d'obtenir des échantillons denses, homogènes, dépourvus de cassures et avec des faces bien lisses.

Sur la figure I.1 on peut voir les étapes de fabrication des céramiques.

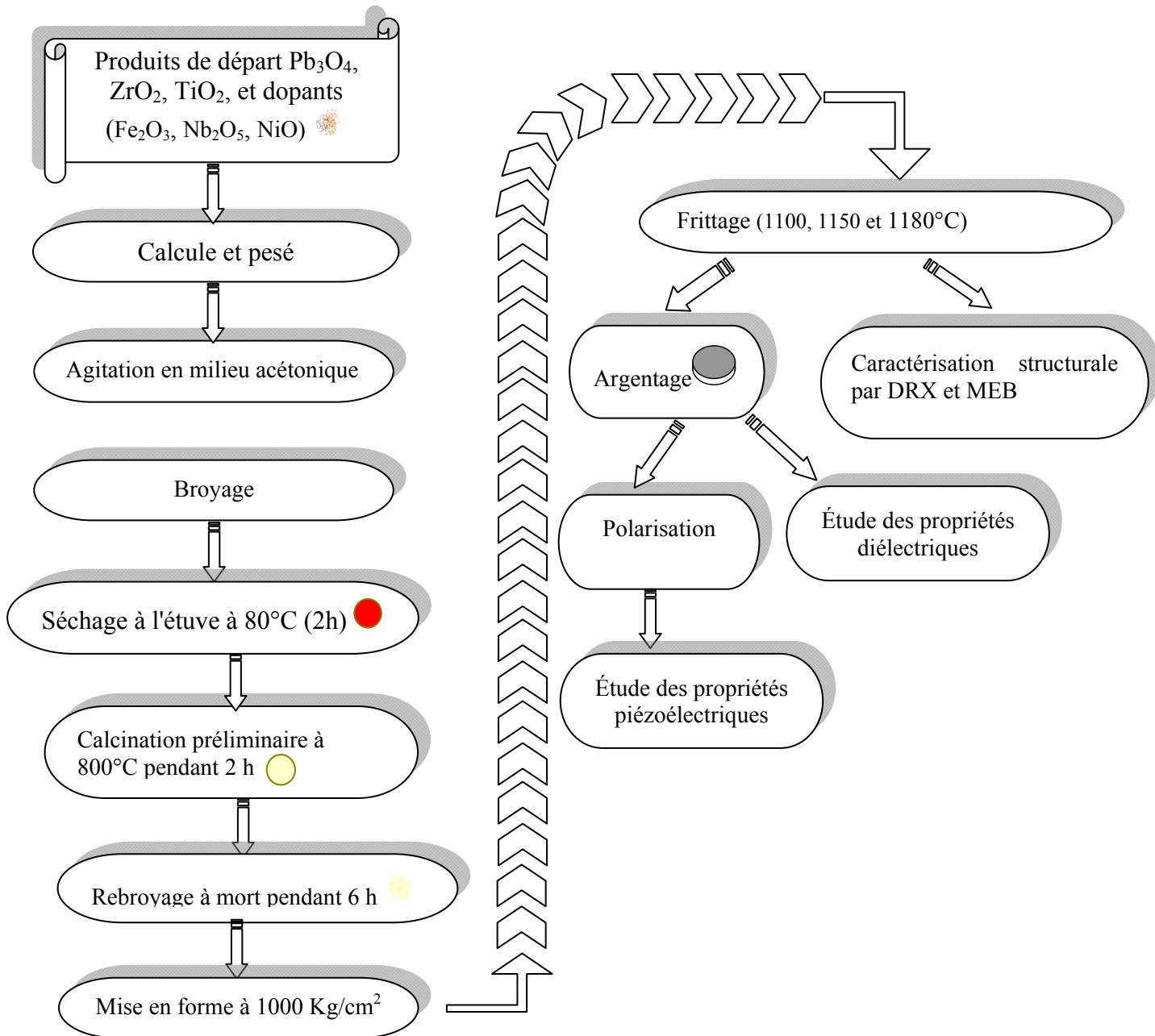


Figure II.1 : Représentation schématique des étapes de fabrication d'une céramique

Typiquement, le profil thermique nécessaire à l'obtention d'une céramique de type PZT se décompose en trois étapes : broyage et traitement thermique, mise en particule et mise en forme et frittage [23].

***Broyage et traitement thermique**

Après pesée des produits selon les compositions voulues, les produits de départ (l'oxyde de Plomb (Pb_3O_4), l'oxyde de Titane (TiO_2), l'oxyde de Zirconium (ZrO_2), l'oxyde de Niobium

(Nb_2O_5), l'oxyde de Fer (Fe_2O_3) et l'oxyde de Nickel (NiO) sont mélangées dans l'acétone, l'étape d'homogénéisation du mélange est réalisée par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique, pendant deux heures. Puis, la pâte obtenue, est séchée à 100°C dans une étuve, la poudre est broyée dans un mortier en verre pendant quatre heures. Le broyage permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la réaction suivante par une diffusion solide/solide plus rapide. A l'aide d'une presse manuelle, la poudre obtenue est compactée sous forme de pastilles de 2g de masse, de diamètre fixe (12mm) et d'épaisseur variable selon la force appliquée. Dans le cas général la taille des grains obtenus après calcination n'est pas optimale pour réussir les étapes ultérieures. La poudre de pérovskite obtenue est donc broyée en particules de dimensions bien déterminées [24,25].

_ Traitement thermique (calcination)

Cette opération a pour but de transformer le mélange de poudre en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, ce matériau étant l'élément constitutif principal ou unique de la future céramique [26, 27].

Une calcination préliminaire à 800°C est effectuée pendant deux heures dans un four à régulation programmable avec une vitesse de chauffage de $2^\circ\text{C}/\text{mn}$.

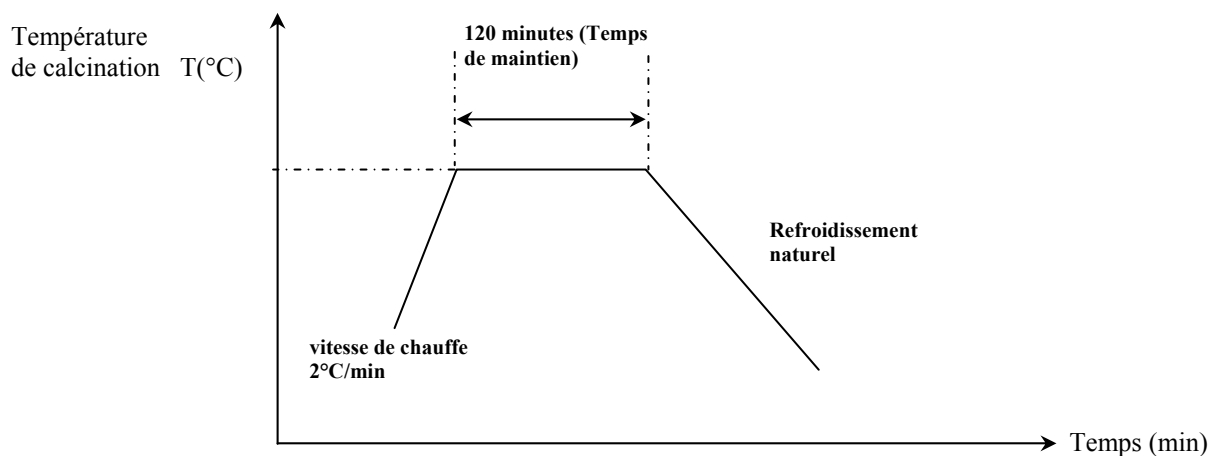


Figure II.2. Schéma des cycles de calcination.

**Mise en particule et mise en forme*

Après une deuxième broyage (afin de réduire les agglomérats formés lors de l'étape de calcination et pour affiner la poudre; des particules de dimensions bien déterminées [26], On ajoute à la solution solide des gouttes d'eau bidistillée pour avoir une bonne distribution des grains (augmenter la densité et la surface de contact des grains), ensuite on presse la poudre de 1g de poids à $1000 \text{ kg}/\text{cm}^2$ sous forme de pastilles.

*Frittage

Le frittage 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. [28]

Deux paramètres prépondérants interviennent pendant l'étape du frittage, il s'agit de la température (cinétique et palie) et de l'atmosphère de frittage qui influent directement sur la densité, la taille des grains de la céramique, ainsi que sur l'homogénéité en composition du matériau [29,30].

Nos échantillons sont frittés pendant 2 heures et avec une vitesse de 2°C/min dans un four programmable à différentes températures : 1100, 1150, 1180 °C.

Il est connu que l'ajout de petites quantités d'excès de PbO, PbTiO₃ et PbZrO₃ a pour effet l'augmentation de la densité des céramiques, et par conséquent l'amélioration des propriétés diélectrique du produit final [31-33].

Une température de frittage supérieur à 1100°C entraîne inévitablement une perte de plomb par volatilisation du PbO [34,35]. Alors, pour limiter cet effet il faut effectuer le frittage sous une atmosphère relativement riche en PbO pour minimiser la volatilisation qui rend le matériau non stœchiométrique, en introduisant au même temps une poudre d'oxyde mixte à base de Plomb comme PbZrO₃, PbTiO₃ ou même une **PZT** (Pb(Zr_{0,5},Ti_{0,5})O₃) [36,37]. Il est préférable d'utiliser une poudre de PbZrO₃ car son activité de PbO est plus grande que celle de PbTiO₃ ou du **PZT** [38].

Pour mesurer les pertes de masse, on pèse les pastilles avant et après le frittage. Les pertes ainsi observées ne dépassent pas 2%. L'existence du MgO sous le creuset facilite leur déplacement. Les échantillons à fritter et la poudre de PbZrO₃ sont placés dans un creuset fermé en alumine. La figure II.3 donne le dispositif de frittage.

Les pastilles obtenues sont de diamètres de 11 - 12mm et d'épaisseur de 1,1 - 1,6mm.

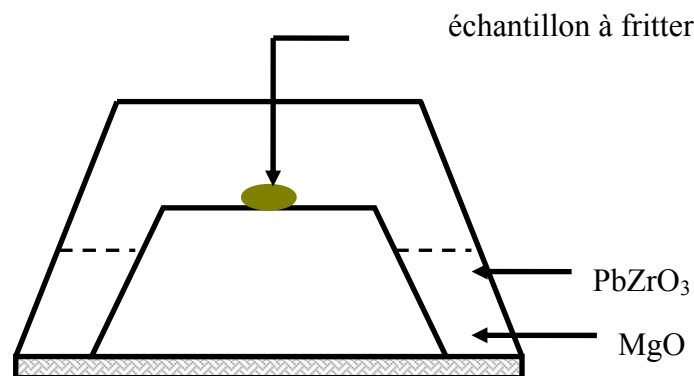


Figure II.3. Dispositif du frittage.

En terme énergétique, le frittage résulte de la minimisation de l'énergie libre de surface d'un solide et fait intervenir plusieurs mécanismes de transfert de matière (**Fig.II.4**) [39] tels que :

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

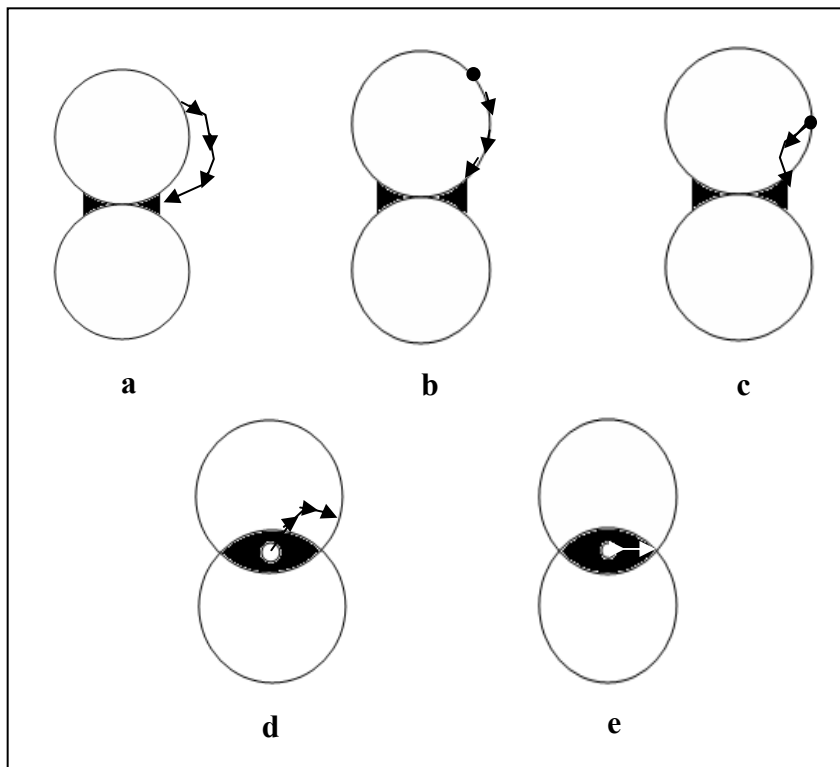


Figure II.4 : Mécanisme de transfert de matière

L'idéal est d'obtenir des céramiques denses constituées de petits grains avec une température de frittage la plus basse possible.

II-3. Morphologie des céramiques

II-3.1. La densité (*d*)

Les propriétés structurales et physiques d'une substance sont liées à sa densité. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [40].

La densité des pastilles frittées est déterminée à partir des mesures géométriques (diamètre et épaisseur), sa valeur théorique est 8 g/cm^3 .

La densité est calculée par la formule :

$$d = \frac{m}{\pi \left(\frac{\Phi}{2}\right)^2 e} \quad (\text{g/cm}^3) \quad (\text{II.1})$$

Où :

m : Masse de l'échantillon (g).

Φ : Diamètre de l'échantillon (cm).

e : Epaisseur de l'échantillon (cm).

II-3.2. La Porosité (P)

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

La porosité est exprimée par la relation :

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

Où :

d : Densité calculée à l'aide d'un palmer électronique (g/cm^3).

d_{th} : Densité théorique (g/cm^3).

II-3.3. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Les micrographies de nos échantillons sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage au centre de recherche scientifique CRAPC de Bous maile Alger. Ces analyses ont pour but d'étudier l'influence de composition (taux de Zr) sur la morphologie de nos échantillons à la température de frittage 1180°C (**Figure II.5**).

Le microscope utilisé est un microscope à balayage de type *Quanta TM 250* à filament de tungstène de la compagnie FEI. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

permet d'obtenir une image topologique ou chimique de l'échantillon. C'est une technique basée sur la détection des électrons secondaires récoltés par bombardement de l'échantillon. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon, et les électrons réfléchis sont collectés par un détecteur, 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 [41,42] (Figure II.5).

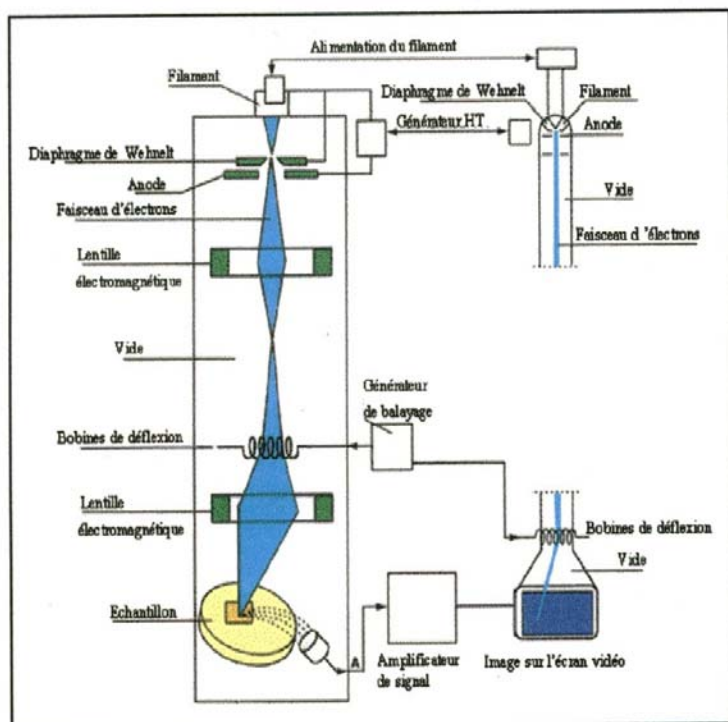


Figure. II. 5. Schéma du MEB et de type Quanta TM 250

II-4. La diffraction des Rayons X

Simplement que le faisceau incident tombe sur un ensemble de cristallites, orientées aléatoirement, suffisamment nombreuses pour que toutes les orientations soient réalisées. L'échantillon est plan ; son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre et peut tourner autour de l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre est une méthode commode pour identifier, différencier les diverses phases d'un mélange et déterminer leur domaine d'existence. La préparation des échantillons semble être un des paramètres essentiels à l'obtention des résultats reproductibles et de bonnes qualités, car les trois informations principales obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par l'échantillon [43-46]:

- La position des raies.
- L'intensité des raies.
- La forme des raies.

II-4.1. Diffractomètre à poudre

Le terme poudre signifie cet axe à une vitesse angulaire constante et réglable ω . La fente (F) d'entrée d'un compteur se déplace sur le cercle (c) à une vitesse 2ω . Les mouvements sont réglés de telle façon que si l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon est nul, la source (S), l'axe (C) et la fente (F) se trouvent rigoureusement dans le plan de référence SCP du diffractomètre ; lorsque l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence θ , la fente du détecteur se trouve donc en position 2θ [47].

Lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode de poudre fournit une série de couples (θ, I) , la longueur d'onde étant connue, on peut donc convertir directement l'angle θ en distance interréticulaire [48] par la formule suivante :

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

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

θ : Angle de diffraction.

n: Nombre entier.

dhkl: Distance inter réticulaire des plans cristallins d'indice de Miller (hkl) du réseau cristallin.

Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme $I = f(2\theta)$, la figure II. 6.

Les spectres de nos poudres calcinées et céramiques frittées sont réalisés à température ambiante sur un diffractomètre verticale, « BRUKER-AXE type D8 » qui est installé au laboratoire des RX l'université de Laghouat, utilisant la radiation K_{α} du cuivre ($\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,54056 \text{ \AA}$). Les spectres ont été enregistrés dans le domaine angulaire $10^{\circ} < 2\theta < 80^{\circ}$ qui semble être suffisant pour l'identification des différentes phases.

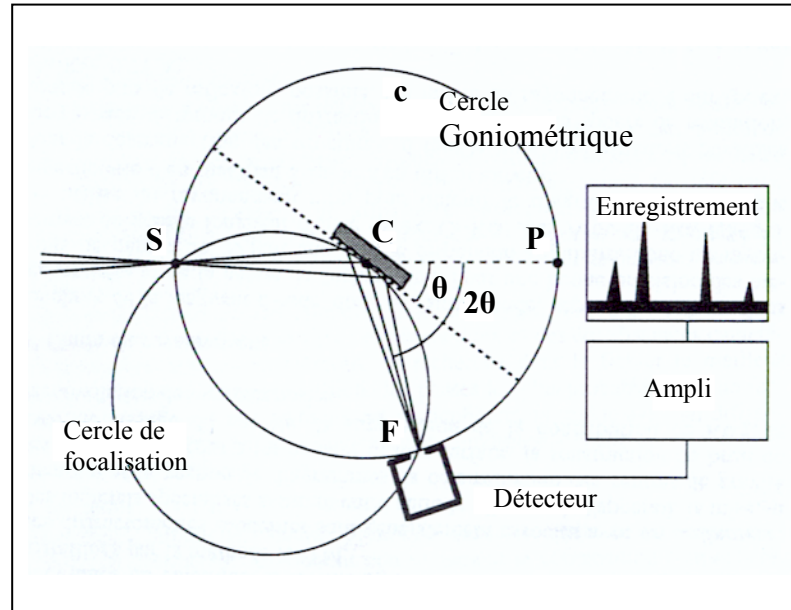


Figure II.6 : Schéma d'un diffractomètre à compteur

II.5. Techniques de Caractérisation électriques

II.5.1 Argentage

Avant de commencer les mesures, il faut tout d'abord réaliser une étape importante qui est l'argentage. En fait, afin d'assurer un meilleur contact avec les électrodes (appareil de mesure), les pastilles sont métallisées à l'aide d'une couche mince de la pâte d'argent sur les deux faces. Cette pâte a été préparée selon la composition suivante: Oxyde d'Argent Ag_2O (96,48 %); Oxyde de Bismuth Bi_2O_3 (1,5 %) et colophane (2,2 %) [49] en ajoutant l'eau bidistillée. Après le séchage, elles subissent une calcination à $750\text{ }^\circ\text{C}$ pendant une demi heure pour la fusion et l'accrochage de la pâte avec un contrôle de vitesse, afin d'éviter le bullage et avoir des pastilles non poreuses.

II.5.2. les mesures diélectriques

La mesure des différents facteurs diélectriques tels que la constante diélectrique ϵ_r , le facteur de dissipation ($\text{tg } \delta$) et la résistivité ρ pour une fréquence de 1 kHz est basé sur l'étude de la variation de la capacité et la résistivité du condensateur chargé par le diélectrique a étudié.

II-5.2.1. Mesure de la constante diélectrique (ϵ_r)

Cette mesure peut être effectuée par deux méthodes, une indirecte et l'autre directe.

a) Pont de Schering

C'est un pont de mesure électrique spécifique pour la mesure des impédances capacitives, dont le schéma est illustré dans la **Figure II.7 [50]**.

La condition d'équilibre du pont s'écrit :

$$R_1(1/R_3 + jC_3\omega) = ((R_2 + 1)jC_2\omega)jC_x\omega \quad (\text{II.4})$$

Où :

$$R_1 / C_x = R_2 / C_2 = R_3 / C_3$$

C_x : Capacité de l'échantillon (F).

ω : Pulsation (rad.Hz).

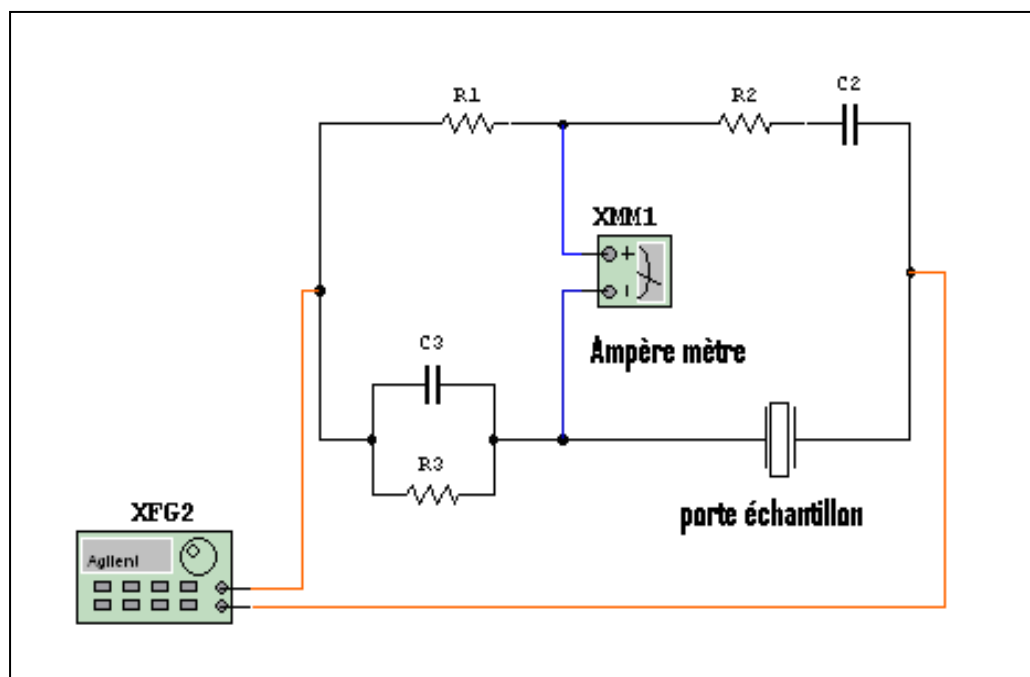


Figure II.7 : Montage représentant le pont de Schering

b) Mesure directe

Pour cette mesure, on utilise un LCR mètre, qui est un appareil spécifique pour la mesure des éléments : - Capacitifs.

- Inductifs.

- Résistifs.

Nous avons utilisé la 2ème méthode à cause de sa simplicité, Le schéma synoptique du montage expérimental est illustré sur la figure (**Fig. II.8**) :

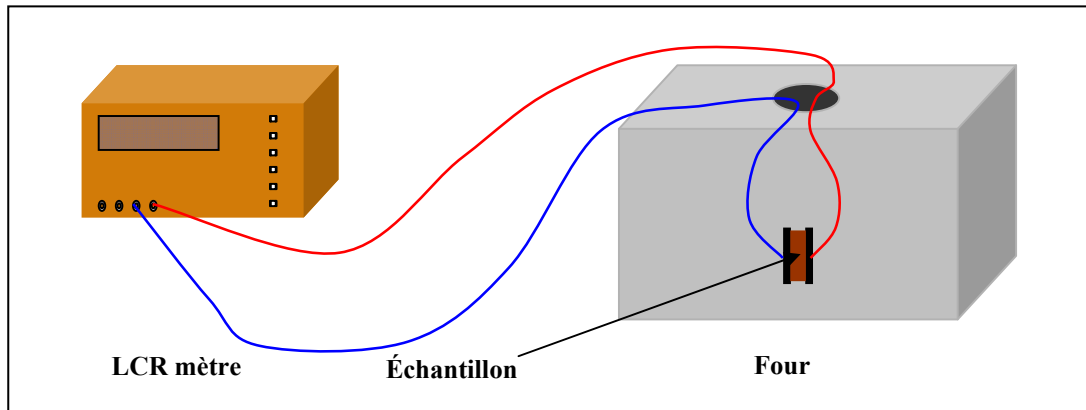


Figure II.8 : Montage expérimental d'une mesure directe

Appareillage utilisé

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

Des mesures sur six échantillons à différentes températures de frittages ont été effectués en balayant la gamme de température entre : 25 - 400°C. Nous savons que pour pouvoir mesurer la constante diélectrique ε_r , qui est en fonction de la capacité, nous devons mesurer la capacité de l'échantillon. Les valeurs de cette dernière sont prélevées directement de l'appareillage utilisé (LCR mètre) à une fréquence de 1kHz et sous faible niveau d'excitation (1V).

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

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad (\text{II.5})$$

Où :

C : Capacité d'un condensateur avec le diélectrique (F).

C₀ : Capacité d'un condensateur sans le diélectrique (F).

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{e} \quad (\text{II.6})$$

ε_0 : Permittivité du vide (8,854 * 10⁻¹² F/m).

S : Surface de la pastille (m²).

e : Epaisseur de la pastille (m).

Cette dernière relation peut être simplifier comme suit :

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 \pi}{4} \frac{\Phi^2}{e} \quad (pF) \quad (\text{II.7})$$

Φ : Diamètre de l'échantillon (m).

II-5.2.2. Mesure du facteur de dissipation ($\text{tg } \delta$)

Un condensateur plan avec un diélectrique imparfait et alimenté par une tension sinusoïdale, dissipe une puissance active qui correspond à une composante du courant absorbé en phase avec la tension (figure II.9.a). Au sein du matériau électroactif, cet angle de perte $\text{tg } \delta$ correspond à un retard de l'induction électrique D sur le champ électrique E [51-53], donc un cycle d'hystérésis dans le plan champ/déplacement. L'énergie dissipée correspond alors à l'aire balayée par le point de fonctionnement (E, D) (figure II.9.b).

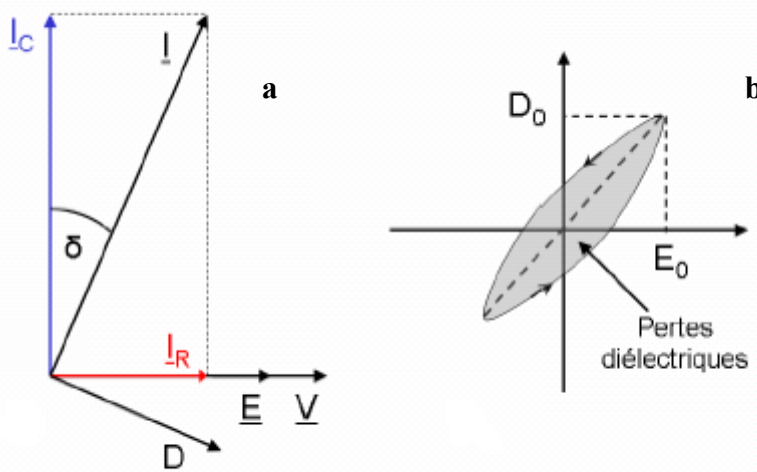


Figure II.9 : Angle de perte diélectrique

Un condensateur réel comporte par construction une résistance série R_s (électrodes et fils de sortie) et une résistance parallèle R_p (isolement du diélectrique et résistivité du matériau) [54,51]. Le courant qui traverse le condensateur est la résultante d'un courant en phase (pertes diélectriques) et d'un courant dû à la capacité pure (**Fig.II.10**).

L'angle de perte est calculé par la relation suivante [55] :

$$\text{tg } \delta = 1/R_s C_p \omega \quad (\text{II.8})$$

Où :

$$\omega \text{ (pulsation)} = 2 \pi f \quad (f : \text{fréquence de mesure}).$$

Cette valeur ($\text{tg } \delta$) mesure la qualité du diélectrique à la fréquence de mesure.

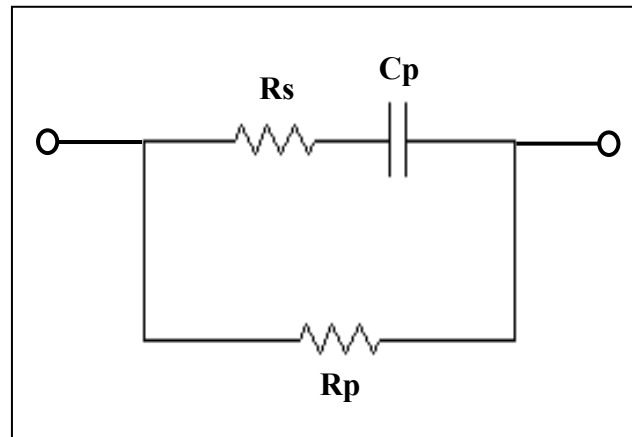


Figure II.10 : Schéma représentatif d'un condensateur

Pour mesurer l'angle de perte $\text{tg } \delta$, En mesurant la résistance R_s et la capacité (C_p), à l'aide d'un LCR mètre Digital (cf p 41), elle varie en fonction de la fréquence, de la température et du champ électrique [52], en plus on peut effectuer la mesure à l'aide d'un oscilloscope (**Fig.II.11**) utilisons les appareils suivantes :

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

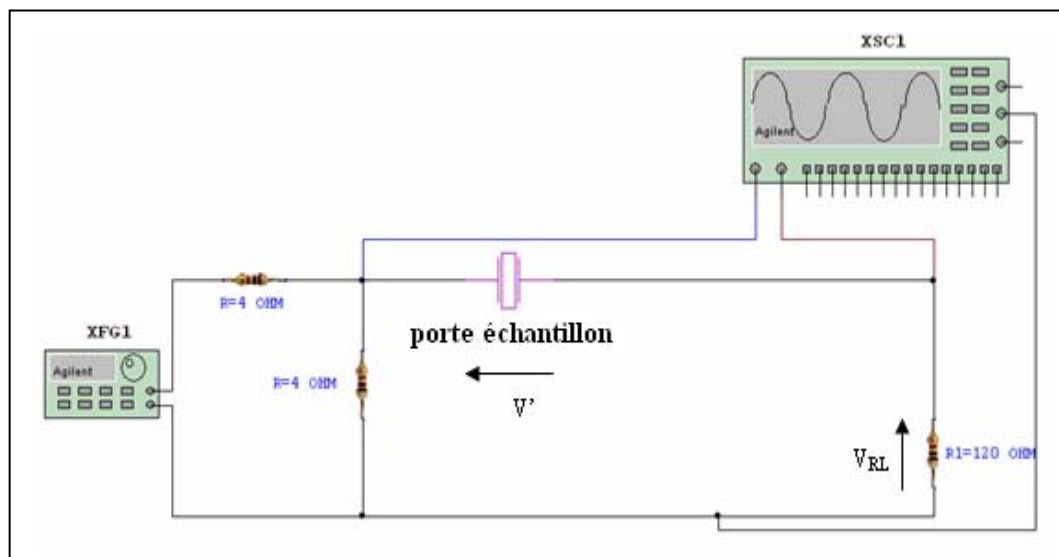


Figure II.11 : Circuit de déphasage

Ce montage est utilisé pour mesurer le déphasage entre les signaux V_{RL} (la tension aux bornes de la résistance de charge R_1) et V' (la tension aux bornes de l'échantillon). En applique une tension d'entrée sinusoïdale à partir d'un générateur de signaux programmable.

On fait varier la fréquence du signal d'entrer puis on visualise à l'aide d'un oscilloscope numérique les deux signaux. On obtient le déphasage, et on peut alors calculer le facteur de dissipation **tg δ** en utilisant la relation (**Fig.II.12**):

$$\delta = \left(\frac{\pi}{2} - \varphi\right) \quad \text{ou} \quad \varphi \text{ (radians)} = 2\pi \frac{d}{D} \quad (\text{II.9})$$

Où :

d : Déphasage (s).

D : Période (s).

Quand l'oscilloscope fonctionne en « mode XY », on mesure donc le déphasage par la méthode de l'ellipse [56] (**Fig II.13**) et on aura la relation :

$$\sin \varphi = QQ' / BB' \quad (\text{II.10})$$

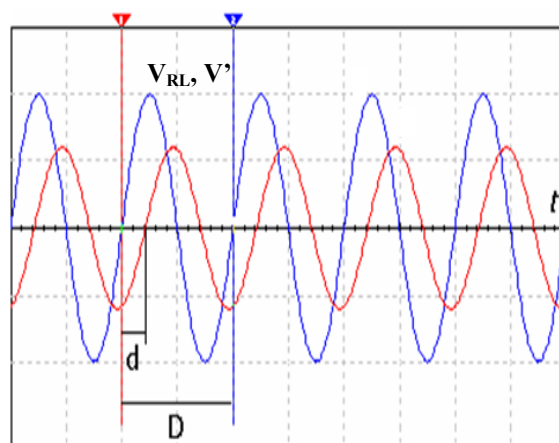


Figure II.12 : Visualisation du déphasage de signal qui traverse l'échantillon

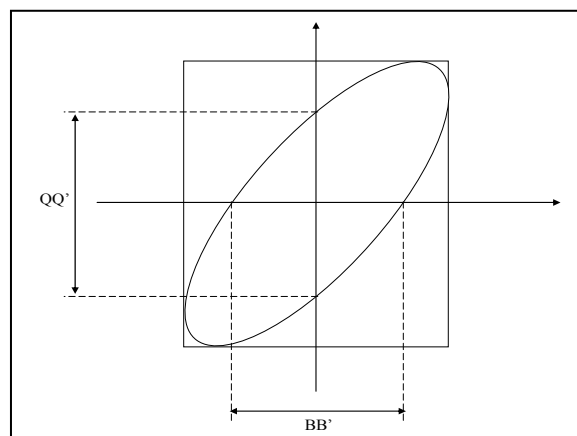


Figure II.13 : Méthode de l'ellipse

II-5.2.3. Mesure de la rigidité électrique

La rigidité électrique est le rapport de la tension de claquage sur l'épaisseur de l'échantillon. La tension de claquage est la tension maximale qui entraîne la dégradation du matériau; les forces électrostatiques deviennent en effet si élevées qu'elles peuvent provoquer la rupture des liaisons. La **Figure II.14** présente le schéma de ce procédé de claquage [57,58]. En fait, pour cette mesure en place notre échantillon dans un bain d'huile de silicone (isolant électrique et stable thermiquement), ensuite à l'aide d'un générateur de tension nous appliquons une tension qui varie dans la gamme de 0 – 6 kV. La valeur de la tension, qui est indiquée sur le voltmètre, augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale puis elle chute brutalement, ceci indique qu'il y a claquage.

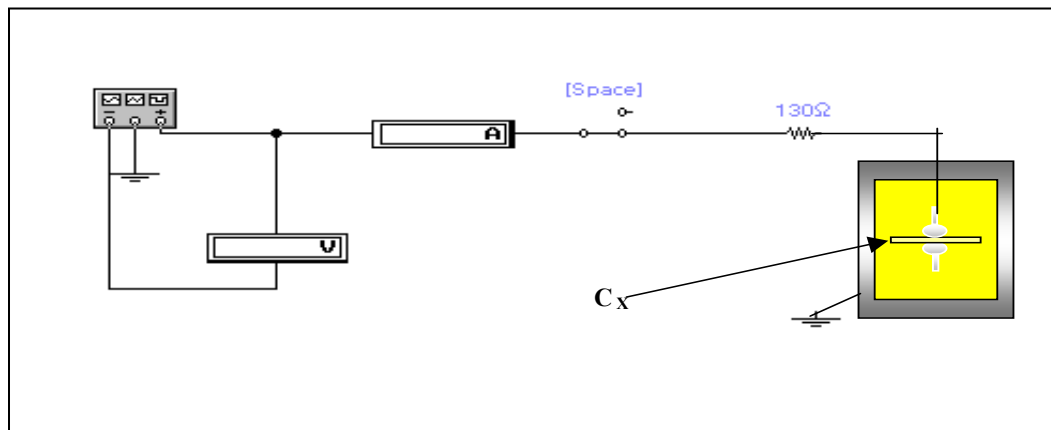


Figure II.14 : Montage représentant la méthode de mesure de la tension de claquage d'un isolant

II-5.2.4. Mesure de la résistivité (ρ)

La résistance (R_x) de la solution solide de type PZT est mesuré à l'aide du même montage représenté dans la figure II.8.

La résistivité ρ est donnée par la relation suivante [59]:

$$\rho = R_x \frac{S}{\Phi} \quad (\text{Ohm.cm}) \quad (\text{II.11})$$

R_x : Résistance du matériau (Ohm).

Φ : Diamètre de l'échantillon (cm).

S : Surface de l'échantillon (cm²).

II.5.3. les mesures piézoélectriques

II.5.3.1. Polarisation des matériaux

Avant de faire les mesures piézoélectriques, nous avons réalisé d'abord la polarisation.. La figure II.15. Illustre le montage utilisé pour la polarisation [60].

Un matériau diélectrique se «polarise» lorsqu'on lui applique un champ électrique extérieur. Ceci a pour but d'obtenir des céramiques qui peuvent être utilisés comme matériau piézoélectriques. En fait, la polarisation aligne les moments dipolaires et par conséquent augmente les propriétés piézoélectriques.

La méthode qui permet la réalisation de la polarisation est très simple, elle consiste à : les pastilles sont immergées dans l'huile de silicone et chauffées à une température de 110°C, puis soumises à un champ électrique continu de l'ordre de 3,5 KV pendant 45 minutes, en doit tenir compte du fait que le champ appliqué doit être suffisant pour aligné tous les moments dipolaires.

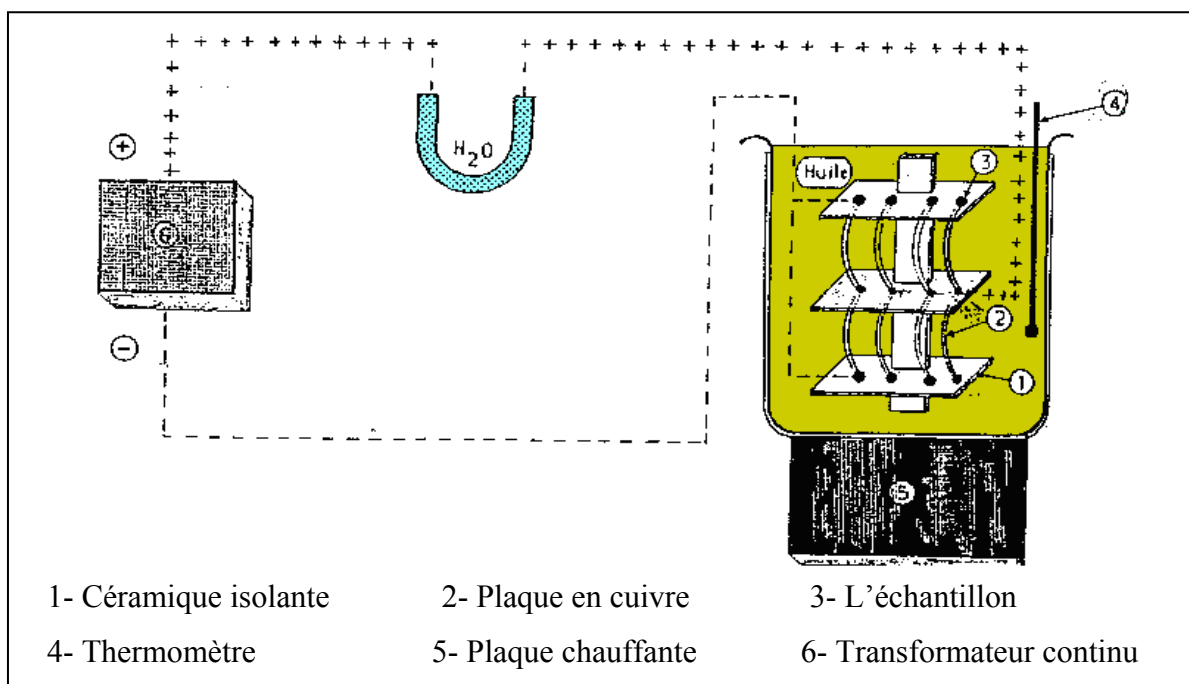


Figure II.15 : Schéma du processus de polarisation

II.5.3.2. Facteurs piézoélectriques et la méthode de résonance - antirésonance

Les caractéristiques électromécaniques sont mesurées à différentes températures et à 24 heures après polarisation. Ils sont déterminés d'après les formules suivantes [61-64] :

➤ *Facteur de couplage électromécanique planaire K_p*

$$Kp^2 = \frac{\eta^2 - (1 - \alpha^E)^2}{2(1 + \alpha^E)} * \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2} = \frac{2,51}{2} * \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2} \quad (\text{II.12})$$

➤ **Module de Young E**

$$E = \left[\frac{\pi \Phi f_r}{\eta} \right]^2 * (1 - \alpha^{E^2}) d \quad (N/m^2) \quad (\text{II.13})$$

➤ **Coefficient piézoélectrique de charge d_{31}**

$$d_{31} = Kp \sqrt{\frac{(1 - \alpha^E) \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0}{2 E}} \quad (C/N) \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (\text{II.14})$$

➤ **Coefficient piézoélectrique de tension g_{31}**

$$g_{31} = \frac{d_{31}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (m V/N) \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (\text{II.15})$$

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

$$d_{31}^B = d_{31}^A \frac{Kp^B \cdot f_r^A}{Kp^A \cdot f_r^B} \sqrt{\frac{\varepsilon_r^A}{\varepsilon_r^B}} \quad (\text{II.16})$$

$$g_{31}^B = \frac{d_{31}^B}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r} \quad (\text{II.17})$$

Avec :

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

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

d : Densité (Kg/m^3).

α^E : Coefficient de poisson ($\alpha^E = 0,31$).

Φ : Diamètre (m).

η : Racine de l'équation de Bessel ($\eta = 2,05$).

ε_0 : Permittivité du vide, elle a la valeur $8,85 * 10^{-12}$ (F / m).

ε_r : Constante diélectrique relative.

f_r : Fréquence de résonance (kHz).

f_a : Fréquence d'antirésonance (kHz).

➤ **Facteur de qualité mécanique Q_m**

Le facteur de qualité mécanique Q_m mesure les pertes mécaniques dans la céramique [65,66], il est calculé par la relation suivante :

$$Q_m = \frac{1}{4 \pi R_1 C_1 (f_a - f_r)} \quad (\text{II.18})$$

Avec :

C_1 : Capacité (F).

R_1 : Résistance de résonance (Ohm).

Ces derniers sont évaluées a l'aide du montage représenté par la **Figure II.16** [68]. Ce montage se base sur la mesure des fréquences de résonance et antirésonance.

La fréquence de résonance f_r est la fréquence du signal d'excitation qui correspond à une V_{cc} du signal de sortie maximale. Par contre lors qu'on continu à augmenter la fréquence du signal d'excitation, on obtient la fréquence d'antirésonance f_a qui correspond à une V_{cc} du signal de sortie minimale. Leurs valeurs sont prélevées directement de l' appareillage (GBF), par contre la résistance de résonance R_r est mesurée par la substitution de l'échantillon (pastille) par une résistance ajustable, qui va être étalonnée pour donner la même allure du signal de sortie à la résonance.

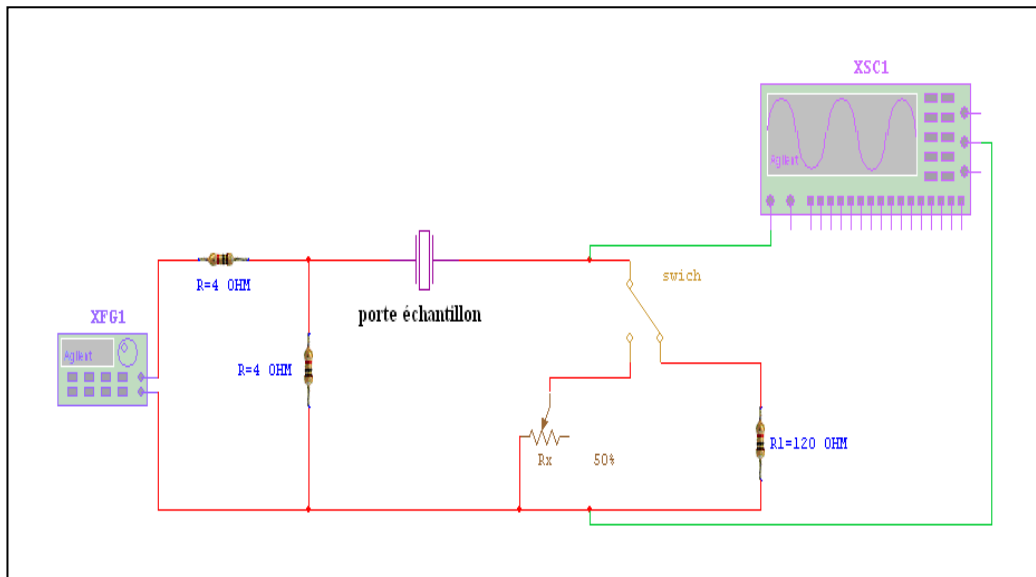


Figure II.16 : Schéma de principe de la méthode de résonance- antirésonance

Pour réaliser ce montage il faut avoir les équipements suivants:

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

A la résonance, un élément piézoélectrique peut être modelé par le circuit équivalent **Figure II.17 [65-67]**.

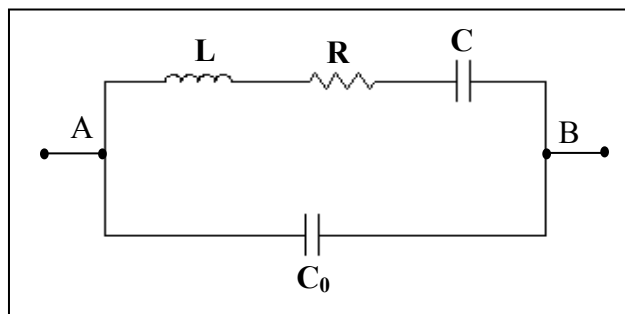


Figure II.17 : Le circuit équivalent

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **B. Guiffard**, *Thèse de doctorat. Université de Lyon, (1999).*
- [2] **L. B. Kong, W, j. MA, H. T. Huang, W. Zhu, O. K. Tan**, *Lead zirconate titanate ceramics derived from oxide mixture treated by a high-energy ball milling process, Materials Letters 50, p 129-133, (2001).*
- [3] **R.A. Laudise**, *Hydrothermal Synthesis of Crystal, J. Chem. Eng. News., Vol. 30,(1987), 30.*
- [4] **C. Fantozzi-Merle**, *Etude de matériaux à base de liant hydraulique contenant des polluants, Thèse de doctorat, Lyon (2003).*
- [5] **A.C. Pierre**, *Introduction aux procédés sol-gel, Ed. Septima, (1992), 199.*
- [6] **C.J. Brinker and G.W. Scherer**, *the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, (1990), 908.*
- [7] **L.B. Kong and J. Ma**, *PZT ceramics formed directly from oxides via reactive sintering, Mater. Lett., Vol. 51, (2001), 95-100.*
- [8] **L.B. Kong, J. Ma, R.F. Zhang, W. Zhu and O.K. Tan**, *Lead zirconate titanate ceramics achieved by reaction sintering of PbO and high-energy ball milled (ZrTi)O₂ nanosized powders, Mater. Lett., Vol. 55, (2002), 370-377.*
- [9] **Seung-Eek Park, Kelley Markowshi, Shoko Yoshikawa and L.Eric Cross**, *Effect on electrical properties of Barium and Strontium additions in the Lead Lanthanum Zirconate Stannate Titanate système, J.Am. Ceram.Soc, Vol 80, No 2,p 407 - 412 (1997).*
- [10] **B. V. Hhiremath, A. I. Kingon and J. V. Biggers**, *Reaction Sequence in the Formation of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solutions: Role of Raw Materials,J.Am. Ceram.Soc,*

Vol 66, No 11, p 790 - 793 (1983).

[11] **J. V. Biggers and S. Venkataramani**, *Preparation and reactivity of lead Zirconate-Titanate solid solutions produced by precipitation from aqueous solutions*, *Mater. Res. Bull.*, Vol 13, p 717 - 722, (1978).

[12] **A. I. Kingon, P. J. Terblanche and J. B. Clark**, *Effect of reactant dispersion on formation of PZT solid solutions*, *Ceram. Internat*, Vol 8, No 3, (1982).

[13] **M. J. Pascual, A. Duran, M. O. Prado and E. D. Zanotto**, *Model for sintering devitrifying glass particles with embedded rigid fibers*, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 88, No 6, p 1427 - 1434, (2005).

[14] **S. Sugihara**, *Sintering of piezoelectric ceramics with CO₂ laser*, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol 31, p 3037 - 3040, (1992).

[15] **A. P. Singh, S. K. Mishra, D. Pandey, CH. D. Prasad and R. Lal**, *Low -temperature synthesis of chemically homogeneous Lead Zirconate Titanate (PZT) powders by a semi-wet method*, *J. Mater. Science*, Vol 28, No 18, p 5050 -5055, (1993).

[16] **M. Tokurakawa**, « *Diode-pumped 188 fs mode-locked Yb₃₊:Y₂O₃ ceramic laser* », *Applied Physics Letters*, vol. 90, no 7, p. 071101 (2007).

[17] **C. Duval**, *Technique de l'ingénieur A2190* (1982).

[18] **. Kalpakjian, S.R. Schmid**, *Manufacturing processes for engineering materials fourth edition*, (2003).

[19] **R.B. Heslop, K. Jones**, *Inorganic chemistry Amsterdam-Oxford-New York*, (1976).

[20] **P. A. Cox**, *the electronic structure and chemistry of solids*, *Oxford University Press*, p.185 (1987).

[21] **F.A. Cotton and G. Wilkinson**, *Advanced inorganic chemistry*, (1971).

- [22] **R.E. Hummel**, *Electronic properties of Materials Third Edition October*, (2000).
- [23] **R.L. Goldberg, S.W. Smith**, *Multilayer piezoelectric ceramics for two dimensional array transducers, IEEE trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. control.* 41 (1994).
- [24] **J. M. Haussoune**, *Technique de l'ingénieur, E1820-2* (1996).
- [25] **J.M. Haussoune**, *Céramique pour l'électroniques et l'électrotechnique, presses polytechniques et universitaires romandes*, (2002).
- [26] **J. M. Haussoune**, *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique*, French Edition, Oct. 2002, pp. 98- 99
- [27] **J. M. Haussoune, J. L. Barton, P. Bowen, C. P. Carry**, *Céramiques et verres*, Presses polytechniques et universitaires, EPFL (Lausanne- Suisse), Oct.2005.
- [28] **G. Cizeron**, *Le frittage sous son aspect physico – chimique. L'industrie céramique*, (1968), vol. 611, n° 10, p 713-729.
- [29] **L.E. Depero, L. Sangaletti, F. Parmigiani**, *Structural modeling based on the Oxygen sublattice features in the perovskite family. In proceedings of the symposium of material research society, Boston-USA, December 2-5 (1996).*
Pittsburgh: Material Research Society, (1997). vol. 453, p 461-466.
- [30] **J. Zheng and J.S. Reed**, *Effect of particles packing characteristics on Solid-Sintering, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, (1989), 810-817.*
- [31] **M. Lejeune and J. P. Boilot**, *Optimization of dielectric properties of Lead-Magnesium Niobate ceramics, J. Am. Ceram. Soc. Bull,(United states), Vol 65, No4, p 679-682,(1986).*
- [32] **S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Schulze and L. E. Cross**, *Dielectric properties of Lead-Magnesium Niobate ceramics, J. Am. Ceram. Soc, Vol 67, p 311-315,*

(1984).

[33] **H. Wang and W. A. Schulze**, *The role of excess Magnesium oxyde or Lead oxide in determining the microstructure and properties of Lead Magnesium Niobate*, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 73, No4, p 825-832, (1990).
. 2005

[34] **K.R.M. Rao, P. Rao, A.V. Komarneni**, *Reactive PZT precursor powder by coprecipitation*. *Mater. Lett.* , (1996), vol.28, p 463-467.

[35] **S. Kim, G.S. Lee, T.R. Shrout et al**, *Fabrication of fine- grain piezoelectric ceramics using reactive calcinations*. *J. Mater. Sci.*, (1991), vol. 26, p 4411-4415.

[36] **A.I. Kingon, J.B. Clark**, *Sintering of PZT ceramics: I, atmosphere control*. *J. Am. Ceram. Soc.*, (1983), vol. 66, n°4, p 253-256.

[37] **S.S. Chiang, M. Nishioka, R.M. Fulrath**, *Effect of processing on microstructure and properties of PZT ceramics*. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, (1981), vol. 60, n°4, p 484-489.

[38] **E.C. Subbarao**, « *Studies on Lead Titanate ceramics containing Niobium or Tantalum* » *ibid* (1960).

[39] **E. Boucher**, *Thèse de doctorat Université de Lyon*, (2002).

[40] **T.B. Weston, A.H. Webster**, *Variation in properties with composition in lead zirconate Titanate ceramics*, *J. Canad. Ceram. Soc.*, Vol.36, 1967, pp.15-20

[41] **J. P. Eberhart**, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod (Paris- France), 1997

[42] **J. Lynch**, *Analyse Physico- Chimique des catalyseurs industriels : Manuel pratique de caractérisation* (Cambridge), 2001, pp.133- 136

[43] **R. Ouahes**, *Elements de radiocristallographie*, 1984 .

- [44] **R. Zachariaz, J. Ilczuc and D. Bochenek**, *Influence of the technology conditions on the mechanical and dielectric properties of the PZT- base piezoceramics trasducers solid state phenomens*, Vol.89, 2003, pp.303- 308
- [45] **D. Louer, E. J. Mittemeijer**, *Powder diffraction in materials science*, UMR 6511,CNRS, Rennes (France), 2000
- [46] **G. Berti, R. Deihez, S. Norval, B. Perplinski, E. Tolle, J. Verollet**, *Standardisation of X- ray powder diffraction methodes, mater. Scien. From.*, Vol. 443- 444, 2004, pp.31- 34.
- [47] **J. P. Eberhart**, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod, Paris,(1997).
- [48] **J-L Martin, A. George**, *Caractérisation expérimentale des matériaux, tome II*, (1998).
- [49] **K. Okazaki**, *Ceram. Engrinening for Diélectrics*. Tokyo, (1969).
- [50] **J. Thurin**, *Mesures électriques et électroniques 6° édition*, éditions eyrolles. Paris, (1977).
- [51] **S. Hirose, M. Aoyagi and Y. Tomikawa**, *Dielectric loss in a piezoelectric ceramic tranducer under high-power operation: increase of dielectric loss and its influence on transducer efficiency*, *Japan. J. Appl. Phys*, Vol 32 (1), No 5B, p 2418-2421,(1993).
- [52] **K. Uchino and S. Hirose**, *Loss mechanisms in piezoelectrics: how to measure different losses separately*. *Ultrasonics, ferroelectrics and frequency control IEEE Transactions*, vol 48, No 1, (2001).
- [53] **D. Guyomar, N. aurelle and L. Eyraud**, *Simulations of transducer behavior as a function of the frequency and the mechanical, dielectric and piezoelectric losses*,*IEEE Applications of ferroelectrics, Proceedings of the Tenth IEEE International Symposium*, vol 1 , P365 - 372, (1996).

- [54] **R. Besson**, Aide-mémoire d'électronique pratique composants. Radio. Télévision et Vidéo. Sonorisation, Dunod. Paris, (1998).
- [55] **K. Kakegawa, J. Mohri, T. Takahashi, H. Yamamura and S. Shirasaki**, *Compositional Fluctuation and Properties of Pb(Zr, Ti)O₃*, *Solid. State. Commun*, Vol 24, No 11, p 769-772, (1977).
- [56] **P. Garot**, « *Mesures et essais sur circuits électriques et dispositifs électroniques. Tome 1.* Editions CASTEILLA. Paris, (1992).
- [57] **J. H. Yoo, J. I. Hing and W. Cao**, *Piezoelectric bimorph coupled to thin metal plate as cooling fan for electronic devices, Sensors and actuators*, Vol. 79, 2000, pp. 8-19
- [58] **F. J-M. Haussonne**, *Techniques de l'ingénieur traité électronique, E1820, Céramiques pour composants électroniques*, Paris (1996).
- [59] **J.M. Dorlot, J.P. Bailon, J. Masounave**, *Des matériaux, éditions de l'école polytechnique de Montréal*, (1992).
- [60] **N. Uchida et T. Ikeda, Japan**, *J. Appl. Phys.*, 4 (1965)867.
- [61] **F. Kulcsar**, *Electromechanical properties of Lead Titanate Zirconate ceramics with Lead partially replaced by Calcium or Strontium*, *J. Am. Cerm. Soc.* Kulcsar. Vol.42, N1 (1958).
- [62] **H. Ouchi**, *J. Am. Cerm. Soc*, Vol.51, N°3, (1968).
- [63] **B. Jaffe, R.S. Roth et S. Marzullo**, *J. Res. Nat. Bur. Std*, 55 (1955) 239.
- [64] **K. Carl and K.H. Hardtl**, *Electromechanical Activity in Pb (Zr_x Ti_{1-x}) O₃*, *phys. stat. sol. (a)* S, 87 (1971).
- [65] **W.P. Mason et H. Jaffe**, *Proceeding I.R.E*, (1954) 921.

[66] **H. Ouchi, M. Nishida, and S. Hayakawa**, *Piezoelectric properties of Pb (Mg_{1/3}, Nb_{2/3}) O₃ - PbTiO₃ - PbZrO₃ ceramics modified with certain additives*, *J. Amer. Ceram. Soc* (1966).

[67] **S. Takahashi, S. Hirose, K. Uchino**, *Stability of PZT piezoelectric ceramics under vibration Level change*. *J. Am. Ceram. Soc.* 77 [9] 2429-32 (1994).

[68] **A. Garg, D.C. Agrawal**, *Effect of net PbO content on mechanical and electromechanical properties of Lead Zirconate Titanate ceramics*. *Materials science and Engineering*, (1999).

CHAPITRE III

**Caractérisation structurale de
la solution solide : $0.05 \text{ Pb}[\text{Fe}_{1/2}$
 $\text{Nb}_{1/2}]\text{O}_3$ - $0.05 \text{ Pb}[\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3$ -
 $0.90 \text{ Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{(1-x)}]\text{O}_3$**

Chapitre III

Caractérisation structurale de la solution solide : $0.05 \text{ Pb}[\text{Fe}_{1/2} \text{ Nb}_{1/2}] \text{ O}_3 - 0.05 \text{ Pb}[\text{Ni}_{1/3} \text{ Nb}_{2/3}] \text{ O}_3 - 0.90 \text{ Pb}[\text{Zr}_x \text{ Ti}_{(1-x)}] \text{ O}_3$

III.1. Introduction

Les céramiques de la solution solide Zircono-Titanate de plomb PZT sont bien connues comme des céramiques piézoélectriques de structure pérovskite [1,2]. La majorité des auteurs ont signalé que les propriétés structurales et physiques du système PZT sont très prononcées pour des solutions près de la frontière morphotropique de phase FMP [3] qui correspond à un mélange biphasique tétragonale-rhomboédrique.

La largeur de la frontière dépend du procédé d'élaboration des céramiques et de la température, elle peut être modifiée en introduisant des dopants dans la structure perovskite [4]. Des études menées ces dernières années ont montré que les dopants conduisent au déplacements de cette frontière. Un changement quelconque par dopage déplace la frontière morphotropique vers la droite (phase tétragonale) ou vers la gauche (phase rhomboédrique).

Lors de la transition de phase (tétragonale-rhomboédrique) en fonction de la composition, les distortions tétragonale et rhomboédrique caractérisées par c_T/a_T et $90 - \alpha_R$ respectivement diminuent d'une façon continue si l'on approche de la FMP d'un coté ou d'autre. En fait, les paramètres de maille changent brutalement pour les compositions proches de cette frontière.

Diverses méthodes sont employées pour localiser les compositions correspondant à la FMP des céramiques type PZT, parmi lesquelles les mesures des propriétés physiques [5,6] et la méthode d'addition géométrique (par diffraction des rayons X) [7]. Cette dernière est la méthode étudiée dans ce chapitre.

Nous commençons par la synthèse des PZT-PFN-PNN, puis nous étudions les caractérisations géométriques (la densité, la porosité et la taille des grains) en fonction de composition.

Nous finissons par une étude structurale des PZT-PFN-PNN par DRX. Cette étude permet d'obtenir le maximum d'information sur les caractéristiques structurales telles que les phases en présence et leur structure cristalline afin de délimiter les compositions près de la FMP.

III.2. Travaux antérieurs

De nombreux auteurs ont étudié l'effet de l'ajout des dopants sur le déplacement de la ligne de transition de phase, A. P. SINGH et al [8,9] ont reporté que les compositions en PbZrO₃ correspondant à la transition de phase sont comprises entre 0.52 et 0.53.

Notre laboratoire de céramique a utilisé plusieurs substituant [10-12] dans le but de synthétiser, étudier des nouveaux systèmes et d'améliorer leurs propriétés physiques. A. Boutarfaia [13] s'est intéressé au système : xPbZrO₃ yPbTiO₃ Pb(Fe_{1/5},Ni_{1/5},Sb_{3/5})O₃.

La frontière morphotropique de phase est mise en évidence par la méthode de diffraction des rayons X, en fait la phase rhomboédrique se forme à X_R > 45 tandis que la phase tétragonale se forme à X_T < 44. Les deux phases Coexistent à X = 0.44-0.45.

Plusieurs autres systèmes ont été étudiés tel que :

PMN-PCN-PZ [14], PZT-PMN-PZN [15,16], PMN-PNN-PZT [17], PMN-PZN- PZT [18,19], PSN-PZN-PZT [20], PSN-PMN-PZ-PT [21], PYN-PMN-PZT [22], (Pb)(Zr, Ti, Fe, Nb)O₃ [23], PNW-PMN-PZT [24], PMN-PCN-PZT [25], PNN-PZ N-PZT [26,27].....etc

III.3. Synthèse

La synthèse de nos échantillons en céramique a été faite par la méthode céramique (la voie solide), définie de façon détaillée, dans le chapitre II. La formule chimique de nos échantillons que nous avons choisie pour cette étude est : **0.05 Pb[Fe_{1/2} Nb_{1/2}]O₃-0.05 Pb[Ni_{1/3} Nb_{2/3}]O₃-0.90 Pb[Zr_x Ti_(1-x)]O₃** avec $0.47 \leq x \leq 55$ et $53 \leq y \leq 45$ abrégée comme suit PZT-PFN-PNN.

L'objectif principal de cette étude est de localiser la frontière morphotropique de phase (FMP) séparant les deux phases tétragonale et rhomboédrique dans la solution solide PZT-PFN-PNN.

Nous limiterons notre étude expérimentale à une série, on fait varier :

- Le rapport Zr/Ti

- Les températures de frittage (1100, 1150, 1180 °C).

Le tableau III.1 présente les différentes compositions à étudier dans ce travail. Toutes les conditions de stabilité de la structure pérovskite sont vérifiées.

Tableau III.1 : Différentes compositions préparées pour notre étude et leur facteur de tolérance

N° de composition	Formule	Facteur de tolérance (t)
1	0.05 Pb[Fe _{1/2} Nb _{1/2}]O ₃ -0.05 Pb[Ni _{1/3} Nb _{2/3}]O ₃ -0.90 Pb[Zr _x Ti _(1-x)]O ₃	0,86333
2	0.05 Pb[Fe _{1/2} Nb _{1/2}]O ₃ -0.05 Pb[Ni _{1/3} Nb _{2/3}]O ₃ -0.90 Pb[Zr _x Ti _(1-x)]O ₃	0,86244
3	0.05 Pb[Fe _{1/2} Nb _{1/2}]O ₃ -0.05 Pb[Ni _{1/3} Nb _{2/3}]O ₃ -0.90 Pb[Zr _x Ti _(1-x)]O ₃	0,86155
4	0.05 Pb[Fe _{1/2} Nb _{1/2}]O ₃ -0.05 Pb[Ni _{1/3} Nb _{2/3}]O ₃ -0.90 Pb[Zr _x Ti _(1-x)]O ₃	0,86067
5	0.05 Pb[Fe _{1/2} Nb _{1/2}]O ₃ -0.05 Pb[Ni _{1/3} Nb _{2/3}]O ₃ -0.90 Pb[Zr _x Ti _(1-x)]O ₃	0,859838
6	0.05 Pb[Fe _{1/2} Nb _{1/2}]O ₃ -0.05 Pb[Ni _{1/3} Nb _{2/3}]O ₃ -0.90 Pb[Zr _x Ti _(1-x)]O ₃	0,858957

III.4. Résultats et discussion

III.4.1. Étude morphologique des céramiques PZT-PFNN

III.4.1.1. La Densité

◆ Évolution de la densité en fonction de la température de frittage

La densité du système PZT-PFN-PNN est étudiée en fonction de la température de frittage (figure III.1). Cette étude est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage optimale. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [28]. La température optimale de frittage est déterminée à partir du diagramme de la densité en fonction de la température de frittage $d = f(T)$. La densité maximale correspond au produit de meilleure qualité électrique (faibles pertes diélectriques).

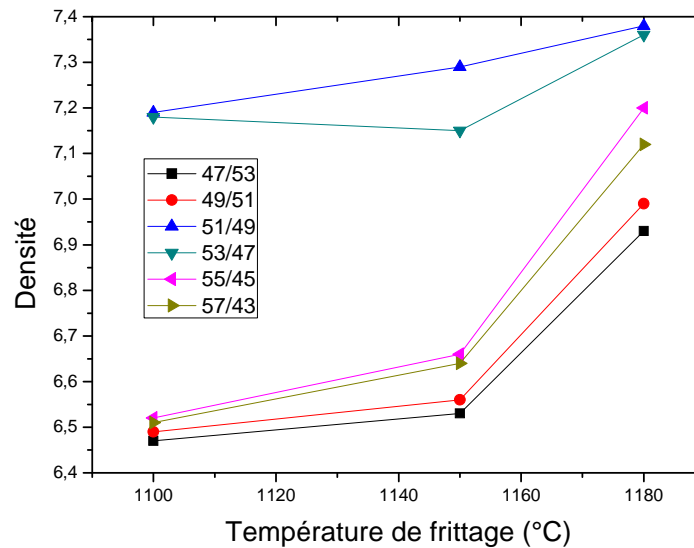


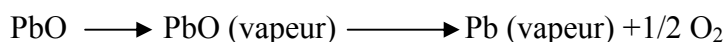
Figure III.1: Evolution de la densité en fonction de la température de frittage.

On observe la même allure pour l'ensemble des courbes : la densité est minimale pour une température de frittage $T_F = 1100$ °C, elle commence à croître jusqu'à atteindre une valeur maximale à une température de frittage $T_F = 1180$ °C, ce qui signifie que la température optimale de frittage est 1180 °C.

L'augmentation de la densité implique une diminution du nombre et de dimension des pores, donc le volume de la maille diminue et par conséquent la structure devient plus compacte.

La température de frittage optimale dépend de plusieurs facteurs tels que : l'addition des impuretés, la vitesse de frittage, le temps de maintien ainsi que la quantité de PbZrO_3 ajoutée pour minimiser la volatilisation de PbO .

La température optimale de frittage correspond à l'équilibre évaporation –recondensation de PbO , établi selon la réaction [29] :



◆ *Évolution de la densité en fonction du taux de Zirconium*

La figure III.2 représente l'évolution de la densité, des différents échantillons de PZT-PFN-PNN frittés à 1100, 1150, 1180 °C en fonction de la concentration de Zirconium.

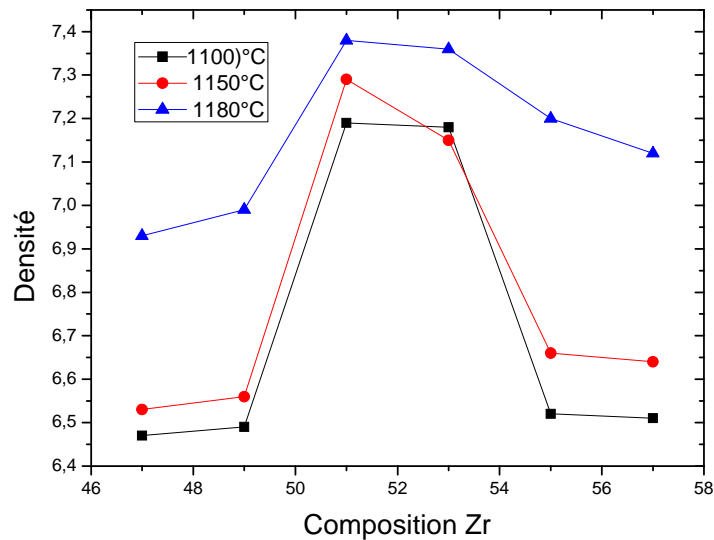


Figure III.2: Evolution de la densité en fonction de la concentration de Zr (%).

La figure III.2 montre que la densité augmente pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes températures de frittage avec l'augmentation de la concentration de Zr, et prend des valeurs maximales à 1180 °C, à cette température la densité atteint une valeur maximale de 7.38g/cm³ à Zr = 51%.

III.4.1.2. La porosité

◆ *Évolution de la porosité en fonction de la température de frittage*

Le suivi de la variation de la porosité en fonction de la température de frittage pour tous les échantillons est rapporté sur les courbes de la figure III.3.

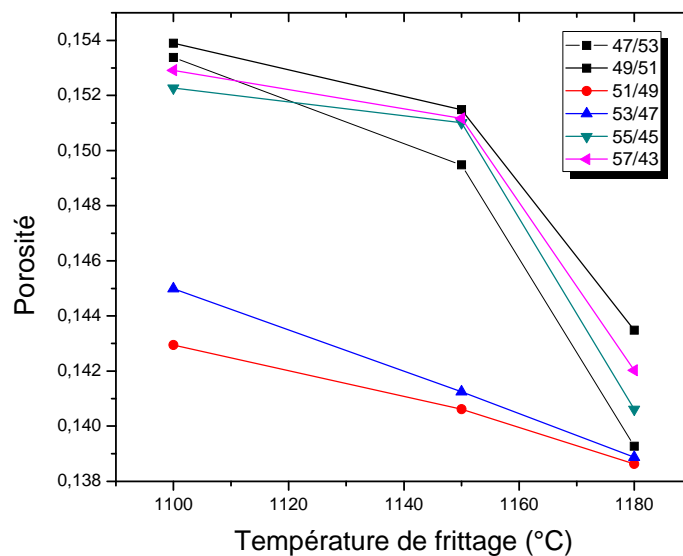


Figure III.3: Variation de la porosité en fonction de la température de frittage.

Nous constatons que l'allure de la courbe de la porosité est l'inverse de celle de la densité. Le même comportement observé pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes températures de frittage, la porosité diminue, lorsque la température de frittage augmente jusqu' à atteindre un minimum qui correspond à la densité maximale à 1180 °C, ce qui confirme que la température optimale de frittage est 1180 °C.

◆ Évolution de la porosité en fonction du taux de Zirconium

La figure III.4 présente la variation de la porosité en fonction de la concentration de Zirconium.

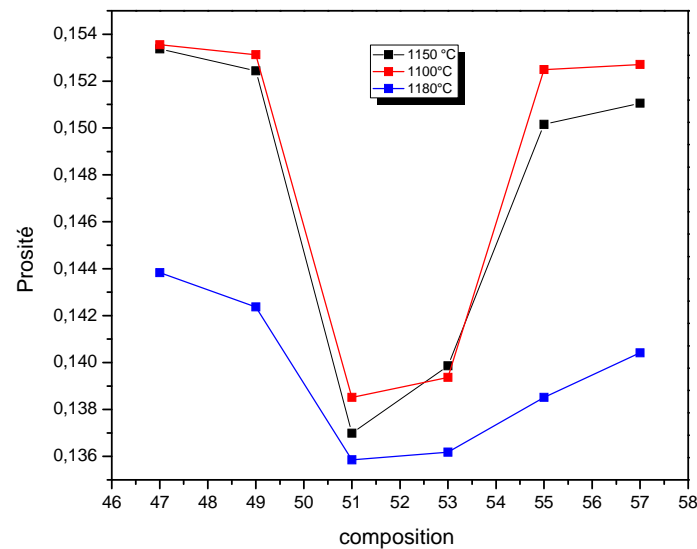


Figure III.4: Variation de la porosité en fonction de la composition.

Nous constatons que l'allure des courbes de la porosité est l'inverse de celles de la densité, elle diminue, lorsque la composition augmente (Zr = 51%) jusqu'à un minimum qui correspond à la densité maximale puis elle augmente. La porosité minimale correspond au produit de meilleure qualité.

III.4.1.3. Microstructure

a).La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces des matériaux. Elle est utilisée pour étudier la morphologie et la taille des grains après frittage. Elle permet aussi d'évaluer qualitativement la présence de la porosité et les phases secondaires [30,31].

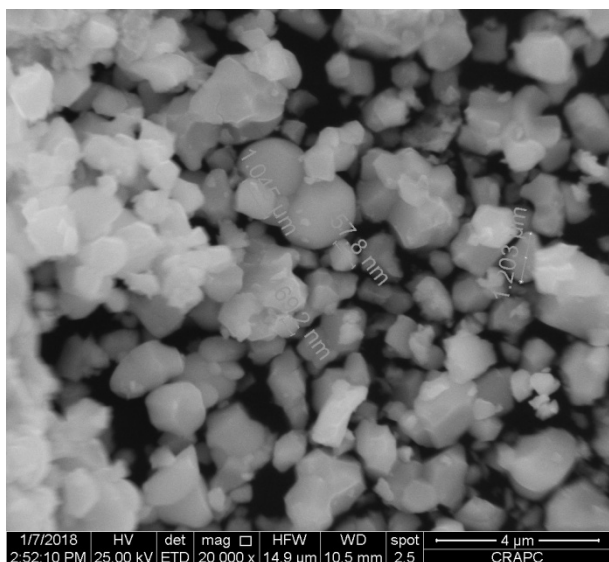
La Figure III.15 présente les micrographes du MEB des compositions 49/51 ,51/49,53/47 et 55/45 frittées à la température 1180°C.

A première vue, les échantillons semblent homogènes et il ne semble pas y avoir de grains de la phase pyrochlore qui sont identifiables par leur forme pyramidale [32, 33] . On observe que la taille moyenne des grains des quatre échantillons, calculer le logiciel Visiomètre, varie entre 1,203µm et 1,532 µm (Tableau III.7), et la distribution des grains est uniforme.

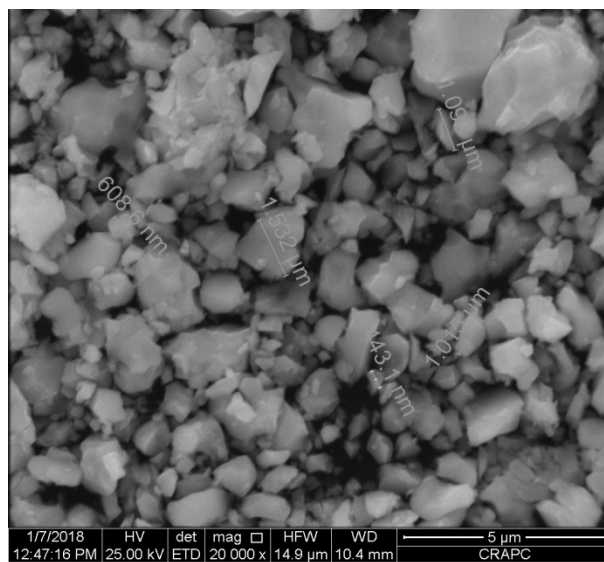
Tableau III. 2 : La taille moyenne des grains des céramique PZT-PFNN

Composition	49/51	51/49	53/47	55/45
Taille moyenne µ m	1,203	1,532	1,319	1,298

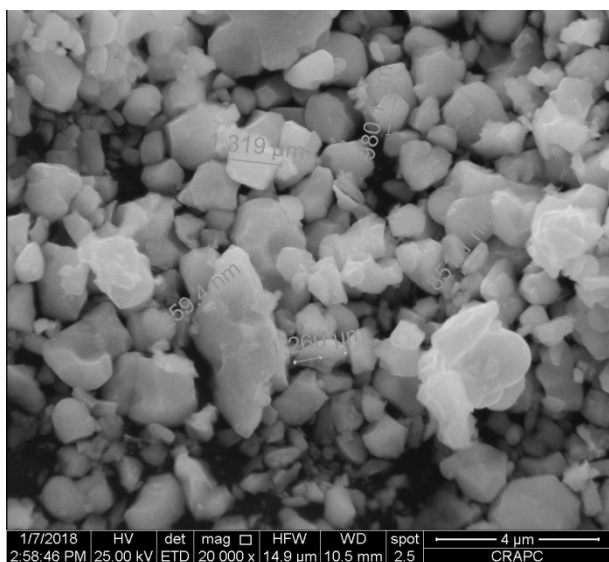
On remarque des grandes valeurs de la taille moyenne des grains pour les deux échantillons **51/49 et 53/47 à la même température de frittage (1180°C)**, Cela était dû à la coexistence des deux phases dans ces derniers. L'augmentation de la taille des grains peut avoir à l'origine de la diminution des lacunes d'oxygène dans le PZT [34].



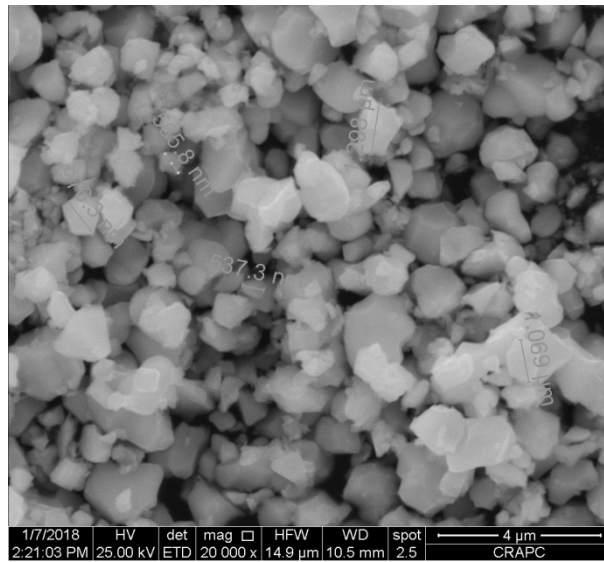
49



51



53



55

Figure III.5: Les micrographes des compositions (a) 49/51 (b) 51/49 (c) 53/47 (d) 55/45 à la température de frittage 1180°C.

III.4.2. Étude structurale des PZT-PFNN

III.4.2.1 Analyse par diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons-X est utilisée pour comparer deux spectres de diffraction, l'un est caractéristique de la phase tétragonale, l'autre représentant la phase rhomboédrique.

Au dessous de la température de Curie, la structure de la céramique piézoélectrique de type **PZT** se présente sous la forme de deux phases : l'une tétragonale (T) correspondant à la composition riche en titane, l'autre rhomboédrique (R) correspondant à la composition riche en zirconium. Dans la structure rhomboédrique (R), la raie (200) reste inchangée (**Fig.III.6-a**). Dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002) [**35**] (**Fig. III.6-b**). Un triplet de raies (figure III.6-c) autour de $2\theta = 43^\circ$ et 45° indique qu'il s'agit d'échantillons d'un mélange de phases quadratique et rhomboédrique (T+R) [**36,37**].

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

Les allures des raies de (T+R) peuvent être représentées de plusieurs façons selon les figures III.7 (a), (b) et (c) [**38**].

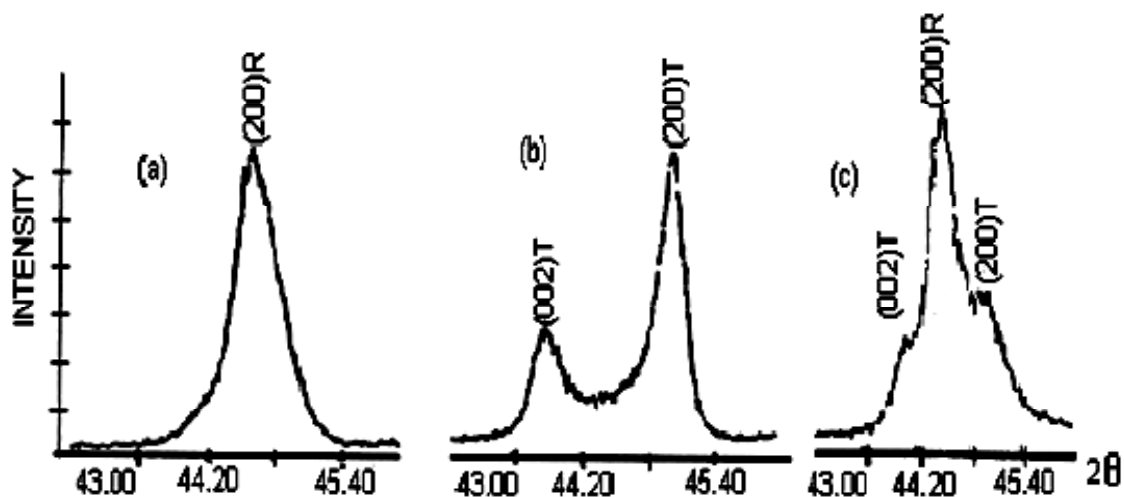


Figure III.6 : Spectres de diffraction typiques des phases : rhomboédrique(R), tétragonale (T) et la phase tétragonale_ rhomboédrique (T+R)

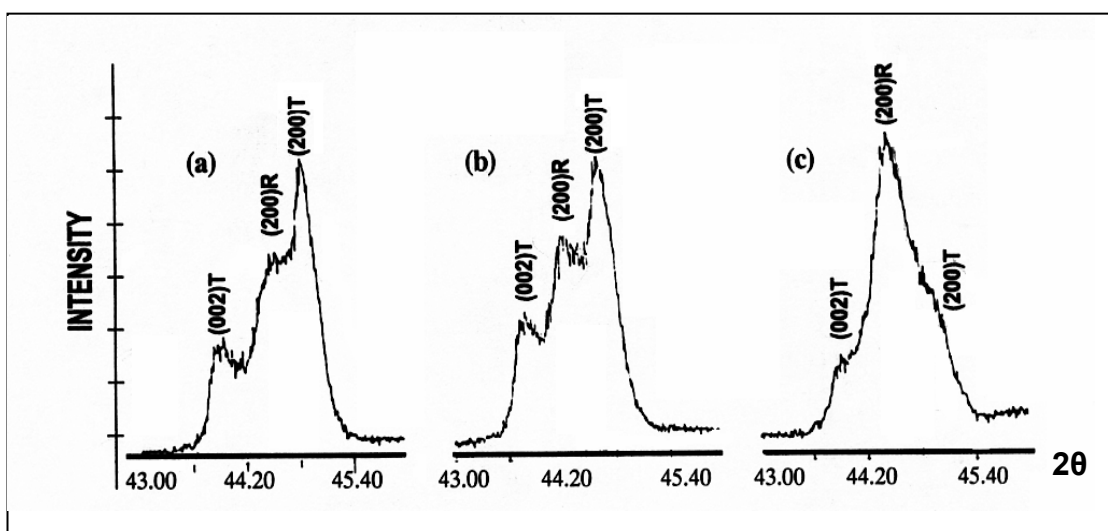


Figure III.7 : Différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R)

Pour mieux identifier les différentes phases on a refait les spectres dans la gamme $30^\circ < 2\theta < 60^\circ$ avec un pas de 0.02° et un temps de comptage de 5 secondes. Les résultats obtenus concernant notre série de composition frittée à 1180°C sont représentés par leurs spectres (figures: III.8,III.9) et par le tableau III.3.

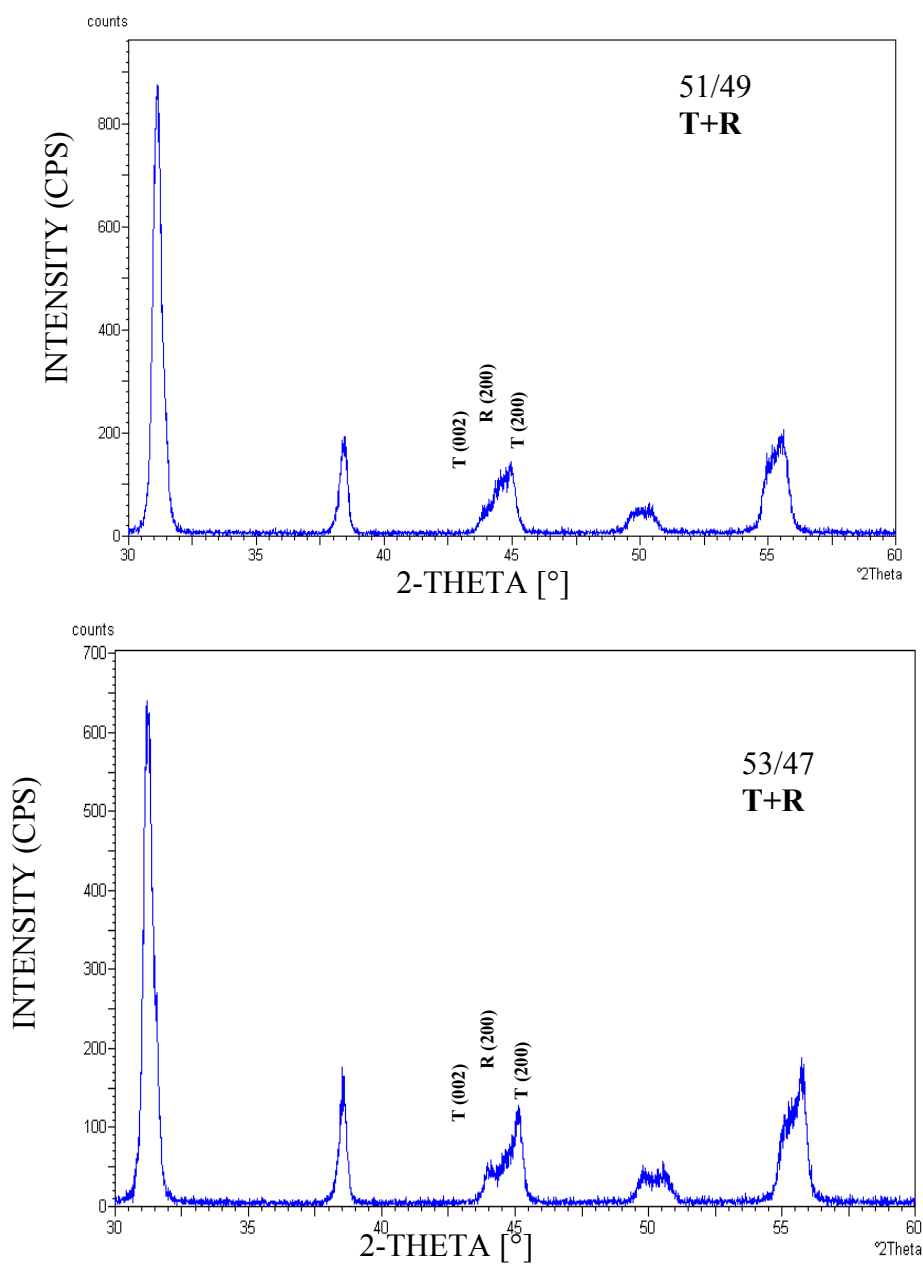


Figure III.8 : Allures du pic caractéristique de la phase T+R à 1180°C

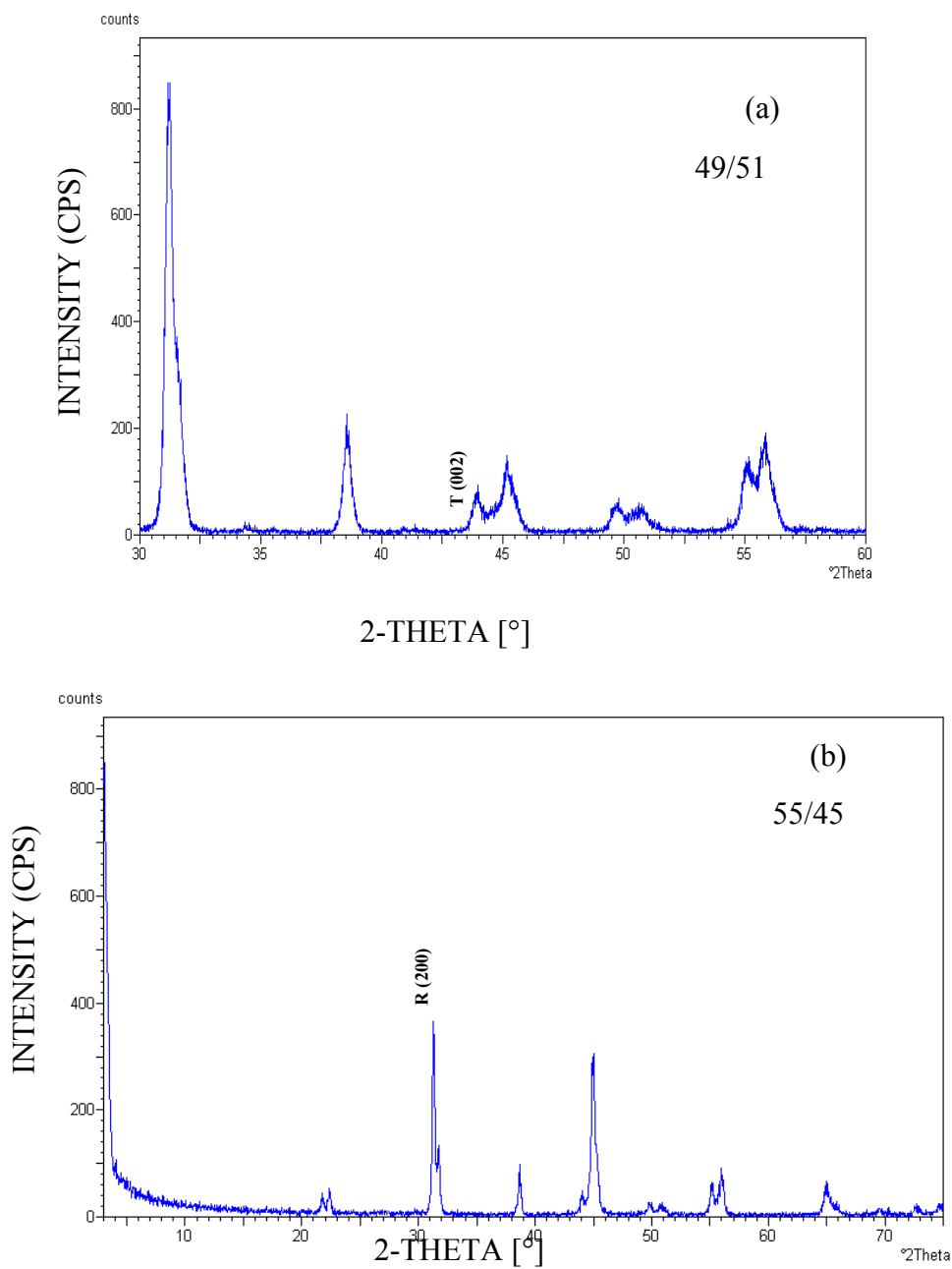


Figure III.9 : Allures du pic caractéristique de la phase T (a) et R (b) à 1180°C

Tableau III.3 : Nature des phases.

Concentration en Zr%	49	51	53	55
Nature des phases	T	T+R	T+R	R

A partir de ces résultats, on constate qu'il y a une région où les deux phases T et R coexistent. Cette région est détectée pour les compositions : $Zr = 51\%$ et $Zr = 53\%$.

Nous comparons notre spectre de diffraction pour l'échantillon 51/49 (**Fig.III.8**) et le spectre théorique de la **Figure III.6-c**, on observe clairement l'existence du pic caractéristique de la phase T+R pour notre échantillon.

Par contre les **Figures III.9-a** et **b** montrent, avec comparaison avec les **Figures III.6-b** et **a**, respectivement une phase tétragonale et une phase rhomboédrique, par exemple, pour les échantillons 49/51 et 55/45.

III.4.2.2. Évolution des paramètres de maille en fonction de la composition

La coexistence des deux phases (T+R) est due à la variation de la composition de rapport Zr/Ti. Ceci peut être expliqué par les variations structurales produites dans le matériau. L'évolution des paramètres de maille du système quaternaire PZT-PFNN en fonction de la composition est illustrée sur la figure III.10.

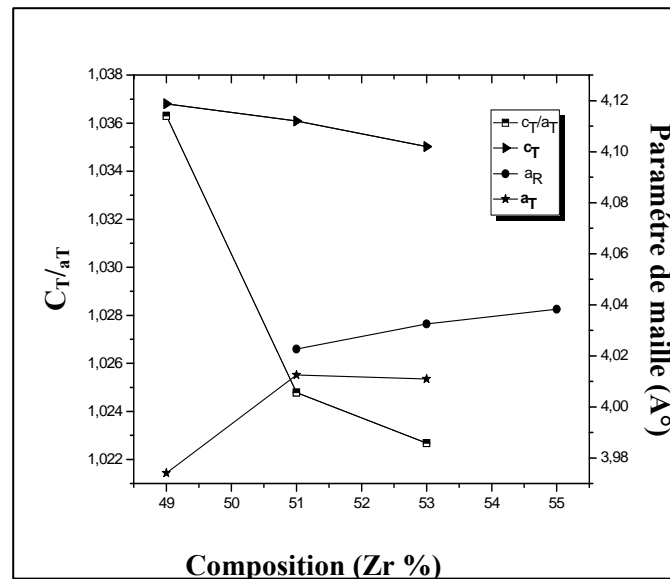


Figure III.10 : évolution des paramètres de maille et du rapport de distortion en fonction de la composition Zr %

On remarque que le paramètre a_T croît et c_T décroît avec l'augmentation de la concentration de Zr. Une stabilité dans les paramètres de structure est observée pour des compositions près de FMP ($Zr=50\%$). Plus la concentration de Zr augmente, le paramètre a_R augmente. La variation de ces paramètres est liée à la distortion de la structure tétragonale, défini par le rapport c_T/a_T , qui diminue lorsque la concentration de Zr croît.

L'influence de la substitution de Zr/ Ti sur les paramètres de la structure peut être expliqué par la différence entre les rayons ioniques du Zr et Ti (0.68 et 0.79 Å respectivement) [39]. Ceci ne peut pas fournir une totale homogénéité dans les solutions solides contenant les deux phases tétragonale et rhomboédrique.

III.5 Conclusion

Cette partie de notre étude a permis de synthétiser des poudres à base de PZT substitué au Ni, Fe et Nb par voie solide, d'identifier leur morphologie, également d'identifier les compositions de densité maximale à la température de frittage optimale qui sont de bonne qualité électrique et à localiser les compositions correspondantes à la frontière morphotropique de phase (FMP) tétragonale-rhomboédrique par la méthode : DRX (diffraction des Rayons X).

D'après les résultats d'identification de phases des compositions près de la FMP, il est évident que la frontière morphotropique de phase où coexistent les deux phases tétragonale et rhomboédrique se trouve approximativement à $x = 49 - 55 \%$.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **B. V. Hiremath, A. I. Kingon, J. V. Biggers**, *J. Am. Ceram. Soc.* 66, p 790-793, (1983).
- [2] **S. S. Chandratrey A, R. M. Fultrath and and J. A. Pask**, *J. Am. Ceram. Soc.* 64, p 422-425, (1981).
- [3] **B. Jaff, W. R. Cook, H. Jaff**, *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press. London, U. K and N. Y, (1971).
- [4] **H. R. Rukmini, R. N. P. Choudhary, D. L. Habhakara**. *Sintering temperature dependent ferroelectric phase transition of $\text{Pb}_{0.91}(\text{La}_{1-z/3} \text{Li}_z)_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9775}\text{O}_3$* . *Journal of physicsd chemistry of solids* 61 (2000) 1735- 1743.
- [5] **N. Uchida And T. Ikeda**, *J. Appl. Phys, Japan* 4, p 867, (1965).
- [6] **A. I. Kingon, P. J. Terblanche AND J. B. Clark**, *Ceramics international* 8, p 108, (1982).
- [7] **P. Ari- Gurand L. Benguigui**, *Sol. Stat. Common*, 15, p 1077-1079, (1974).
- [8] **Y. Xu**. *Ferroelectric materials and their applications*. Amsterdam: NorthHolland,(1991).
- [9] **Singh a. P. et al**, *Low-temperature Synthesis of Chemically Homogeneous Lead Zirconate Titanate (PZT) Powders by a Semi-Wet Method*, *Journal Of Materials Science*, 28, (1993)5050-5055.
- [10] **N. Abdessalem**, *La frontière morphotropique de phase (FMP) dans le système ternaire : $x\text{PbZrO}_3$ - $y\text{PbTiO}_3$ - $z\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5}\text{Zn}_{1/5}\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$* , *Mémoire de magister*, Université de Biskra(2001).
- [11] **S. Zahi, et al**, *Dielectric and piezoelectric properties of PbZrO_3 - PbTiO_3 - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ ferroelectric ceramic system*, *Ceram. International* 29 p35-39 (2003).

- [12] **K. Mattai**, *Synthèse et caractérisation des propriétés piézoélectriques des céramiques dans le système ternaire : $x\text{PbZrO}_3$ - $y\text{PbTiO}_3$ - $z\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$* . Mémoire de magister, Université de Biskra (2000).
- [13] **A. Bouterfaia**, *Ceram , Inter*, 27(2001)91.
- [14] **M.H. Lee, K.H. Kim, C.K. Yang**, *IEEE Ultrasonic Symposium*, 1986, pp. 422–428.
- [15] **C.H. aWng** *Department of Electronic Engineering, Nan-Jeon Institute of Technology, Tainan 737, Taiwan 2003*
- [16] **X.L. Chao, Z.P. Yang, G. Li, Y.Q. Cheng**, *Sensors Actuators A* 114 (2008) 117.
- [17] **Juhyun Yoo & Sangho Lee**, *Piezoelectric properties of MnO₂ doped low temperature sintering $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})\text{O}_3$ ceramics* (2008).
- [18] **Gao Feng*, Cheng Li-hong, Hong Rong-zi, Liu Jiaji, Wang Chun-juan, Tian Changsheng** *Crystal structure and piezoelectric properties of $x\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -(0.2 - x) $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -0.8 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ceramics* College of Material Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, PR China 2008.
- [19] **S.T. Chung, K. Nagata, H. Igarashi**, *Ferroelectrics* 94 (1989) 243–247.
- [20] **Shasha Zhao, Hao Wu, Qingchi Sun** *Study on PSN–PZN–PZT quaternary piezoelectric ceramics near the morphotropic phase boundary* Institute of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China 2005
- [21] **Haiyan Chen-, Chunhua Fan** *Phase structure and electrical properties of PSN–PMN–PZ–PT quaternary piezoelectric ceramics near the morphotropic phase boundary* Institute of Marine Materials Science and Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China
- [22] **Haiyan Chen-, Chunhua Fan** *Fabrication and properties of PYN–PMN–PZT*

quaternary piezoelectric ceramics for high-power, high-temperature applications Institute of Marine Materials Science and Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai, 201306, China

[23] **Pratibha Singha, Sangeeta Singh, J.K. Juneja , Chandra Prakash** *Effect of Samarium substitution on dielectric properties of (Pb)(Zr, Ti, Fe, Nb)O₃ type ceramic system*, 2009

[24] **Z.P. Yang, R. Zhang, L.L. Yang Y.F. Chang,** *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 2156.

[25] **H.Y.Chen,X.B.Guo,Z.Y.Meng,** *Mater.Chem.Phys.*75(2002)136.

[26] **S.H. Park, S. Ural, C.W. Ahn, S. Nahm, K. Uchino,** *Jpn. J. Appl. Phys.* 45 (2006) 2667.

[27] **F. Gao, L.H. Cheng, R.Z. Hong, J.J. Liu, C.J. Wang, C.S. Tian,** *Ceram. Inter.* 35 (2009) 1719.

[28] **J. Kelly, M. Leonard, C. Tantigate and A. Safari,** *Effect of composition on the electromechanical properties of (1-x)Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃ ceramics », *J.Am. Ceram. Soc, Vol 80, No 4, p 957 - 964, (1997).**

[29] **R. B. Atkin and R. M. Fulrateh,** « *Point defects and sintering of Lead Zirconate-Titanate, J. Am. Ceram. Soc, Vol 54 No5, p 265 - 270, (1971).*

[30] **A. Garg and D. C. Agarwal,** *Effect of rare earth (Er, Gd, Eu, Nd and La) and bismuth additives on the mechanical and piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics,* *Materials Science and Engineering: B, Vol. 86, No. 2, 2001, pp. 134- 143*

[31] **S. R. Shanningrahi, F. E. H. Tay, K. Yao, and 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,* *Journal of the European Ceramic Society, Vol.24, 2004, pp. 163-170*

- [32] **M. Ghasemifard, S. M. Hosseini, M. M. Bagheri-Mohagheghi, N. Shahtahmasbi**, Structure comparison of PMN-PT and PMN-PZT nanocrystal prepared by gel-combustion method at optimized temperatures, *Physica E*41(2009)1701-1706
- [33] **Z. Kighelman**, *films minces relaxeur-ferroélectriques à base de Pb (Mg^{1/3} Nb^{2/3}) : élaboration, propriétés diélectriques et électromécaniques*, Thèse de doctorat Ecole polytechniques de Lausanne, (2001), 156.
- [34] **O. Ohtaka, R. Von Dermuhl and J. RAVEZ**, *Low-temperature sintering of Pb(Zr,Ti)O₃ ceramics with the Aid of oxyfluoride Additive: X-Ray diffraction and dielectric studies*, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol 78, No3, p 805-808, (1995).
- [35] **J. E. Garcia, R. Perez, A. Albareda and J. A. Eiras**, « *Non-Linear Dielectric and Piezoelectric Response in Undoped and Nb⁵⁺ or Fe³⁺ Doped PZT Ceramic* » System, *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol 27, No13-15, p 4029-4032, (2007).
- [36] **H. Chen, J. Long and Z. Meng**, *Effect of Zr/Ti ratio on the properties of PMMN-PZT ceramics near the morphotropic phase boundary*, *Materials Science and Engineering*, (2003), 1-3.
- [37] **Khorsand Z, Majid W**, *Effet of solvent on structure and optical properties of PZT nanoparticles prepared by sol-gel method in infrared region*, *Ceram Int*, 2011, 37 pp753-8.
- [38] **K. Raju, P. Reddy**, *Synthesis and characterization of microwave processed PZT material.*, *curr Appl Phys* 2010, 10, 31-5.
- [39] **Chih-Yen Chen, Yi Hu, Hur-Lon Lin, Wan-Yi Wei**, *Influence of the sintering temperature on phase development in PMnN-PZT ceramics*, *Ceramics International*, 33, pp.263-268, (2007).

CHAPITRE IV

**Caractérisation électriques de la
solution solide : $0.05 \text{ Pb}[\text{Fe}_{1/2} \text{ Nb}_{1/2}] \text{O}_3 - 0.05 \text{ Pb}[\text{Ni}_{1/3} \text{ Nb}_{2/3}] \text{O}_3 - 0.90$
 $\text{Pb}[\text{Zr}_x \text{ Ti}_{(1-x)}] \text{O}_3$**

Chapitre IV

Caractérisation électriques de la solution solide : $0.05 \text{ Pb}[\text{Fe}_{1/2} \text{ Nb}_{1/2}] \text{ O}_3 - 0.05 \text{ Pb}[\text{Ni}_{1/3} \text{ Nb}_{2/3}] \text{ O}_3 - 0.90 \text{ Pb}[\text{Zr}_x \text{ Ti}_{(1-x)}] \text{ O}_3$

IV.1. Introduction

L'étude et l'utilisation des céramiques de type PZT sont devenues d'un intérêt majeur parce qu'elles possèdent des propriétés diélectriques importantes. Ces propriétés sont généralement améliorées par l'ajoute d'un ou plusieurs cations qui vont se substituer au Pb^{2+} en site A et/ou couple ($\text{Zr}^{4+}/\text{Ti}^{4+}$) en site B de la structure pérovskite [1].

Les propriétés physiques remarquables du système ferroélectrique $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ont été prononcées pour des compositions près de la frontière morphotropique de phase (FMP). En particulier son caractère piézoélectrique élevé a rendu le PZT un des matériaux le plus largement répandu pour des applications électromécaniques [2-4]. Ces propriétés présentent des dépendances très forte avec le champ électrique [5-7].

Le composé PZT du système quaternaire $0.05 \text{ Pb}[\text{Fe}_{1/2} \text{ Nb}_{1/2}] \text{ O}_3 - 0.05 \text{ Pb}[\text{Ni}_{1/3} \text{ Nb}_{2/3}] \text{ O}_3 - 0.90 \text{ Pb}[\text{Zr}_x \text{ Ti}_{(1-x)}] \text{ O}_3$ a été étudiés structurellement dans le chapitre précédent. Il nous a semblé de compléter cette étude par des mesures des propriétés diélectriques et piézoélectriques sous l'influence de certains paramètres comme le taux de composition, la température de frittage, la température et la fréquence.

IV.2- Synthèse

Les échantillons correspondants à la formule $0.05 \text{ Pb}[\text{Fe}_{1/2} \text{ Nb}_{1/2}] \text{ O}_3 - 0.05 \text{ Pb}[\text{Ni}_{1/3} \text{ Nb}_{2/3}] \text{ O}_3 - 0.90 \text{ Pb}[\text{Zr}_x, \text{Ti}_{(1-x)}] \text{ O}_3$ ont toujours été synthétisés par réaction chimique à l'état solide suivant le même protocole et les conditions de synthèse décrit au chapitre II.

IV.3. Résultats et discussion

IV.3.1. Étude des propriétés diélectriques

Lorsqu'on prend uniquement en considération les propriétés diélectriques on choisit de préférence un matériau non polaire, car cela permet d'obtenir une haute résistivité, une forte constante diélectrique et une faible perte diélectrique. C'est pour cela que nous avons réalisé ces mesures sur nos échantillons avant leur polarisation. Ces mesures ont été faites par l'intermédiaire d'un LCR mètre combiné à un four programmable (25°C à 1200°C) avec une vitesse de chauffage de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ et à une fréquence de 1kHz.

IV .3.1.1. La constante diélectrique (ϵ_r)

❖ Étude de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage

L'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage pour l'ensemble des échantillons est représentée par la figure IV.1. On constate que la permittivité diélectrique augmente avec l'augmentation de la température de frittage, et atteint des valeurs maximales à 1180°C .

L'échantillon 51 présente une meilleure valeur de la constante diélectrique (870,5) comparable avec des autres valeurs des compositions frittées à 1180°C .

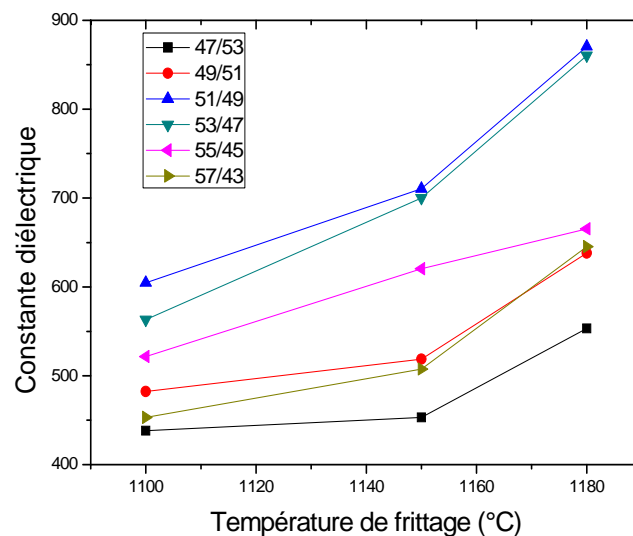


Figure IV.1: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage.

❖ Étude de la constante diélectrique en fonction de la température

La caractérisation d'une céramique n'a de sens que si elle est faite en fonction de la température dans tout l'intervalle de son utilisation. C'est pour cela que nous avons voulu étudier dans cette partie.

L'évolution de la constante diélectrique mesurée à 1 kHz en fonction de la température est illustré dans la **Figure IV.2**. Il apparaît en effet que la valeur de la constante diélectrique dépend beaucoup de la température. Les courbes ci-dessous montrent que les différents échantillons gardent pratiquement la même allure quelque soit la fréquence.

En fait, ϵ_r croît avec la température dans le domaine de la ferroélectricité, elle passe par un maximum qui correspond à la température de Curie ; puis décroît dans la zone où la céramique n'est plus ferroélectrique. On peut aussi voir que l'échantillon 51/49 a toujours une valeur maximale de la constante diélectrique (13100).

La transition de phase ferroélectrique-paraélectrique est de type displacif [8]. En dessous de la température de transition (T_C), la distorsion de la structure pérovskite sous l'influence de la température est accompagnée d'un déplacement relatif des ions. Ceci engendre la majeure partie de la polarisation spontanée à l'échelle de la maille. Ainsi, les ions Ti^{4+} , Zr^{4+} et Pb^{2+} n'occupent plus respectivement le centre et les sommets de la maille, ils sont décalés dans l'une des directions principales du réseau cristallin (phase de basse symétrie). Ceci donne lieu à une polarisation spontanée de plus en plus importante jusqu'à atteindre une valeur maximale à T_C .

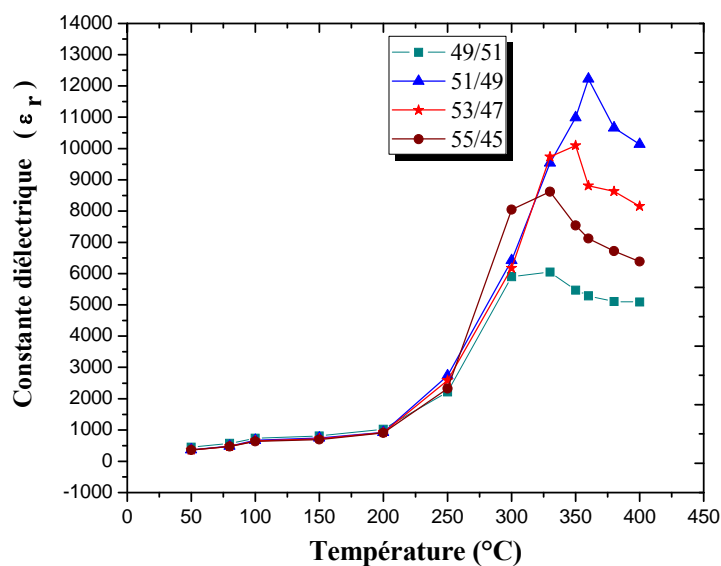


Figure IV.2: Variation de la constante diélectrique en fonction de la température

A partir de l'étude de la constante diélectrique en fonction de la température nous avons déduit que la température de Curie correspond à la valeur maximale du pic de ces courbes.

La **Figure IV.3** donne la variation de la température de Curie en fonction du taux de Zirconium. Elle varie aléatoirement avec le pourcentage en Zr.

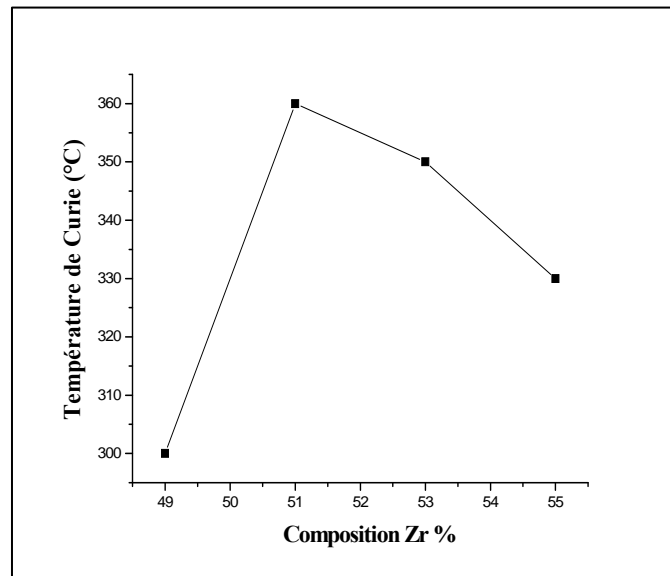


Figure IV.3 : Variation de la température de Curie en fonction de la composition en Zr%

❖ Étude de la constante diélectrique en fonction de la concentration de Zirconium

Le rapport Zr/Ti joue un rôle important sur les propriétés diélectriques des céramiques de type **PZT**, car au voisinage de la frontière morphotropique de phase la constante diélectrique devient de plus en plus élevée [9]. La **Figure IV.4** montre la variation de la constante diélectrique en fonction de la composition en Zr. La constante diélectrique du céramique étudiée augmente progressivement avec l'augmentation de concentration en Zr atteignant un maximum (870,5) au point morphotropique ($\text{Zr}^0 = 51$), puis elle diminue. La valeur élevée de ϵ_r au point morphotropique est en accord avec les résultats de Jaffé et al [10].

Ce maximum d'activité diélectrique peut être expliqué par la présence de plusieurs directions de polarisation spontanée relative à l'existence des deux structures rhomboédrique et tétragonale [11-13].

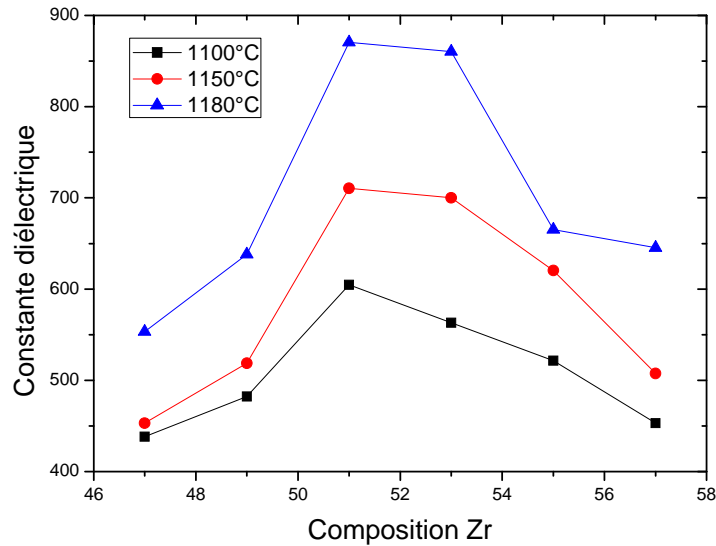


Figure IV.4: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la composition.

❖ Étude de la constante diélectrique en fonction de la fréquence

Les courbes de figure IV.5 illustrent la variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour l'ensemble des échantillons. Sur les courbes $\epsilon_r = f(\text{fréquence})$, on constate que les différents échantillons gardent les mêmes allures, c'est-à-dire que la constante diélectrique montre une diminution quand la fréquence augmente pour l'ensemble des échantillons, ceci correspond à un aspect normal pour les ferroélectriques en générale [14- 16].

Certains auteurs [17,18] expliquent que la valeur maximale de la constante diélectrique à température ambiante et à des valeurs faibles de fréquence est due à l'existence des différents types de polarisations.

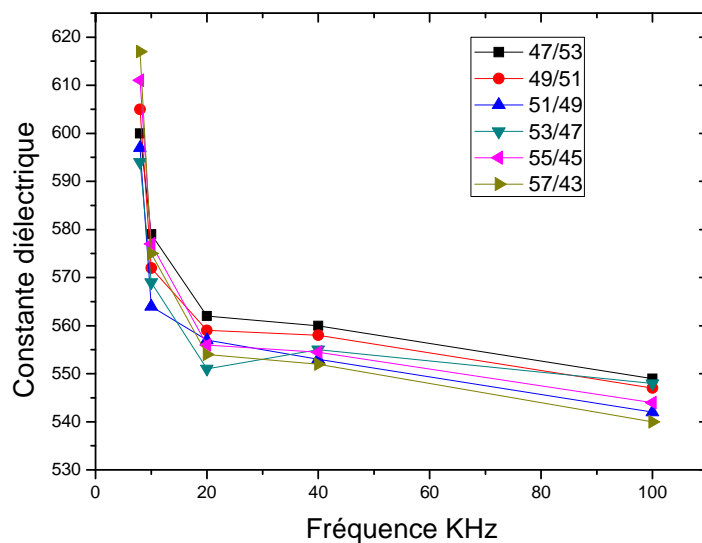


Figure IV.5 : Variation de la constante diélectrique en fonction de fréquence

IV.3.1.2. Facteur de dissipation (pertes diélectriques) ($\text{tg } \delta$)

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

❖ *L'étude du facteur de dissipation en fonction de la température*

La **Figure IV.6** présente l'évolution du facteur de dissipation (**$\text{tg } \delta$**) en fonction de la température pour tous les échantillons **PZT-PFNN**, lorsque la fréquence est maintenue constante (1kHz). Comme pour la constante diélectrique, la **$\text{tg } \delta$** augmente également au départ pour atteindre un maximum puis diminue. Ceci est observable quelque soit la Composition.

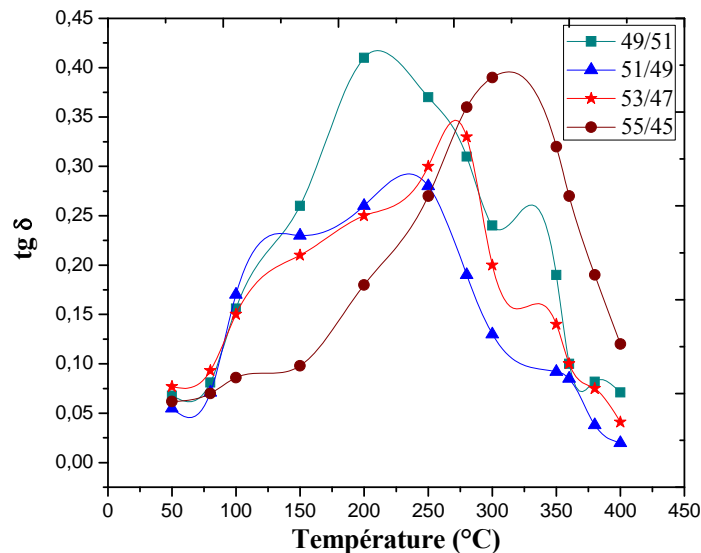


Figure IV.6: Variation du facteur de dissipation en fonction de la température

La valeur maximale du facteur de dissipation pour l'échantillon (51/49), par exemple, est d'environ 0,265 à $T = 250^\circ\text{C}$. Au fur et à mesure que la température augmente, le facteur de dissipation diminue jusqu'à atteindre des valeurs très basses : 0,02 à $T = 365^\circ\text{C}$.

Cette diminution causée par l'augmentation de la température entraîne une détérioration des propriétés du matériau qui sont liées au mouvement des murs de domaines [19-20].

❖ *L'étude du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage*

La figure IV.7 représente la variation de l'angle des pertes en fonction de la température de frittage (1100, 1150, 1180°C).

On constate que le facteur de dissipation décroît avec l'augmentation de la température de frittage jusqu'à atteindre des valeurs minimales à la température 1180°C pour l'ensemble des échantillons.

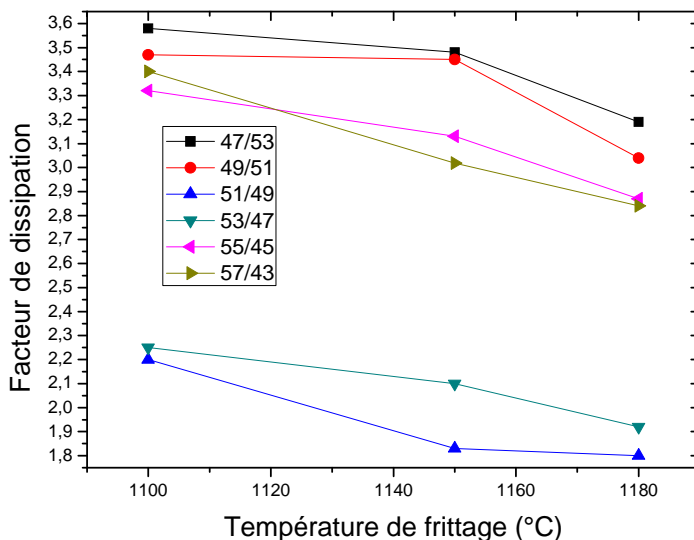


Figure IV.7: Variation du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage.

A cette température, l'angle des pertes est presque négligeable pour l'échantillon 51 (de l'ordre 1.8 %) comparable avec les autres valeurs de différents échantillons.

❖ *Étude du facteur de dissipation en fonction du taux de Zirconium*

L'effet de la variation de la composition sur le facteur de dissipation est représenté par la **Figure IV.8**.

Pour la courbe de $\text{tg } \delta$ (Zr%) on note une diminution des pertes diélectriques au fur et à mesure que le taux de Zr augmente. Les pertes peuvent atteindre une valeur minimale, au voisinage de la frontière morphotropique de phase (la composition Zr = 51%), puis une croissance de celle-ci.

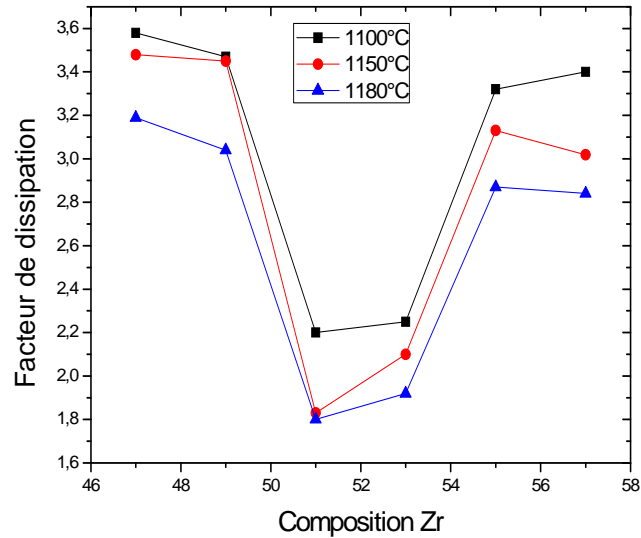


Figure IV.8: *Variation du facteur de dissipation en fonction de la composition Zr (%).*

❖ *Étude du facteur de dissipation en fonction de la fréquence*

La variation du facteur de dissipation en fonction de la fréquence pour l'ensemble des échantillons est illustrée sur la figure IV 9.

Sur cette figure, on peut observer très clairement que les valeurs du facteur de dissipation diminuent au fur et à mesure que la fréquence augmente. Elles sont très importantes aux basses fréquences qu'aux hautes fréquences, Ceci caractérise un comportement normal pour les ferroélectriques en général [21,22].

A des fréquences suffisamment faibles, tous les moments se réorientent dans la direction du champ et tous les mécanismes de la polarisation sont concernés. La polarisation est alors maximale implique un déphasage qui se produit entre le basculement du champ et la réorientation des moments dipolaires ; ce phénomène est à l'origine de la dissipation d'une partie de l'énergie du champ dans le matériau (encore appelées pertes diélectriques) autour d'une fréquence F_R dite de relaxation [23, 24].

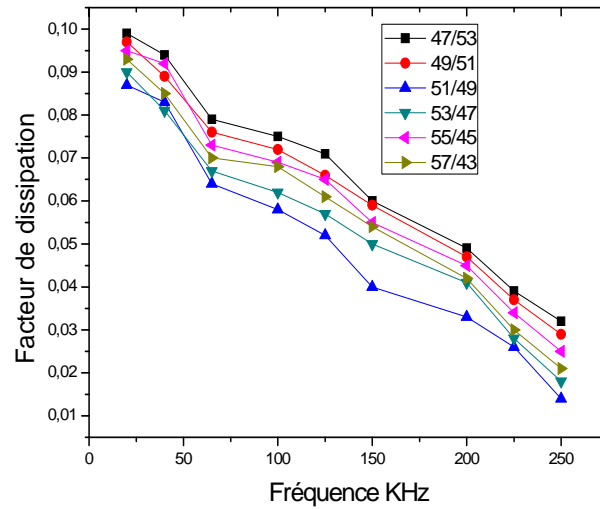


Figure IV.9 : Variation du facteur de dissipation en fonction de fréquence

IV.3.1.3. La résistivité (ρ) et la conductibilité électrique (γ)

➤ *Étude de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température*

La mesure de la résistivité électrique ρ de nos échantillons frittée à 1180°C a permis de mieux caractériser leurs qualités électriques.

Les courbes de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température relatives aux compositions incluses dans la zone morphotropique et à la température de frittage optimale 1180°C sont représentées sur la figure IV.10.

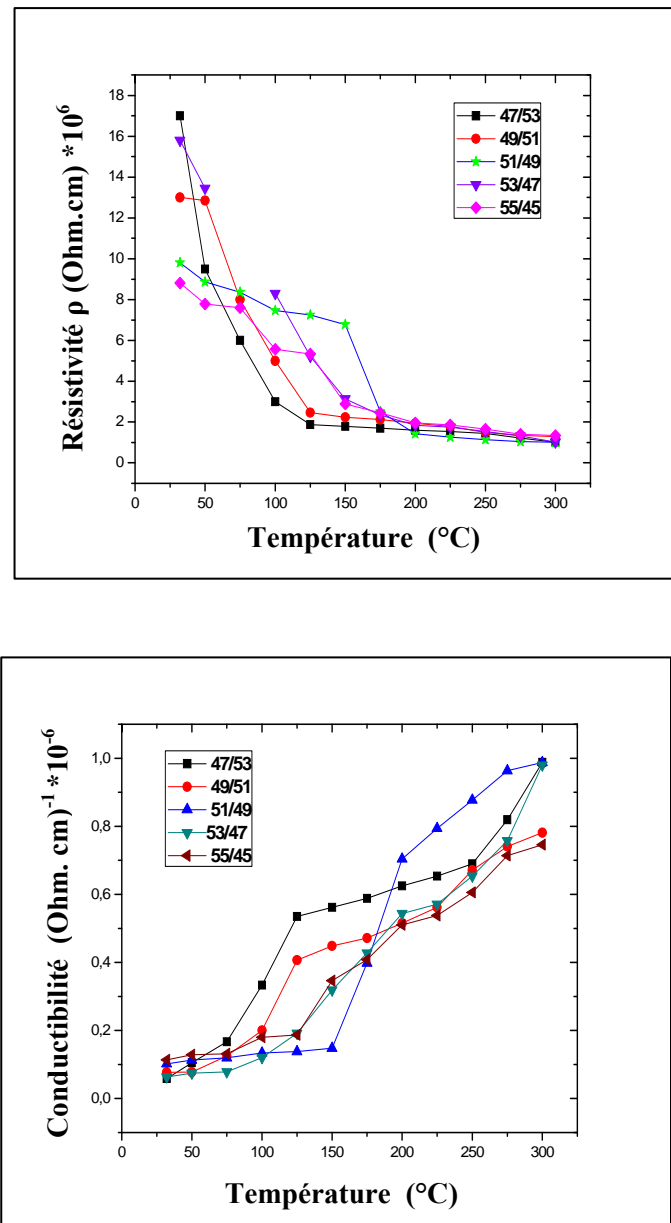


Figure IV.10: Evolution de la résistivité (a) et de la conductivité (b) en fonction de la température pour tous les échantillons à la température de frittage 1180 °C.

La résistivité des **PZT-PFN-PNN** décroît avec la croissance de la température. Ceci est dû qu'à haute température l'énergie thermique peut être suffisante pour rompre quelques liaisons ioniques ou covalentes et entraîne une certaine mobilité des ions. Par exemple, la résistivité décroît de plus en plus pour l'échantillon 51/49 (à 50°C, $\rho = 9,9 \times 10^6 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$, à 200°C, $\rho = 1,1 \times 10^3 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$). La présence des dopants (NiO , Fe_2O_3 , Nb_2O_5) a des effets sur la diminution de la résistivité du matériau et par conséquent augmente sa conductivité. Ceci est dû à la non stœchiométrie du matériau après le dopage 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 décroît la résistivité du matériau.

En revanche, La conductibilité électrique varie en sens inverse de la résistivité, elle croit au fur et à mesure que la température augmente (exemple échantillon 51/49: à 50°C, $\gamma = 0,107 * 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, à 350°C, $\gamma = 235 * 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

➤ *Etude de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température de frittage*

La figure IV.11 donne l'effet de la température de frittage sur la variation de la résistivité (a) et de la conductibilité (b) pour l'ensemble des échantillons. Ces courbes montrent une augmentation de la résistivité en fonction de la température de frittage de 1100°C à 1150°C, puis elle diminue à 1180 °C. Sauf l'échantillon (47/53et 49 /51) montre un caractère réversible du phénomène.

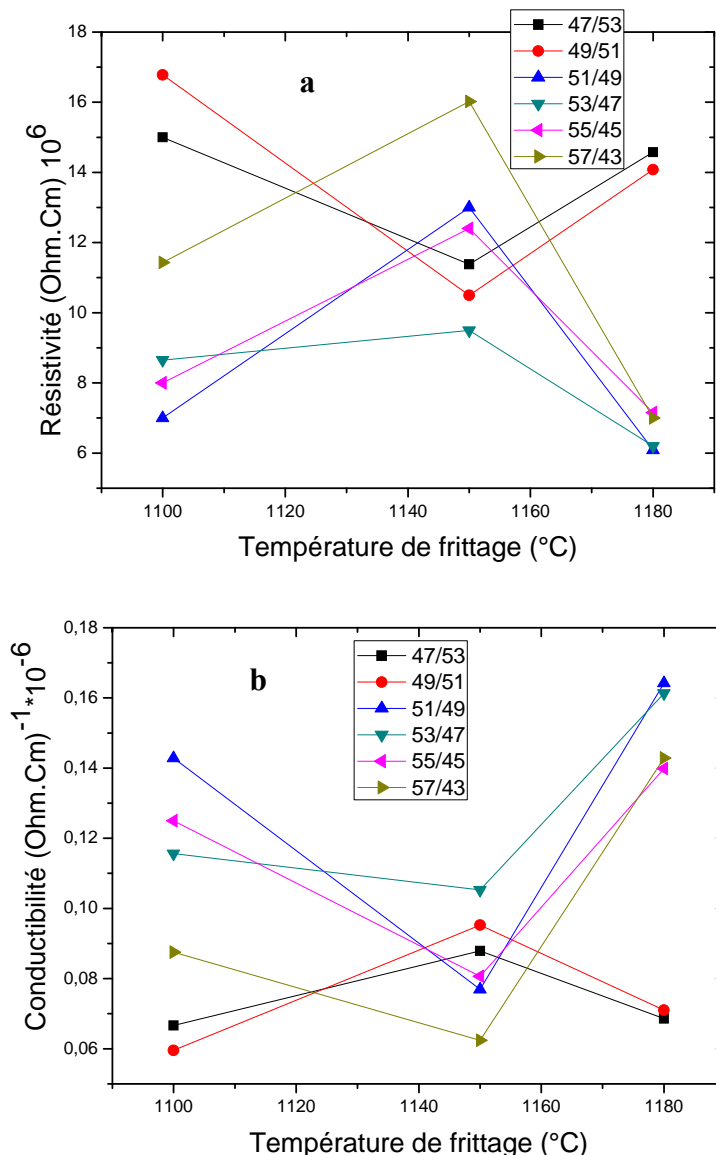


Figure IV.11 : Variation de la résistivité : (a) et de la conductibilité (b) en fonction de la température de frittage

➤ **Étude de la résistivité et de la conductibilité en fonction du taux de Zirconium**

Les courbes de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la concentration de l'oxyde de Zirconium **Figure IV.12** montrent une variation aléatoire avec la composition en Zr. La valeur minimale de la résistivité est de $6,09 \cdot 10^6 \text{ Ohm.cm}$ pour $\text{Zr} = 51\%$.

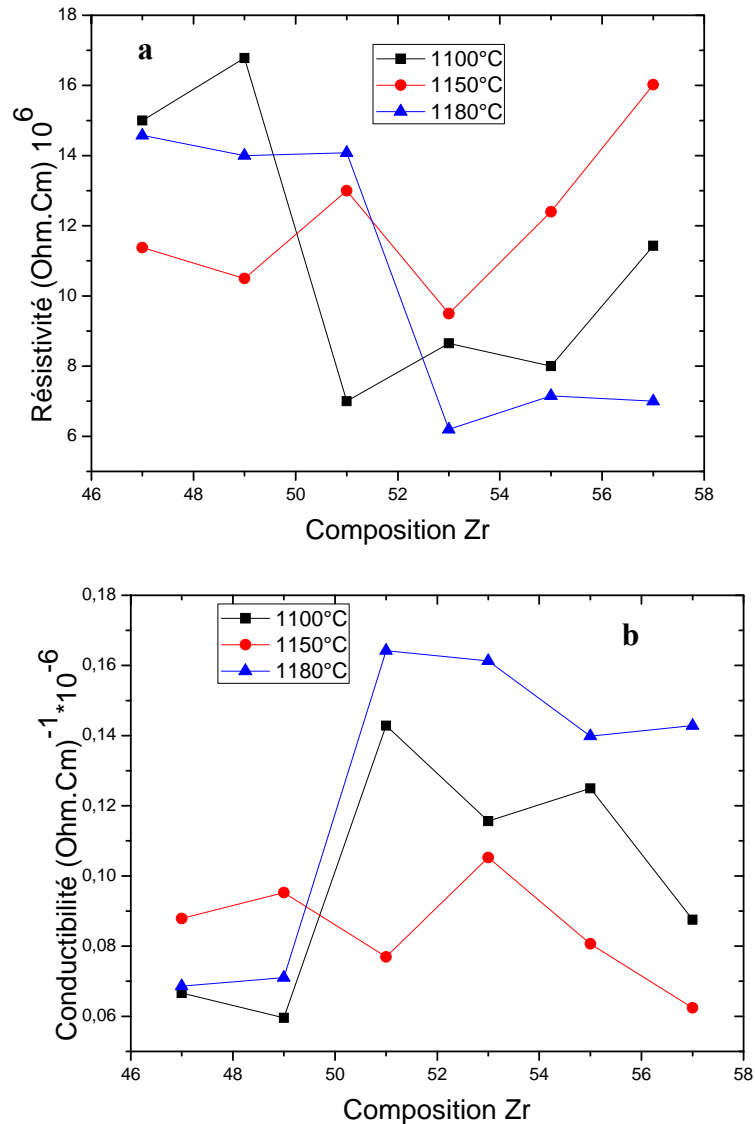


Figure IV.12 : Variation de la résistivité (a) et de la conductibilité (b) en fonction de la composition en Zr (%).

IV.3.1.4. La rigidité électrique

Tout matériau diélectrique soumis à un champ électrique perd, d'une manière définitive, ses propriétés d'isolation, si le champ dépasse une valeur critique. A cette valeur correspond une tension de claquage, appelée rigidité diélectrique [25,26].

Cette dernière permet de déterminer l'épaisseur minimale de l'isolant à utiliser sous une tension donnée pour éviter le claquage. La rigidité diélectrique dépend de plusieurs facteurs tels que la porosité, la taille et l'homogénéité des grains.

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

La rigidité électrique de nos échantillons frittés à 1180 °C varie entre 3.52kv/mm est 5.2 kv/mm.

IV.3.2. Étude des propriétés piézoélectriques et mécaniques

D'après les résultats tirés de la caractérisation diélectriques de l'ensemble d'échantillons PZT-PNF-PNN et les excellentes caractéristiques diélectriques relative au composition (51/49), confirmés par les résultats des rayons X près de la FMP, on a choisis de caractériser leurs propriétés piézoélectriques. Ces dernières peuvent être évaluées après l'opération de la polarisation (24 heures) des céramiques à l'aide de la mesure des fréquences de résonance et anti-résonance.

IV. 3.2.1. Le facteur de couplage électromécanique planaire K_p

➤ Évolution de K_p en fonction de la température de frittage

L'effet de la température de frittage sur la variation de K_p pour l'ensemble des échantillons est représenté sur la **figure IV.13**.

Ce facteur augmente de manière presque linéaire avec l'augmentation de la température de frittage, il atteint un maximum de 0,64 pour l'échantillon 51 à la température de frittage 1180 °C, ce qui confirme que 1180 °C est la température de frittage optimale.

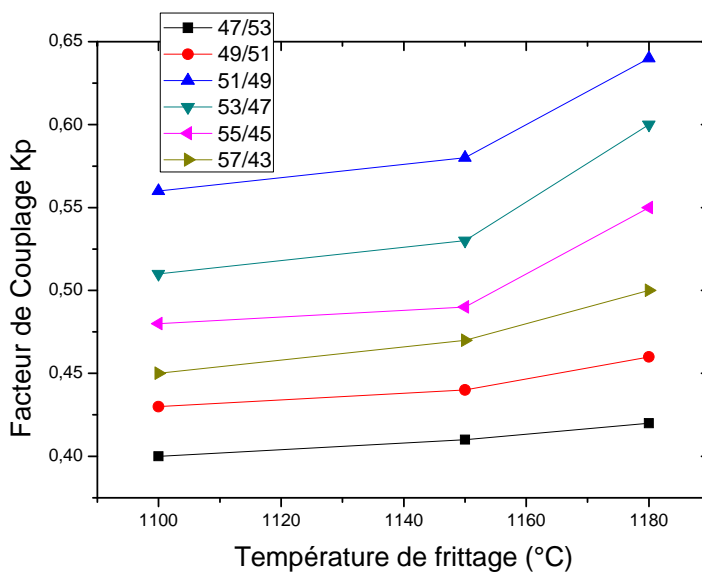


Figure IV.13 : Variation du facteur de couplage en fonction de la température de frittage

➤ Évolution de K_p en fonction du taux de Zirconium

La variation du facteur de couplage K_p est très sensible à la variation de la composition (changement de phase (T, R et T+R)) et sa réponse électromécanique est maximale pour des composition près de la FMP, la **Figure IV.14** représente, en fonction de la composition, l'évolution du facteur de couplage K_p .

On constate une augmentation du facteur de couplage avec l'augmentation du taux de Zr, puis il diminue. Heywang [27] et Isupov [28] ont expliqué cette augmentation par la prétention suivante : pendant la polarisation du matériau, le degré d'alignement de domaine augmente (K_p augmente) et devient plus élevé dans la région de coexistence des phases tétragonale et rhomboédrique. Cette prétention a été souligné et confirmé après par Dantsiger et Fesenko [29]. La valeur maximale du K_p (0,64) pour l'échantillon 51/49 confirme que cette composition est la plus proche de la FMP.

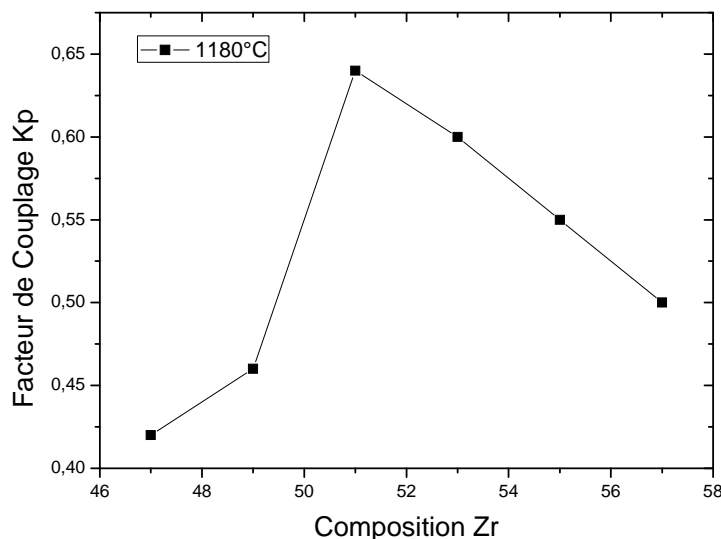


Figure IV.14 : Variation du facteur de couplage en fonction de composition Zr (%)

➤ Évolution de K_p en fonction de la température

La variation de la température de mesure influe sur le coefficient de couplage K_p , cette dépendance est illustrée pour l'échantillon 51/49 par la **Figure IV.15**.

On observe une augmentation légère du coefficient K_p avec l'augmentation de la température jusqu'à 150 °C, à partir de cette température on constate une diminution de ce facteur, ceci est dû au fait que l'augmentation de la température favorise l'agitation thermique des atomes, donc il y a bouleversement progressif de l'alignement des moments dipolaires puisque ces derniers s'orientent de façon désordonnée.

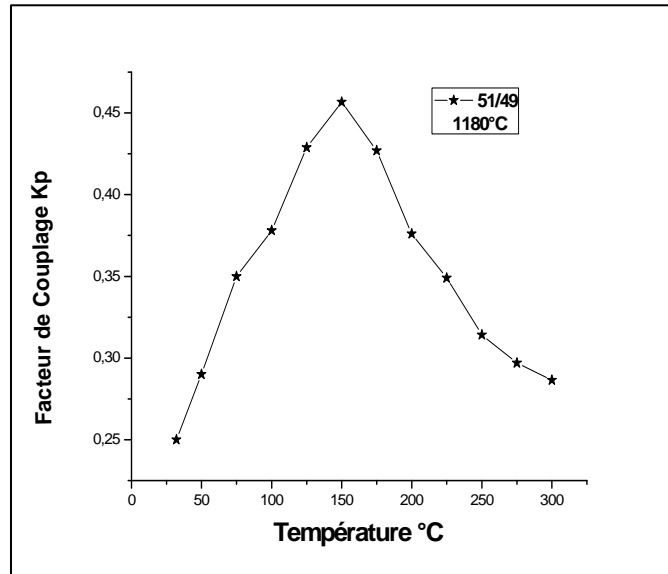


Figure IV.15 : Variation du facteur de couplage en fonction de la température

IV.3.2.2. Le coefficient piézoélectrique de charge d_{31}

► Variation de d_{31} en fonction de la température de frittage

La figure IV.16 représente la variation du coefficient piézoélectrique de charge d_{31} en fonction de la température de frittage. On peut voir que ce coefficient (d_{31}) augmente avec l'augmentation de la température de frittage jusqu'à atteindre une valeur maximale ($141 \cdot 10^{-12}$ C/N) pour l'échantillon 51 à la température de frittage optimale. Le frittage à haute température favorise la croissance des grains et par conséquent augmente le coefficient de charge d_{31} [30].

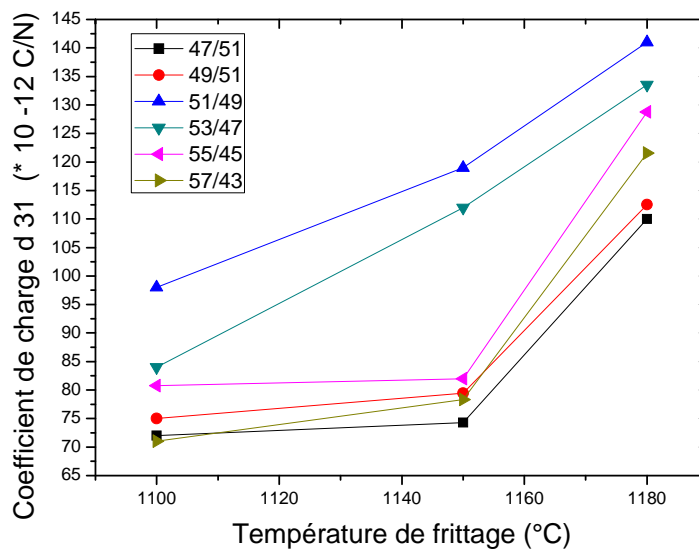


Figure IV.16 : Variation du coefficient de charge en fonction de la température de frittage

➤ Variation de d_{31} en fonction du taux de Zr

On observe une augmentation du coefficient de charge avec l'augmentation du taux de Zr ; L'augmentation du d_{31} est aussi obtenue avec l'augmentation du taux de Zr (**Fig. IV.17**), ceci pourrait être expliqué par l'augmentation du pourcentage de la phase rhomboédrique qui contient trois types de domaines. A la région de transition (T+R), la piézoélectricité atteint sa valeur maximale due aux interactions piézoélectriques des cinq domaines existants (71° , 109° , 180° pour la phase rhomboédrique et 90° , 180° pour la phase tétragonale) [31], la valeur maximale de d_{31} est de $141 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$ à $\text{Zr}\% = 51$. Au-delà de cette composition la valeur de d_{31} diminue [32].

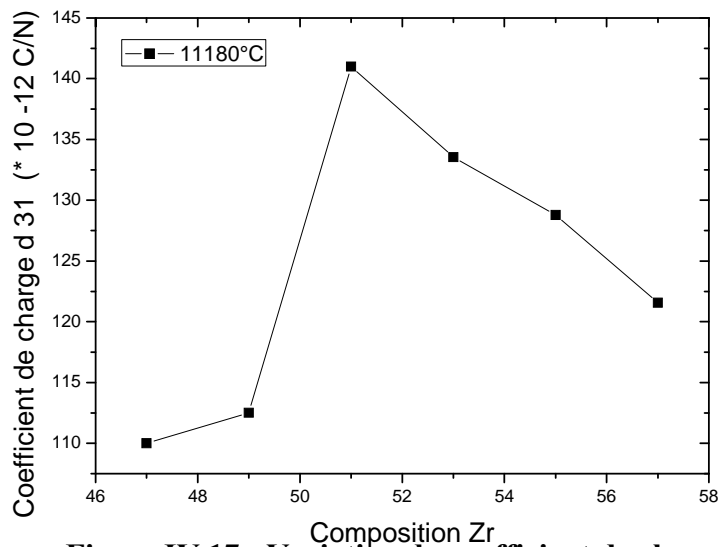


Figure IV.17 : Variation du coefficient de charge en fonction de la composition en Zr (%)

➤ Variation de d_{31} en fonction de la température

Le coefficient piézoélectrique d_{31} dépend aussi de la température (**Figure IV.18**), il augmente au début avec l'augmentation de la température, puis décroît au fur et à mesure que la température augmente. Les différentes valeurs de d_{31} aux températures élevées sont dues aux différents dopants qui affectent les mouvements des murs de domaines. Aux basses températures, la contribution extrinsèque disparaît, seule la contribution intrinsèque subsiste et est indépendante du type de dopant [33].

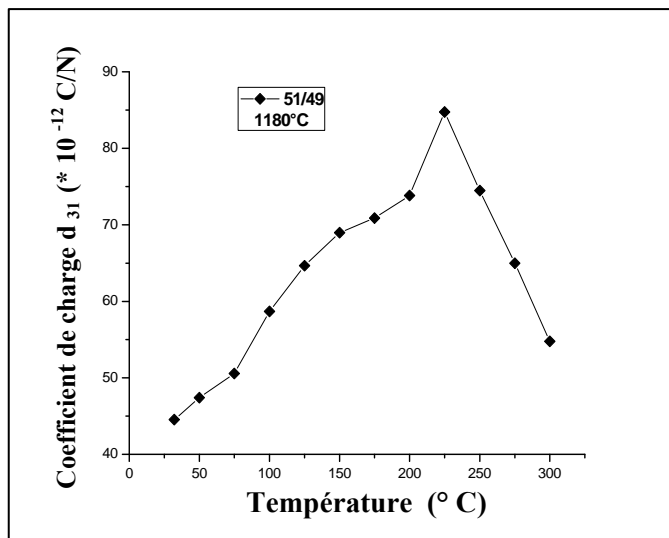


Figure IV.18 : Variation du coefficient de charge en fonction de la température

IV.3.2.3. Le coefficient piézoélectrique de tension g₃₁

❖ Évolution de g₃₁ en fonction de la de la température de frittage

La courbe de la figure IV. 19 présente l'évolution du coefficient de tension g₃₁ en fonction de la température de frittage. D'après cette figure, on remarque que ce coefficient augmente avec l'augmentation de la température de frittage et il atteint le maximum pour l'échantillon 51 (20.2× 10⁻³ mV/N) à la température de frittage 1180 °C.

Cette augmentation peut être expliquée par l'augmentation de la taille des grains [34].

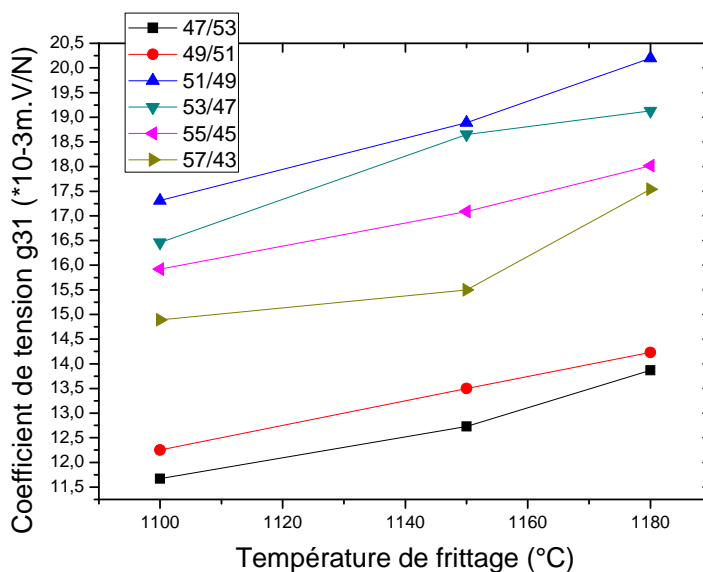


Figure IV.19 : Variation du coefficient de tension en fonction de la température de frittage

▪ Évolution de g_{31} en fonction du taux de Zirconium

Comme pour Le coefficient piézoélectrique de charge, Le coefficient g_{31} atteint une valeur maximale pour des compositions incluses dans la frontière morphotropique de phase. Il est de $20,2 \cdot 10^{-3} \text{ m.V/N}$ pour la composition 51/49 (Fig. IV.20). Il diminue si l'on passe de la FMP.

Alors on peut confirmé que la réponse piézoélectrique est maximale au voisinage de la FMP.

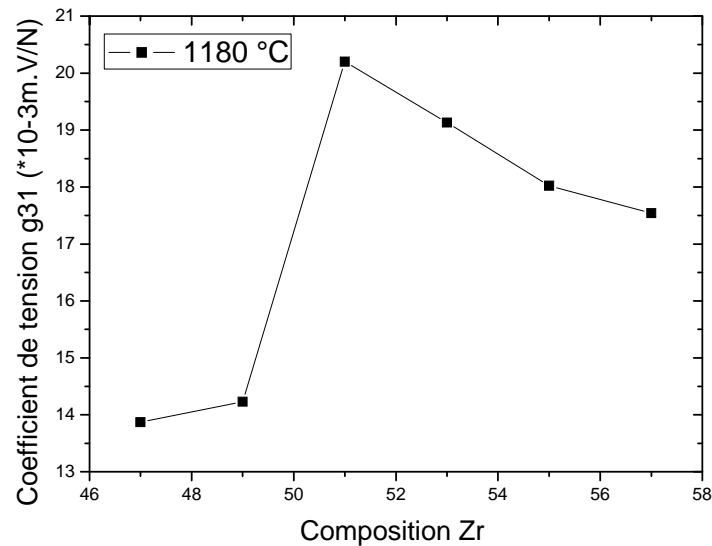


Figure IV.20 : Variation du coefficient de tension en fonction de composition en Zr (%)

▪ Évolution de g_{31} en fonction de la température

La Figure IV.21 donne l'évolution du coefficient de tension g_{31} en fonction de la température. On constate que ce coefficient diminue quand la température augmente.

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

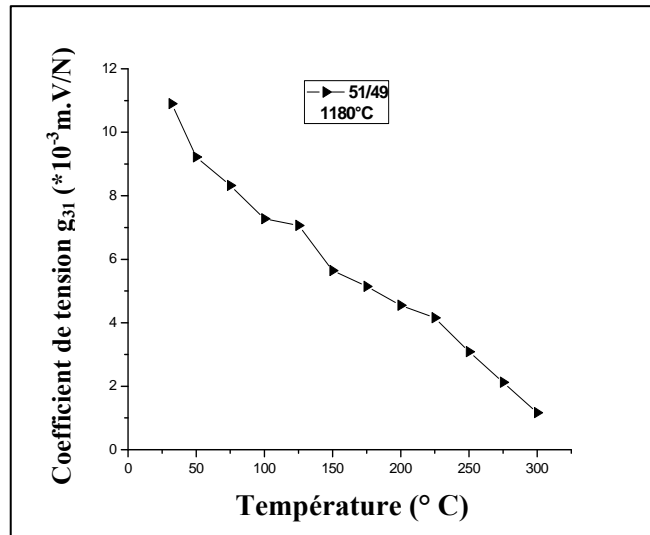


Figure IV.21: Variation du coefficient de tension en fonction de la température

IV.3.2.4. Le facteur de qualité mécanique Q_m

➤ Evolution de Q_m en fonction de la température de frittage et du taux de Zirconium

L'évolution du facteur de qualité mécanique en fonction de la température de frittage ou en fonction de la composition en Zr est de la même manière que celle pour K_p , d_{31} et g_{31} . C'est-à-dire, on observe une augmentation du facteur Q_m avec l'augmentation de la température de frittage, et Prendre des valeurs maximales à la température de frittage optimale 1180 °C (**figureIV.22 a**) et une augmentation aussi avec le taux de Zr jusqu'à atteindre des valeurs maximales pour l'échantillons (51) (**figure IV.22 b**).

Le facteur de qualité mécanique est défini en tant que réciproque du frottement interne. Le frottement interne dans la céramique piézoélectrique est dû à l'interaction entre le mouvement de mur de domaine et les domaines. Les sites vacants en Pb favorisent le mouvement des murs de domaine et augmentent le frottement interne à l'intérieur de la céramique diminuant ainsi le facteur de qualité mécanique [35].

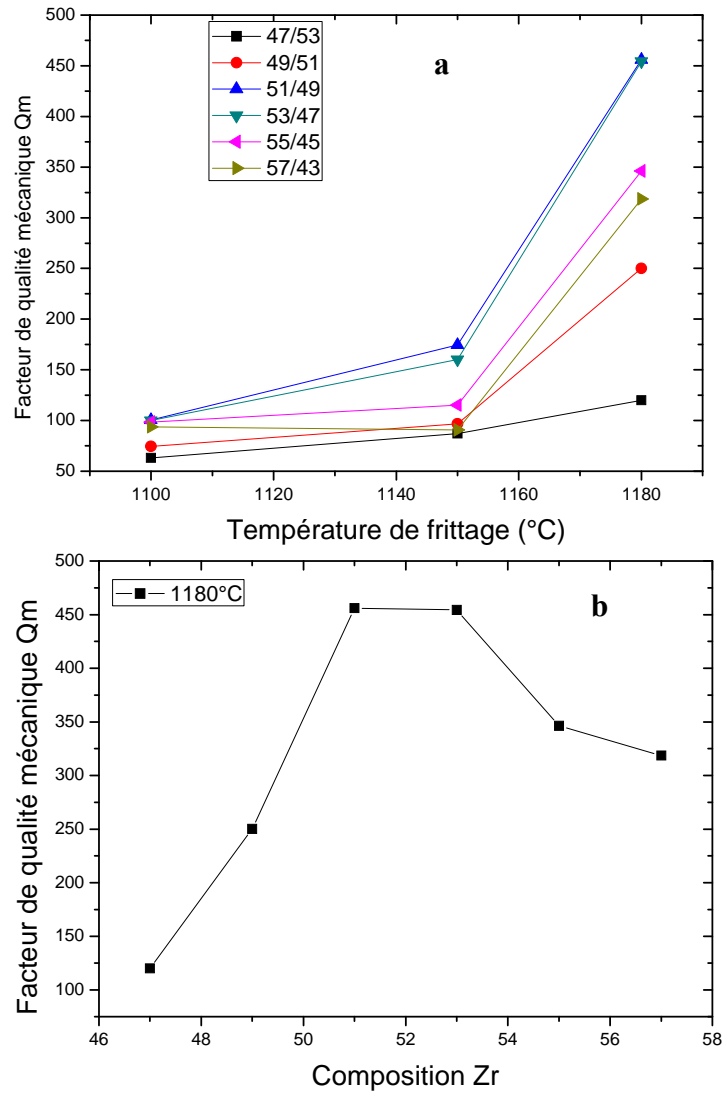


Figure IV.22 : Evolution du facteur de qualité mécanique en fonction de la température de frittage (a) et de la composition en Zr (b)

➤ *Évolution de Q_m en fonction de la température*

La **Figure IV.23** montre la variation du facteur de qualité mécanique en fonction de la température.

On remarque que le facteur de qualité mécanique diminue lorsque la température augmente.

La température cause une agitation thermique des ions qui va augmenter les pertes diélectriques et par la suite abaisser le facteur de qualité mécanique Q_m .

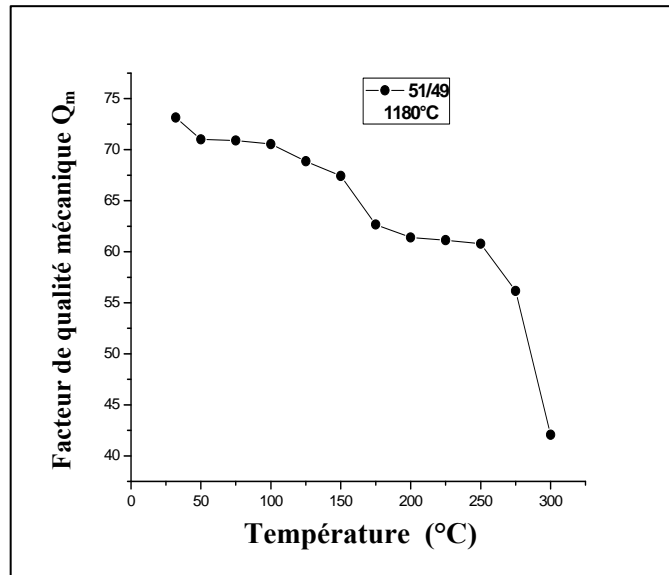


Figure IV.23 : Variation du facteur de qualité mécanique en fonction de la température

IV.3.2.5 Le module de Young E

➤ *Variation du module de Young E en fonction de la température de frittage*

La figure IV.24 montre la variation du module de Young en fonction de la température de frittage. Cette courbe indique qu’il y a une diminution de ce module avec l’augmentation de la température de frittage, il atteint le minimum à la température de frittage de 1180 °C.

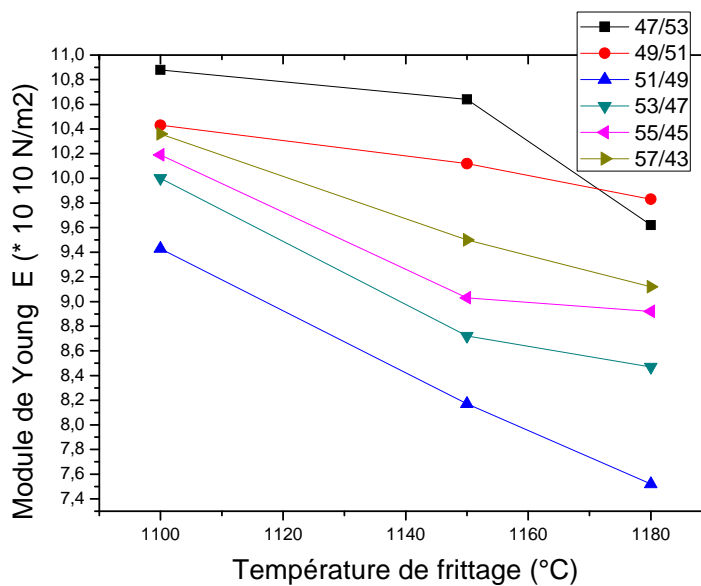


Figure IV.24 : Evolution du module de Young en fonction de la température de frittage

➤ *En fonction du taux de Zirconium*

La **Figure IV.25** montre la variation du module de Young en fonction de la composition. Le module de Young diminue progressivement est atteigne sa valeur minimale ($7,52 * 10^{10} \text{ N/m}^2$) au voisinage de la phase de transition, puis il augmente. La diminution de ce facteur pourrait être expliqué par la diminution progressive de la tétragonalité (augmentation du taux de Zr) et les fortes forces d'attraction qui empêche la vibration des dipôles [36].

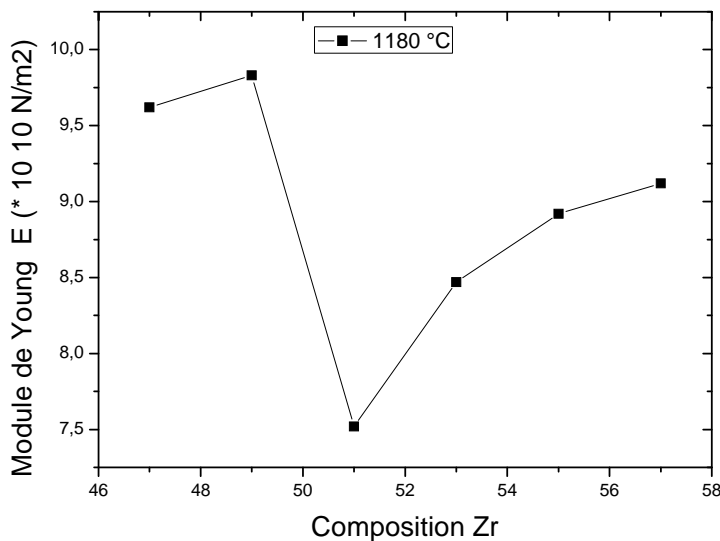


Figure IV.25 : Variation du module de Young en fonction de composition en Zr (%)

➤ *En fonction de la température*

La courbe **IV.26** de $E=f(T)$ correspondant au composition **51** montre une diminution du module de Young avec l'augmentation de la température, cette dégradation de ce module est due à la rupture de quelques liaisons dans le matériau.

Quand la température augmente le module de Young diminue. A la température ambiante il présente une rigidité élevée de l'ordre de $10,640 * 10^{10} \text{ N/m}^2$, puisque les liaisons atomiques sont fortes. Cela signifie que l'échantillon présente une porosité minimale.

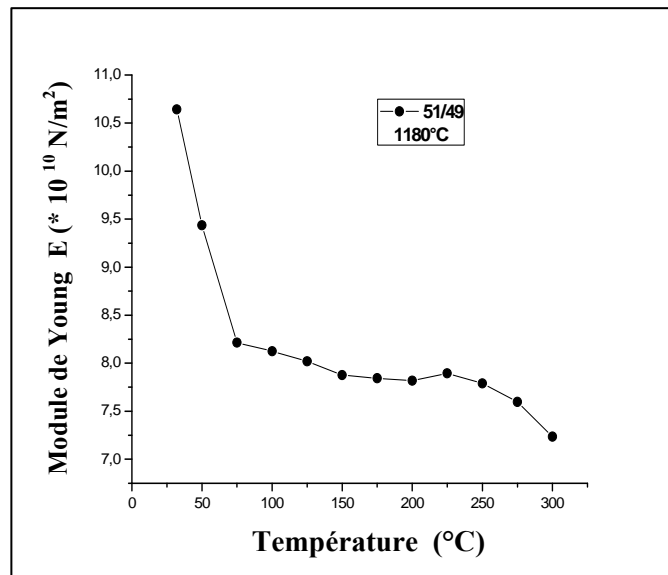


Figure IV.26 : Variation du module de Young en fonction de la température

III.4 Conclusion

Ce chapitre a permis de localiser les compositions correspondantes à la frontière morphotropique de phase (FMP) tétragonale-rhomboédrique dans le système quaternaire de formule générale $0.05 \text{ Pb}[\text{Fe}_{1/2} \text{ Nb}_{1/2}] \text{O}_3$ - $0.05 \text{ Pb}[\text{Ni}_{1/3} \text{ Nb}_{2/3}] \text{O}_3$ - $0.90 \text{ Pb}[\text{Zr}_x \text{ Ti}_{(1-x)}] \text{O}_3$, où $x+y+z = 100\%$, $48 \leq x \leq 55$, $52 \leq y \leq 45$.

La détermination de telles compositions s'appuie sur la caractérisation des propriétés diélectriques et piézoélectriques qu'est été étudiées en fonction de plusieurs facteurs : La concentration en Zr (%), la température de frittage, la fréquence et la température.

Cette dernière a beaucoup d'influence sur les différents coefficients diélectriques et piézoélectriques. En fait, l'augmentation de la température implique d'une part l'augmentation de : la constante diélectrique, les pertes diélectriques, le coefficient piézoélectrique de charge et le coefficient de couplage planaire. D'autre part, elle implique la diminution de la résistivité, le facteur piézoélectrique de tension, le facteur de qualité mécanique et le module de Young.

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

La constante diélectrique, le facteur de qualité mécanique, le coefficient piézoélectrique de charge, le coefficient piézoélectrique de tension et le facteur de couplage électromécanique planaire

présentent des valeurs maximales à $x = 0,51$. En revanche, les pertes diélectriques, la résistivité et le module de Young ont leurs valeurs minimum pour $x = 0,51$.

D'après l'étude de l'effet de la composition, il est évident que la frontière morphotropique de phase où coexistent les deux phases tétragonale et rhomboédrique se trouve approximativement à $x = 49 - 55 \%$.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **H. Huang, P. Hing.** *The relationship between the mechanical properties and microstructure of sintered PZT.* *J. Mater.Proce. Tech.* 89-90 (1999) 538-543.
- [2] **N. Ceraceda, B. Noheda and J. A. Gonzolo,** *investigation of the character of the phase transitions in Nb doped Zr-rich PZT by pyroelectric and dielectric measurements,* *J. Europ. Ceram. Soc,* 19, p 1201-1206, (1999).
- [3] **R. Rai, S, Sharma,** *Structural and dielectric properties of Sb-doped PLZT ceramics,* *Ceramics International* 30, p 1295-1299, (2004).
- [4] **G.P Arl, L. Bengui,** *Direct determination of the coexistence region of solid solutions $\text{Pb}(\text{Zr}_x, 1-x)\text{O}_3$.* *J Phys D Appl Phys,*8, P1856-62. (1975).
- [5] **H. Chen, J. Long, Z. Meng.** *Effect of Zr/ Ti ratio on the properties of PMMN- PZT ceramics near the morphotropic phase boundary.* *Materiels Science and Engeineering B* 00 (2003) 1-4.
- [6] **S. K. Mishra, D. Pandey, A. R. Singh.** *Effect of phase coexistence at morphotropique phase boundary on the properties of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics.* *Appl. Phys. Let* 69 (1996) 1707-1709.
- [7] **J. H. Chen, X. Guo, Z. Meng.** *Processing and properties of PMMN- PZT quaternary piezoelectric ceramics for ultrasonic motors.* *Mat. Chem. And Phy.* 75 (2002) 202-206.
- [8] **S.K. Mishra, D. Pandey, A.R. Singh,** *Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of $\text{Pb}(\text{ZrxTi}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics.* *Appl Phys Lett;*69:1707- 9. (1996).
- [9] **T. Takaashi, H. Yamamura and S. Shirasaki,** *Solide state communication,* 24 (1977) 771.

- [10] **B. Jaffe, R.S. Roth et al.:** *J. Res. Natl. Bur. Std.* 55 (1955) [5] 239-254.
- [11] **B. Guiffard,** *Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluore. Thèse de doctorat, Lyon (1999).*
- [12] **E. Boucher,** *Elaboration et caractérisation de céramique PZT Bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique. Thèse de doctorat, Lyon (2002).*
- [13] **A. Tawfik, M. Barket,** *Counter current compensation of double doped $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ piezoelectric ceramics, Interceram, Vol. 40 N° 4, p 231, (1991).*
- [14] **K. Kar, J. Mal, R.N.P. Chondlury,** *Structural and dielectric properties of complex PLZT ceramics, J. Mater. Soc. Lett.* 16 (1997) 328-331.
- [15] **S.R. Shannigrahi, R.N.P. Choudhary, H.N,** *Engineering B56 (1999) 33.*
- [16] **C. Prakash, O.P. Thakur,** *Effects of Samarium modification on the structural and dielectric properties of PLZT ceramics, Materials Letters* 57 (2003).
- [17] **Z. He, J. Ma, R.Z.T. Li,** *PZT-based, Materials with bilayered structure preparation and ferroelectric properties. J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 1943-1947.
- [18] **Y. Xu,** *Ferroelectric Materials and Their Applications, North-Holland, Amsterdam, (1991).*
- [19] **A. Norwick and B. S. Berry,** « *anelastic relaxation in crystalline solids* », *academic press, New York, p1-3, (1972).*
- [20] **D. Damjanovic,** « *Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics* », *Rep. Prog. Phys, vol 61, No9, p 1267-1324, (1998).*
- [21] **Z. He, J.M.R. Zhang, T. Li,** *Fabrication and characterization of bilayered $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti}) \text{ O}_3$*

– Based ceramics, *Materials Letters* 56 (2002).

[22] **Z. He, J. Ma, R. Zhang**, *Investigation on the microstructure and ferroelectric properties of porous PZT Ceramics. Ceram. Int.* 30 [2004] 1353-1356.

[23] **C. Le Paven-Thivet, A. Ishikawa, A. Ziani, L. LE Gendre, M.Yoshida, J. Kubota, F. Tessier and K. Domen**, *Photoelectrochemical Properties of Crystalline Perovskite Lanthanum Titanium Oxynitride Films under Visible Light, Journal of Physical Chemistry C, Vol 113, NO15, p 6156 - 6162 (2009).*

[24] **A. Ziani, C. Le Paven-Thivet, L. Le Gendre, D. Fasquelle, J.C.Carru, F. Tessier and J. Pinel**, *Structural and dielectric properties of oxynitride perovskite LaTiOxNy thin films, Thin Solid Films, Vol 517, p 544-549,(2008).*

[25] **Jaffe, B. Roth, R. S. Mazullo**, *Piezoelectric properties of lead zirconate lead titanate solid solution ceramics, J. Appl. Phys., vol.25, 1954, pp.809-810.*

[26] **Chen, J. Long, Z. Meng**, *Effect of Zr/Ti ratio on the Properties of PMMNPZT Ceramics near the morphotropic Phase boundary, Materials Science and Engineering BOO. p 1-4, (2003).*

[27] **W. Heywang, Z. Angew. phys.**19,473 (1965).

[28] **V.A. Isupov**, *Soviet phys.-Solid State* 10, 989 (1868).

[29] **A.Y. Dantsiger and E.G. Fesenko**, *J. Phys. Soc. Japan*, 28.325 (1970).

[30] **R. RA, S. Sharma**, *Structural and dielectric properties of Sb-doped PLZT ceramics, Ceram. Intern.* 30. p-1295–1299 (2004).

[31] **S. K. Korchagina, L. F. Rybakova, O. L. Parkhomenko , N. V. Sadovskaya and A. A. Mikhailiyuk**, *Rare-Earth-Doped PbTiO₃–PbZrO₃ Solid Solutions, Inorg. Materi, Vol 45, No 3, p 287 – 290, (2009).*

[32] **A. Tawfik, M. Barket**, *Counter current compensation of double doped Pb (Zr_{1-x} Ti_x) O₃ piezoelectric ceramics. Interceram. Vol. 40 (1991) 231.*

[33] **X.L. Zhang, Z.X. Chen, L.E. Cross et al**, *Dielectric and piezoelectric properties of modified Lead Titanate Zirconate ceramics. J. Mater Sci., (1983) 968-972.*

[34] **W. Qi, H.H. Hng**, *Effects of dopants on the microstructure and properties of PZT ceramics, Mat, Chem and Phys 75. p-151-156. (2002).*

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

[36] **A. Boutarfaia et S.E. Bouaoud**, *Tetragonal and Rhombohedral phase co-existence in the system : PbZrO₃-PbTiO₃-Pb (Fe_{1/5}, Ni_{1/5}, Sb_{3/5}) O₃. Ceram. Int. 22 (1996) 281-286.*

CONCLUSION
GÉNÉRALE

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'étude des céramiques piézoélectriques de type PZT de la solution solide Pb (Zr_x, Ti_{1-x}). Cette étude est réalisée tout en variant x et effectuant une substitution on site B de la structure perovskite, par un mélange de dopants, accepteurs et donneurs (Fe³⁺, Ni²⁺, Nb⁵⁺). Ainsi notre objectif est de synthétiser de nouveaux matériaux présentant des propriétés électriques intéressantes.

Dans cette étude, l'objectif principal reposait sur la synthèse, l'étude structurale et la caractérisation physique du système quaternaire 0.05 Pb[Fe_{1/2}Nb_{1/2}]O₃-0.05 Pb[Ni_{1/3}Nb_{2/3}]O₃-0.90 Pb[Zr_xTi_(1-x)]O₃, dans le but de déterminer la frontière morphotropique de phase (FMP) où coexistent les deux phases tétragonale et rhomboédrique, en utilisant la méthode d'analyse des spectres des RX et la microscopie électronique à balayage (MEB). Des mesures électriques en fonction de plusieurs paramètres ont été réalisées par des méthodes simples directes mais précises.

À partir de l'analyse des spectres des rayons X, la frontière morphotropique de phase où coexistent les deux phases (T+ R) se trouve approximativement à x = 51 et 53, la ligne de transition a tendu vers les régions riches en zirconium.

L'effet de la température de frittage sur la densité et la porosité a été étudié afin d'atteindre la température de frittage optimale. Cette température (1180 °C) correspond à la valeur maximale de la densité, donc la valeur minimale de la porosité et correspond aussi au produit de meilleure qualité. Les paramètres de maille des deux structures tétragonale et rhomboédrique varient avec la température de frittage et la variation du rapport Zr/Ti dans la matrice. Ces observations sont confirmées par la microscopie à balayage (MEB) où, tous les échantillons, n'ont aucune phase parasite comme le pyrochlore.

Du point de vue physique, la réponse diélectrique, piézoélectrique et mécanique en fonction des différents paramètres (taux de Zr, température et fréquence) des PZT-PFN-PNN près de la FMP est optimal pour le taux de Zirconium Zr =51, En fait, l'augmentation de la température implique l'augmentation de la constante diélectrique et les pertes diélectriques et par conséquent une diminution de la résistivité.

Les résultats de mesure à la température ambiante des différentes propriétés physiques pour la composition $0.05\text{Pb}[\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}]\text{O}_3-0.05\text{Pb}[\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3-0.90\text{Pb}[\text{Zr}_{0,51}\text{Ti}_{0,49}]\text{O}_3$ (près de la frontière morphotropique de phase) sont résumés dans le tableau ci-dessous :

ϵ_r à T_{amb}	870,5
ϵ_r à T_C	13100
T_C (°C)	360
$\text{tg } \delta$ (%)	1.8
ρ (Ohm.cm)	$6,09 * 10^6$
d_{31} (C/N)	$141 * 10^{-12}$
g_{31} (m.V/N)	$20.2 * 10^{-3}$
Q_m	456
k_p (%)	64
E (N/m ²)	$7,52 * 10^{10}$

On conclusion :

- Un faible facteur de distorsion de **1,0246**.
- Forte densité de **7,389 g/cm³**.
- Forte permittivité diélectrique (ϵ_r).
- Faible pertes diélectriques.
- Forte réponse piézoélectrique (k_p).

Donc, nous avons pu améliorer les propriétés physiques du système quaternaire PZT-PFN-PNN par la substitution de 5 % en site B comparant a ceux obtenus par d'autres études sur le système ternaire PZT-PFN ou PZT- PNN

ANNEXE

ANNEXE

Équations piézoélectriques

I- Caractéristiques mécaniques

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

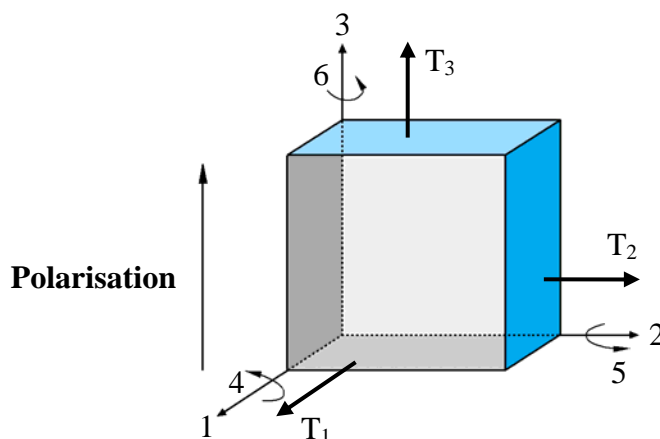


Fig. 1 : Désignation des axes et des directions de la déformation

On définit alors la compliance élastique :

$$s_{ij} = \frac{\text{déformation dans la direction } i}{\text{contrainte dans la direction } j} = \frac{S_i}{T_j}$$

Sous réserve que restent invariables toutes les composantes des forces suivant les directions autres que **j**.

On définit de la même façon le raideur ou constante élastique:

$$c_{ij} = \frac{\text{contrainte dans la direction } i}{\text{déformation dans la direction } j} = \frac{T_i}{S_j}$$

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

T_1, T_2, T_3 : contraintes de tension parallèles aux axes **1**, **2** et **3** respectivement.

T_4, T_5, T_6 : contraintes de cisaillement autour des axes **1**, **2** et **3**, équivalentes à des couples dans les plans **2 - 3**, **3 - 1** et **1 - 2**.

Ces contraintes s'expriment dans le système **MKSA** en N/m^2 .

De même S_1, S_2 et S_3 sont les déformations relatives de tension suivant les axes **1**, **2** et **3** respectivement et S_4, S_5 et S_6 les déformations de cisaillement autour des axes **1**, **2** et **3**.

Les déformations relatives S sont des grandeurs sans dimensions.

Le module de Young est défini par :

$$Y_{ii} = (s_{ii})^{-1}$$

Il y a lieu de tenir compte des conditions électriques et de distinguer les coefficients s_{ij}^E à champ électrique constant (ou en court-circuit) et les coefficients s_{ij}^D à déplacement électrique constant (ou en circuit ouvert).

Quant à la symétrie, les céramiques sont assimilables aux cristaux de la classe $6mm$, du système hexagonal ; il en résulte que la matrice $[s]$ se présente selon la **Figure.2** et que :

$$s_{66} = 2(s_{11} - s_{12})$$

$$s_{ij} = s_{ji}$$

$$[S] \begin{pmatrix} \circ & \circ & \circ & \bullet & \bullet & \bullet \\ & \circ & \circ & \bullet & \bullet & \bullet \\ & & \circ & \bullet & \bullet & \bullet \\ & & & \circ & \bullet & \bullet \\ & & & & \circ & \bullet \\ & & & & & \circ \end{pmatrix} \quad (\text{matrice symétrique par rapport à la diagonale principale})$$

Fig. 2

- Composante nulle
- Composante non nulle

II- Caractéristiques électriques

Dans un diélectrique isotrope placé dans un champ électrique \mathbf{E} apparaît une induction \mathbf{D} telle que :

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$$

Où ε est la constante diélectrique du matériau. Si celui-ci est anisotrope on a une relation analogue à celle obtenue dans le domaine élastique :

$$D_i = \sum_j \varepsilon_{ij} E_j \quad \mathbf{i, j, de 1 à 3}$$

La matrice $[\varepsilon]$ des céramiques est représentée ci-dessous avec les mêmes conventions que précédemment.

$$[\varepsilon] \begin{pmatrix} \circ & \bullet & \bullet \\ \bullet & \circ & \bullet \\ \bullet & \bullet & \circ \end{pmatrix}$$

Interviennent ici les conditions mécaniques aux limites et on doit distinguer les coefficients :

\mathcal{E}_{ij}^T à force constante (pièce libre).

\mathcal{E}_{ij}^S à déformation constante (pièce encastrée).

On définit également les composantes β_{ij} (constante d'imperméabilité diélectrique) de la matrice inverse de $[\varepsilon]$.

III- Caractéristiques piézoélectriques

Les grandeurs électriques, champ et induction et les grandeurs mécaniques, contrainte et déformation, sont reliés entre elles par les coefficients piézoélectriques, le premier indice étant l'indice électrique et le second l'indice mécanique.

Les deux constantes piézoélectriques ainsi définies sont reliées par les relations suivantes :

$$d_{nj} = \mathcal{E}_{mn}^T g_{mj}$$

$$g_{nj} = \beta_{mn}^T d_{mj}$$

m, n de 1 à 3 ; **i, j** de 1 à 6.

m, n, indices électriques ; **i, j**, indices mécaniques.

T : signifie à effort constant (éprouvette libre).

De la symétrie du milieu, résulte pour les deux matrices **3×6** : **[d]** ou **[g]** la même forme :

$$\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \circ & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \circ & \bullet & \bullet \\ \circ & \circ & \circ & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix}$$