



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Mohamed Khider-Biskra

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

Département des Sciences de la Matière

N° d'ordre :

**THESE**

Pour Obtenir

**Le Diplôme de Doctorat en Sciences**

Option : Sciences des Matériaux

Filière : Chimie

Présenté Par

**Menasra Hayet**

*Thème :*

---

**Influence de la température de frittage sur les propriétés  
structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le  
système ternaire:**



Soutenu le : 11 / 01 / 2015 devant la commission d'examen :

Mr. A . MEGHEZZI	Professeur	Univ. Biskra	Président
Mr. A. BOUTARFAIA	Professeur	Univ. Ouargla	Rapporteur
Mr. C. BOUDAREN	Professeur	Univ. Constantine1	Examineur
Mr. M. BOUDRAA	M. Conférence	Univ. Constantine1	Examineur
Mr. D . BARKAT	Professeur	Univ. Biskra	Examineur
Mr. M . OMARI	Professeur	Univ. Biskra	Examineur

*Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de chimie appliquée (LCA) de l'Université Mohamed Khider-Biskra, sous la direction scientifique du Professeur **Ahmed BOUTARFAIA**, Recteur de l'Université Kasdi Merbah Ouargla, à qui je témoigne ma sincère et profonde reconnaissance pour m'avoir accueillie au sein de groupe céramique et verre de son laboratoire, pour sa patience et son soutien sur tous les plans.*

*J'adresse mes plus respectueux remerciements à, Mr. **Ahmed MEGUEZZI**, Professeur à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury de thèse. Je tiens à lui exprimer ici tous mes respects.*

*Je voudrais également remercier très sincèrement les autres membres du jury Mr. **Chaouki BOUDARNE**, Professeur et Mr. **Mohamed BOUDRAA**, Maître de conférences à l'Université de Constantine I pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de participer au jury.*

*Je tiens à exprimer ma très profonde gratitude à Monsieur **Mahmoud OMARI**, Professeur à l'université de Biskra, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail en acceptant de faire parti du jury de cette thèse.*

*Que Monsieur, **Djamel BARKAT**, Professeur à l'université de Biskra, trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour avoir consacré de son temps et de ses compétences, en tant qu'examineur, à juger minutieusement ce mémoire et participer au jury.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance à M<sup>elle</sup> **Zelikha NECIRA**, pour son aide et qui m'a fait bénéficier de ces compétences dans le domaine de céramiques PZT, son soutien moral et nos nombreuses discussions fructueuses.*

*J'adresse mes remerciements sincères à M<sup>elle</sup> **Fatima Zohra SERITI**, Maître de conférences à l'université de Biskra, pour avoir consacré de son temps et de ses compétences entant qu'examineur et à juger minutieusement ce travail.*

*Ma reconnaissance s'adresse tout particulièrement à M<sup>me</sup> **Hayet BENMACHICHE**, ingénieur du laboratoire de chimie de l'université Mohamed Khider-Biskra pour sa gentillesse et son soutien moral. J'associe à ces remerciements l'ensemble de personnel des laboratoires; de DRX à l'université de Biskra, de chimie, de physique, d'électrotechnique et de mécanique de l'université Mohamed Khider-Biskra pour l'aide matérielle et moyens qu'il ont mis à ma disposition, pour mener à bien ce travail de recherche, je citerai ; **Saïda SEGHIROU**, **Brahim GUESMI**, **Abdalatif Guamri**, .....*

---

---

*Un grand merci à l'ensemble des chercheurs doctorants de l'équipe de laboratoire LCA et mes collègues pour toutes les innombrables discussions fructueuses qui m'ont toujours aidé à progresser dans mon travail, je citerai, **Karima BOUNAB, Malika ABBA, Abdelhak MAKLID,.....***

*Je remercie aussi tous les membres de ma famille et belle famille qui mon soutenu tout au long de mes études et ont supporté mes caprices de colère.*

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

***Merci.....***

---

---

*Je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers plus  
particulièrement à*

*Mes parents et mes frères et sœurs*

*Mon mari.....*

*Mes enfants : Imad, Messaoud et Nounou*

Remerciement.....	i
Dédicace.....	iii
Liste des figures.....	iv
Liste des tableaux.....	viii
Liste des Abréviations.....	x
Sommaire	
Introduction Générale .....	1
<b>Chapitre I : Généralités sur les PZT dopées par le Lanthane</b>	
<b><u>I.1. Introduction</u></b> .....	<b>5</b>
<b><u>I.2. les céramiques piézoélectriques et ferroélectriques</u></b>	
I.2.1. Définitions.....	5
I.2.1.1. <u>Une céramique</u> .....	5
I.2.1.2. <u>L'effet piézoélectrique</u> .....	6
I.2.1.3. <u>La symétrie macroscopique</u> .....	7
I.2.2. Classification des matériaux ferroélectriques.....	9
I.2.2.1. Propriétés des ferroélectriques « durs » et « doux ».....	9
I.2.2.2 Propriété des matériaux ferroélectriques classiques et relaxeurs	
I.2.2.2.1. les propriétés diélectriques.....	9
➤ Permittivité et Pertes diélectriques.....	9
➤ L'évolution thermique du constant diélectrique relatif fréquence constante.....	11
➤ L'évolution thermique du constant diélectrique relatif réel fréquences croissantes.....	12
<b><u>I.3. Les céramiques ferroélectriques à structure pérovskite (PZT)</u></b> .....	<b>15</b>
I.3.1. Description de la structure pérovskite $ABO_3$ .....	16
I.3.1.1. <i>Les pérovskites simples</i> .....	17
I.3.1.2. <i>Les pérovskites complexes</i> .....	17
I.3.2. Conditions de stabilité structurale de la pérovskite	
I.3.2.1. Condition d'électroneutralité .....	18
I.3.2.2. Condition Stœchiométrique.....	18
I.3.2.3. Condition Géométrique .....	18
I.3.3. Distorsions de la structure pérovskite idéale .....	19
I.3.4. Diagramme de phase de $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ .....	20

I.3.5. Les différents procédés d'élaboration des poudres de PZT.....	
I.3.5.1. Synthèse par voie liquide	
➤ I.3.5.1.a. La synthèse par Co-précipitation .....	21
➤ I.3.5.1.b. Le procédé de Sol-gel .....	22
I.3.5.2. Synthèse par voie solide	
➤ I.3.5.2.a. La voie solide par calcination.....	22
➤ I.3.5.2.b. La voie solide par activation mécanique (broyage sec).....	23
<b><u>I.4. Les céramiques à structure pérovskite PLZT</u></b>	
I.4.1. Définition.....	23
I.4.2. Diagramme de phase de PLZT .....	25
I.4.3. Etude bibliographiques sur les PLZT dopées.....	26
<b><u>I.5. Les composés à structure pyrochlore</u></b>	
I.5.1. définition .....	29
I.5.2. La phase pyrochlore comme phase secondaire .....	30
<b><u>I.6. Conclusion</u></b> .....	31
<i>Références bibliographiques</i> .....	32
<b>Chapitre II : Techniques Expérimentales</b>	
<b><u>II.1. Introduction</u></b> .....	40
<b><u>II.2. Synthèse de céramiques : le procédé voie solide</u></b> .....	40
II.2.1. Les étapes du procédé voie solide.....	40
II. 2.1. 1. produits de départ .....	41
II. 2.1.1.a. Les oxydes de bases .....	41
II. 2.1.1.b. Les dopants .....	42
II. 2.1.2. Pesée et agitation .....	42
II. 2.1.3. Etuvage .....	43
II. 2.1.4. Broyage .....	43
II. 2.1.5. Calcination .....	43
II.2.1.6. Elaboration de PLBZMST sous forme céramique massives .....	44
II.2.1.6.a. La mise en forme.....	44
II.2.1.6.b. Le frittage.....	45
➤ Définition .....	45
➤ Les conditions de frittage.....	45

### **II.3. Techniques de Caractérisation structurales des poudres calcinées et céramiques frittées**

II.3.1. La densité des céramiques (d).....	46
II.3.2. La porosité (P).....	47
II.3.3. Analyse par DRX.....	48
II.3.3.1.Principe d'obtention des spectres.....	48
II.3.4. Analyse par MEB .....	50
II.3.4.1.principe d'obtention des micrographes.....	51

### **II.4. Techniques de Caractérisation électriques**

II.4.1 Préparation des échantillons (Argentage) .....	51
II.4.2. Mesure des grandeurs diélectriques.....	52
II.4.2.1. Mesure de la constante diélectrique ( $\epsilon'$ ).....	53
II.4.2.2. Mesure de la résistivité ( $\rho$ ).....	53
II.4.2.3. Mesure de la tension de claquage (régidité électrique).....	54
II.4.2.4. Mesure de Facteur de dissipation ( $\tan \delta$ ).....	54

### **II.5. Techniques de Caractérisation piézoélectriques**

II.5.1. Polarisation des matériaux.....	55
II.5.2. Mesure des facteurs piézoélectriques par la méthode résonance antirésonance.....	55

### **II. 6. Conclusion**..... 56

<i>Références bibliographiques</i> .....	57
--	----

## **Chapitre III : Etude structurale des solutions solides PLBZMST et PLZT-PMS**

### **III.1. Introduction**..... 59

### **III.2. Elaboration des céramiques PLBZMST**

III.2.1. Choix de dopants.....	60
III.2.2. Stabilité de la structure pérovskite après dopage.....	60

### **III.3. Caractérisation structurale des poudres PLBZMST calcinées**

III.3.1. Analyse des phases par DRX.....	61
--	----

### **III.4. Caractérisation morphologique des céramiques massives PLBZMST** 65

III.4.1. La densité et la porosité.....	65
III.4.1.1. <i>Influence de la température sur l'évolution de la densité et la porosité</i> 65	
III.4.1.2. <i>Influence de la composition sur l'évolution de la densité et la porosité</i> 67	
III.4.2. Analyse des phases par DRX.....	68

III.4.3. Evolution des paramètres de mailles du système PLBZMST.....	73
III.4.3. Analyse des phases par MEB.....	74
<b>III.5. Caractérisation des céramiques massives PLZT-PMS.....</b>	<b>77</b>
III.5.1. La densité et la porosité des céramique PLZT-PMS.....	77
III.5.2. Caractérisation structurale par DRX .....	78
III.5.2.1. Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition....	79
III.5.3. Analyse des phases par MEB.....	80
<b>III.6. Conclusion.....</b>	<b>82</b>
<i>Références Bibliographiques.....</i>	<i>83</i>
<b>Chapitre IV : Caractérisations diélectriques et piézoélectriques PLBZMST</b>	
<b>IV. 1. Introduction.....</b>	<b>86</b>
<b>IV. 2. Caractéristiques diélectriques</b>	
IV. 2.1. Permittivité et perte diélectrique à la température ambiante .....	86
IV.2.2. Permittivité des compositions PLBZMST à température variable .....	87
IV.2.3. Perte diélectrique des compositions PLBZMST à température variable .....	89
IV.2.4. Etude du comportement relaxeur.....	91
IV.2.5. Résistivité, Conductivité électrique et Energie d'activation.....	97
IV.2.5.a. <u>Résistivité</u> .....	97
IV.2.5.b. <u>Conductibilité électrique</u> .....	98
IV.2.5.c. <u>Energie d'activation</u> .....	100
IV.2.6.La rigidité électrique.....	103
<b>IV. 3. Caractéristiques piézoélectriques.....</b>	<b>105</b>
<b>IV. 4. Conclusion.....</b>	<b>106</b>
<i>Références Bibliographiques.....</i>	<i>107</i>
Conclusion générale et perspectives.....	108
Résumé.....	110
Summary.....	111
.....	112
Annexe .....	113



<b>Figure I.1:</b>	Microstructure typique d'une surface céramique polie.....	5
<b>Figure I.2:</b>	Effet piézoélectrique directe .....	6
<b>Figure I.3:</b>	Effet piézoélectrique inverse.....	
<b>Figure I.4:</b>	Relations entre les différentes classes cristallines et les propriétés électriques.....	7
<b>Figure I.5:</b>	Diagramme P(E), terminologie du cycle d'hystérésis.....	8
<b>Figure I.6:</b>	Représentation schématique d'un condensateur.....	10
<b>Figure I.7:</b>	Evolution de l'inverse de la permittivité diélectrique en fonction de la température.....	12
<b>Figure I.8:</b>	Variation de $\epsilon_r$ en fonction de la température à différentes fréquences dans le cas d'un ferroélectrique classique <b>(a)</b> ou relaxeur <b>(b)</b> .....	13
<b>Figure I.9 :</b>	Schéma d'une transition type ordre- désordre dans un ferroélectrique	14
<b>Figure I.10:</b>	Les classes principales des céramiques piézoélectriques.....	15
<b>Figure I.11:</b>	Maille cubique de PZT dans la phase paraélectrique.....	17
<b>Figure I.12:</b>	Représentation du réseau tridimensionnel d'octaédres.....	17
<b>Figure I.13 :</b>	Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans L'octaèdre.....	20
<b>Figure I.14:</b>	Diagramme de phase du $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ .....	20
<b>Figure I.15 :</b>	(a) Maille cubique de PLZT, (b) Composition transparente de PLZT..	24
<b>Figure I.16 :</b>	De droite à gauche exemple de céramique de type PLZT et PZT.....	24
<b>Figure I.17 :</b>	Des exemples de céramiques PLZT et PZT.....	24
<b>Figure I.18:</b>	Diagramme de phase du $\text{Pb-La}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ .....	25
<b>Figure I.19:</b>	Diagramme de phase de PZT et PLZT.....	25
<b>Figure I.20:</b>	La substitution d'ions de $\text{Zr}^{4+}$ ou $\text{Ti}^{4+}$ par $\text{La}^{3+}$ en matériaux PLZT..	26
<b>Figure I. 21:</b>	Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs et accepteurs.....	27
<b>Figure I. 22:</b>	<b>(a) et (b)</b> Pyrochlore $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ de type cubique. (1/8 de maille).....	30
<b>Figure I. 23:</b>	La forme de la phase pyrochlore sur un micrographe MEB.....	30
<b>Figure II.1:</b>	Les principales étapes d'élaboration des céramiques de PLBZMST..	41
<b>Figure II.2:</b>	Cycle thermique de calcination.....	43
<b>Figure II.3:</b>	La presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles.	44
<b>Figure II.4 :</b>	Les étapes de frittage.....	46
<b>Figure II.2:</b>	Cycle thermique de frittage.....	46

<b>Figure II.6:</b>	Schéma d'un diffractomètre à compteur.....	49
<b>Figure II.7:</b>	Exemple d'indexation.....	50
<b>Figure II.8:</b>	Le schéma d'un microscope électronique à balayage et de type JEOL JSM - 6390lv.....	51
<b>Figure II.9:</b>	Cycle thermique de recuit (céramique-électrode).....	52
<b>Figure II.10:</b>	Schéma du dispositif de mesure des grandeurs diélectriques en fonction de la température et la fréquence.....	52
<b>Figure II.11:</b>	Schéma du dispositif de mesure de la tension de claquage des matériaux élaborés.....	54
<b>Figure II.12:</b>	Schéma de polarisation des matériaux diélectriques.....	55
<b>Figure II.13:</b>	Schéma représentant le principe de la méthode résonance-anti résonance.....	56
<b>Figure III.1:</b>	Spectres de diffraction typiques des phases : Tétraogonale (T) et Rhomboédrique (R).....	62
<b>Figures III.2:</b>	Le diffractogramme de PLBZMST (80/ 20) à 800 °C.....	63
<b>Figures III.3:</b>	Le diffractogramme de PLBZMST (80/ 20) à 850 °C.....	63
<b>Figures III.4:</b>	Le diffractogramme de PLBZMST (80/ 20) à 900 °C.....	64
<b>Figures III.5:</b>	Le diffractogramme de PLBZMST (20/80) à 900 °C.....	64
<b>Figure III.6:</b>	Evolution de la densité en fonction de la température de frittage du PLBZMST (100/0, 80/20, 60/40, et 40/60).....	66
<b>Figure III.7:</b>	Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage du PLBZMST (100/0, 80/20, 60/40, et 40/60).....	67
<b>Figure III.8:</b>	Evolution de la densité en fonction de la composition PLZMST (La/ Bi).....	67
<b>Figure III.9:</b>	Réactions physico- chimique au sein du matériau.....	68
<b>Figure III.10:</b>	Les diffractogramme des céramiques PLBZMST.....	69
<b>Figure III.11:</b>	L'indexation de spectre PLBZMST (60/ 40) de PLZBZMST (80/20) et le pyrochlore PLSTO <sub>7</sub> et PBSTO <sub>7</sub> .....	72
<b>Figure III.12:</b>	Diffractogramme de PLBZMST (80/20) et le pyrochlore PLSTO <sub>7</sub> et PBSTO <sub>7</sub> .....	72
<b>Figure III.13:</b>	L'évolution des paramètres de maille en fonction de la composition Bi%.....	73
<b>Figure III.14:</b>	L'évolution de la densité apparente de maille et la tétragonalité en	

	fonction de la composition Bi%.....	74
<b>Figure III.15:</b>	Les micrographes de PLBZMST (a) 100/0 (b) 80/ 20 (c) 60/ 40 (d) 40/ 60.....	75
<b>Figure III.16:</b>	Micrographe de la composition PLBZMST(60 /40) à 1100, 1150, et 1180°C	75
<b>Figure III.17:</b>	L'allure de la densité en fonction de la concentration de La (%)	78
<b>Figure III.18 :</b>	Les diffractogrammes des céramiques PLZMST 2%, 3% et 4%	79
<b>Figure III.19 :</b>	L'allure des paramètres de maille en fonction de La % .....	80
<b>Figure III.20:</b>	Micrographes du MEB pour les trois échantillons (a) 2% de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (b) 3% de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et (c) 4% de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	81
<b>Figure IV.1:</b>	Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour les compositions PLBZMST frittées à 1100°C.....	87
<b>Figure IV.2:</b>	Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour les compositions PLBZMST frittées à 1150°C.....	88
<b>Figure IV.3:</b>	Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour les compositions PLBZMST frittées à 1180°C.....	88
<b>Figure IV.4:</b>	Evolution de l'angle de perte diélectrique en fonction de la température pour les compositions PLBZMST frittées à 1100°C ...	90
<b>Figure IV.5:</b>	Evolution de l'angle de perte diélectrique en fonction de la température pour les compositions PLBZMST frittées à 1150°C...	90
<b>Figure IV.6:</b>	Evolution de l'angle de perte diélectrique en fonction de la température pour les compositions PLZMST frittées à 1180°C....	91
<b>Figure IV.7:</b>	Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour la composition PLZMST frittée à 1180°C et à différentes fréquences (1, 10, et 100 kHz).....	93
<b>Figure IV.8:</b>	Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour la composition PLBZMST (60/40) frittée à 1180°C et à différentes fréquences (1, 10, et 100 kHz).....	93
<b>Figure IV.9:</b>	Inverse de la permittivité relative en fonction de la température de la composition PLZMST frittée à 1180°C.....	94
<b>Figure IV.10:</b>	Relation entre $\ln(1/\epsilon' - 1/\epsilon'_m)$ et $\ln(T-T_c)$ à 1kHz pour la céramique PLZMST frittée à 1180°C.....	95

<b>Figure IV.11:</b>	Relation entre $\ln(1/\rho_m)$ et $\ln(T-T_c)$ à 1kHz pour les céramiques PLBZMST (80/20, 60/40 et 40/60) frittées à 1180°C...	<b>96</b>
<b>Figure IV.12:</b>	Evolution de la résistivité en fonction de la température des compositions PLBZMST frittées à 1180°C et à 1kHz.....	<b>97- 98</b>
<b>Figure IV.13:</b>	Evolution de la conductivité en fonction de la température des compositions PLBZMST frittées à 1180°C et à 1kHz.....	<b>99</b>
<b>Figure IV.14:</b>	Influence du taux de Bi% dans les compositions PLBZMST sur la conductibilité à 300°C et 1kHz.....	<b>99</b>
<b>Figure IV.15:</b>	$\ln(\frac{\sigma_{ac}}{\rho_{ac}}) = f(\frac{10^3}{T})$ de la composition PLZMST.....	<b>101</b>
<b>Figure IV.16:</b>	$\ln(\frac{\sigma_{ac}}{\rho_{ac}}) = f(\frac{10^3}{T})$ de la composition PLBZMST (80/20).....	<b>101</b>
<b>Figure IV.17:</b>	$\ln(\frac{\sigma_{ac}}{\rho_{ac}}) = f(\frac{10^3}{T})$ de la composition PLBZMST (60/40).....	<b>102</b>
<b>Figure IV.15 :</b>	$\ln(\frac{\sigma_{ac}}{\rho_{ac}}) = f(\frac{10^3}{T})$ de la composition PLBZMST (40/60)	<b>102</b>

<b>Tableau I.1:</b>	Les éléments de comparaison entre les matériaux ferroélectriques classiques et relaxeurs.....	<b>14</b>
<b>Tableau I.2:</b>	Les substitutions donneurs et accepteurs connus dans la pérovskite PZT.....	<b>27</b>
<b>Tableau II.2:</b>	Caractéristiques des oxydes de bases.....	<b>42</b>
<b>Tableau II.3:</b>	Les masses molaires, les degrés de puretés et le fournisseur des dopants.....	<b>42</b>
<b>Tableau III.1:</b>	Les formules des solutions solides et les résultats de chaque condition de stabilité.....	<b>61</b>
<b>Tableau III.2:</b>	Les différentes régions et les raies de la phase tétragonal.....	<b>62</b>
<b>Tableau III.3:</b>	Densité expérimental, Théorique, Taux de densification et porosité de échantillons PLBZMST (100/0), (80/20), (60/40), (40/60) et (20/80).....	<b>65</b>
<b>Tableau III. 4:</b>	Le pourcentage de la phase pyrochlore dans les diffractogramme des céramiques PLBZMST.....	<b>70</b>
<b>Tableau III.5:</b>	Coordinance et rayon ionique des ions de PLBZMST .....	<b>71</b>
<b>Tableau III. 6:</b>	les paramètres de maille et la densité apparente des compositions PLBZMST.....	<b>73</b>
<b>Tableau III.7:</b>	La taille moyenne des grains des céramiques massives PLBZMST .....	<b>76</b>
<b>Tableau III. 8:</b>	Les formules des solutions solides et les résultats de chaque condition de stabilité.....	
<b>Tableau III.9 :</b>	La densité et la porosité des matériaux PLZMST frités à 1180°C ... ..	<b>77</b>

<b>Tableau III.10 :</b>	les paramètres de maille pour les céramiques PLZMST (2%, 3%, et 4%.....	<b>79</b>
<b>Tableau III.4 :</b>	La taille moyenne des grains des matériaux PLZMST.....	<b>81</b>
<b>Tableau IV.1:</b>	Constante diélectrique et perte diélectrique des céramiques PLBZMST à 1100, 1150 et 1180°C.....	<b>86</b>
<b>Tableau IV.2 :</b>	les paramètres physiques des céramiques PLBZMST (100/0, 80/20, 60/40, et 40/60) frittés à 1180°C.....	<b>97</b>
<b>Tableau IV.3 :</b>	Les valeurs d'énergies d'activation des compositions PLBZMST frittés à 1180°C.....	<b>103</b>

<b>AC</b>	courant continu (signal électrique indépendant du temps)
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>PZT</b>	Titano-zirconate du plomb $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$
<b>Tc</b>	Température de curie
<b>Tm</b>	Température maximale qui correspond à une permittivité maximale (dans un relaxeur)
<b>C</b>	Capacité (Farad)
<b>e</b>	Epaisseur
<b>r</b>	perméttivité relative
<b>o</b>	perméttivité de vide
	perméttivité
	résistivité
	conductivité électrique
<b>Å</b>	Angstrum
	l'angle de perte diélectrique
	diamètre
	<b>Siemens.cm<sup>-1</sup> ou S. cm<sup>-1</sup></b> unité de conductibilité
<b>FE</b>	Ferroélectrique
<b>PE</b>	Parraélectrique

Beaucoup des matériaux ferroélectriques sont des titanates, zirconates et des niobates dont les oxygènes sont rassemblés dans la structure en des octaèdres. La structure la plus largement utilisée est la structure pérovskite, à la quelle appartiennent  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$ , les relaxeurs tels  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})$  (PMN),  $\text{KNbO}_3$ ,.....etc [1, 2]

Les solutions solides les plus importantes dans la famille des composés pérovskite sont les titano-zirconates de plomb  $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$  dites (PZT) et aussi les compositions  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{(1-x)/4}\text{O}_3$  dites (PLZT) on ajoute le lanthane à la solution solide précédente.

Les PZT ainsi que les PLZT sont utilisés pour la réalisation des capteurs pyroélectriques, des transducteurs piézoélectriques, et aussi des condensateurs. Les applications en optoélectronique concernent essentiellement les pérovskites substituées de la famille PLZT [1, 3- 4]. On note que les applications piézoélectriques des PLZT mettent en œuvres généralement des matériaux dont la teneur en lanthane est inférieure à 5%, alors que les applications électro-optiques en contiennent plus de 6% [1, 4].

Cette vaste utilisation des PZT en industrie est reliée à sa structure qui présente plusieurs phases en fonction de la température et la concentration [5]. Spécifiquement en fonction de température, les titano-zirconates de plomb subissent une dislocation des octaèdres en changeant la structure à plusieurs types de symétries : orthorombique, rhomboédrique, tétragonal ou bien même une transition de phase de structure ferroélectrique (orthorombique, rhomboédrique ou tétragonal) au paraélectrique (cubique centrosymétrique) qui montre un comportement Ferro- Para électrique classique (normale). L'incorporation du lanthane à la solution solide PZT change ce comportement classique au comportement relaxeurs [1, 2]. On remarque ce changement dans le comportement diffuse de la courbe de permittivité diélectrique en fonction de la température et dans la forte dépendance de la température maximale ( $T_m$  qui correspond à la  $\epsilon_m$ ) à la fréquence appliquée.

Dans le but de l'amélioration et de l'optimisation des caractéristiques fonctionnelles, des dopants entrent systématiquement dans les solutions solides PLZT autant que donneurs comme,  $\text{Nd}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,..... ect [6- 10], ou comme accepteurs tels que,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ ,.....ect [11- 13]. Il ya aussi des travaux de recherches qui combinent à la fois des dopants



donneurs et accepteurs [14- 18] pour trouver des applications industrielles qui obéissent aux demande de cahier de charge.

Pour cela nous avons tracé notre objectif de travaille qui se base sur la composition PZT dopée au site A de la pérovskite par  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Bi}^{3+}$  et au même temps au site B avec  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Sb}^{4+}$  (ou  $\text{Sb}^{5+}$ ) et loin de la zone morphotropique (FMP) avec le rapport Zr/ Ti (60/40) pour l'intérêt de la phase rhomboédrique et quadratique en industrie des PLZT [1, 2]. Alors notre choix c'est d'étudier la morphologie et le comportement ferroélectrique (classique où relaxeurs) de la composition  $\text{Pb}_{0,95} (\text{La}_{1-z}\text{Bi}_z)_{0,05} [(\text{Zr}_{0,6}\text{Ti}_{0,4})_{0,95} (\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0,05}]\text{O}_3$  avec  $z=0,00, 0,02, 0,04, 0,06$  et  $0,08$  abrégé PLBZMST 100/0, 80/20, 60/40, 40/60 et 80/20 selon le rapport La/ Bi.

La thèse est donc structurée de la manière suivante :

- Dans le premier chapitre, destiné à situer le sujet, le principe de la piézoélectricité ainsi que celui de la ferroélectricité sont rappelés afin de mieux comprendre l'origine des propriétés par exemple classique où relaxeurs observées. Puis nous présenterons en détaille le système pérovskite PZT et PLZT et l'influence des dopants sur la structure cristalline, les propriétés électromécaniques et le comportement relaxeurs.
- Le chapitre deux décrit les procédés de fabrication des matériaux étudiés pendant cette thèse et toutes les techniques de caractérisations employées pendant ces travaux seront présentées en détail (caractérisations électriques, piézoélectriques, diffraction des rayons X, MEB, ...).
- Dans le troisième chapitre, la morphologie des céramiques élaborées sera plus particulièrement détaillée pour le système PLBZMST choisie. Nous montrerons le rôle de la concentration de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ajouté dans l'apparition de la deuxième phase (Pyrochlore). Le système  $\text{Pb}_{1-z} \text{La}_z [(\text{Zr}_{0,6}\text{Ti}_{0,4})_{0,95} (\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0,05}]\text{O}_3$  avec  $z= 0,02, 0,03,$  et  $0,04$  (abrégé PLZMST ou bien PLZT-PMS) est aussi étudié dans le but de trouver la phase morpho-tropique.
- Le chapitre quatre décrit le comportement électrique, en fonction de la température, la fréquence et la concentration, et le comportement piézoélectrique des matériaux monophasé synthétisé.
- Enfin, une conclusion générale de cette étude est présentée ainsi que les perspectives envisageables pour ces travaux.

## Références Bibliographiques

- [1] **J. M. Hassonne**, *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique*, French Edition, Oct. 2002
- [2] **J. M. Hassonne, J. L. Barton, P. Bowen, C. P. Carry**, *Céramiques et verres*, Presses polytechniques et universitaires, EPFL (Lausanne- Suisse), Oct. 2005
- [3] **L.H. Parker, A.F. Tasch**, *IEEE Circuits Devices Mag.*, 1, 1990, p. 17.
- [4] **R. P. Tandon, R. Singh, V. Singh, N.H. Swami, V.K. Hans**, *J. Mater. Sci. Lett.* 11, 1992, p.882.
- [5] **G.H. Haertling**, *Ferroelectrics* 75 (1987) 25.
- [6] **A. Hizebry**, *Propagation de fissures dans les céramiques piézoélectriques de type PZT : effet de dopage au potassium et au niobium*, thèse doctorat en génie des matériaux, Lyon (France), 2007
- [7] **K. Ramam and M. Lopez**, *Effect of acceptor and donor dopants on ferroelectric and piezoelectric properties of lead zirconium titanate ceramic*, *Phys. Status Solidi*, a 15, 2006, pp. 3852–3860
- [8] **P. Goel, K. L. Yadav, A. R. James**, *Double doping effect on the structural and dielectric properties of PZT ceramics*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 37, 2004, 3174- 3179
- [9] **P. Goel, K. L. Yadav**, *Substitution site effect on structural and dielectric properties of La- Bi modified PZT*, *J. Mater Sci.*, 42, 2007, 3928- 3939
- [10] **R. Raia, S. Sharma, R.N.P. Choudhary**, *Structural and dielectric properties of  $Pb_{0.9}(La_{1-y}Sb_y)_{0.1}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{0.975}O_3$  ferroelectric ceramics*, *Materials Letters*, 57, 2003, pp3574–3580
- [11] **S. Dutta, R.N.P. Choudhary, P. K. Shina**, *Structural, dielectric and electrical properties of  $Al^{3+}$  modified PLZT ceramics*, *Materials letters*, 58, 2004, 2735- 2740
- [12] **S. Dutta, R.N.P. Choudhary, P. K. Shina**, *Synthesis and characterization of  $Fe^{3+}$  modified PLZT ferroelectrics*, *Journal Mater. Science Mater. Electron.*, 14, 2003, pp. 463- 469
- [13] **K. L. Yadav and R. N. P. Choudhary**, *Structural and electrical properties of PZT (La, K) ceramics*, *Mater. Lett.*, 16, 1993, pp. 291- 294

- [14] **Z. Necira**, *Etude structurale et physique des céramiques à base d'oxyde de type PZT, mémoire de magistère en Sciences des matériaux, Univ. Biskra (Algérie), 2005*
- [15] **M. Abba**, *Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT:  $Pb_{1-y}La_y [Zr_x Ti_z ( Mo_{1/3} In_{2/3} )_{1-(x+z)} ]_{1-y/4} O_3$* , Doctorat en sciences (Sciences des matériaux), Univ. Biskra (Algérie), 2013
- [16] **N. Abdessalem**, *La frontière morphotropique de phase (FMP) dans le système ternaire :  $xPbZrO_3-yPbTiO_3-zPb(Cr_{1/5}Zn_{1/5}Sb_{3/5})O_3$* , mémoire de magistère en Sciences des matériaux, Univ. Biskra (Algérie), 2001
- [17] **F. Kahoul**, *Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP)*, Doctorat en science (Genie chimique), Univ. Biskra (Algérie), 2013
- [18] **L. Hamzioui**, *Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire:  $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5},Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$*  effet du dopage, Doctorat en science (Genie chimique), Univ. Biskra (Algérie), 2013

## I.1. Introduction

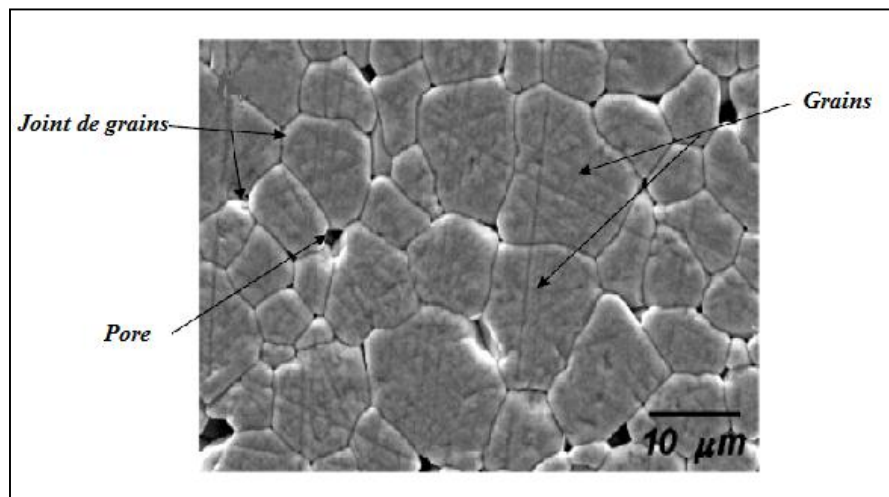
Depuis de nombreuses années, les oxydes ferroélectriques classiques et relaxeurs de structure pérovskite sont de loin les plus étudiés et utilisés en industries, pour leurs simplicité de structure cristallographique et la grande flexibilité des substitutions ioniques possibles. Donc il est possible de moduler aisément leurs propriétés physiques et de proposer des modélisations théoriques [1].

Pour cela, ce premier chapitre regroupe tout d'abord une introduction aux matériaux piézoélectriques, ferroélectriques et leurs propriétés diélectriques, puis une présentation détaillée du système pérovskite PZT et PLZT et l'influence des dopants sur la structure cristalline, les propriétés électromécaniques et le comportement relaxeurs.

## I.2. les céramiques piézoélectriques et ferroélectriques

### I.2.1. Définitions

**I.2.1.1. Une céramique** est un matériau inorganique poly cristallin, présentant une structure complexe de grains et de joints de grains (**Figure I.1**). Le terme générique de « céramique » recouvre des domaines aussi divers et variés tel que des céramiques traditionnelles (tuiles, briques, carreaux, ...), des céramiques à applications thermomécaniques ou encore à applications électroniques. [2]

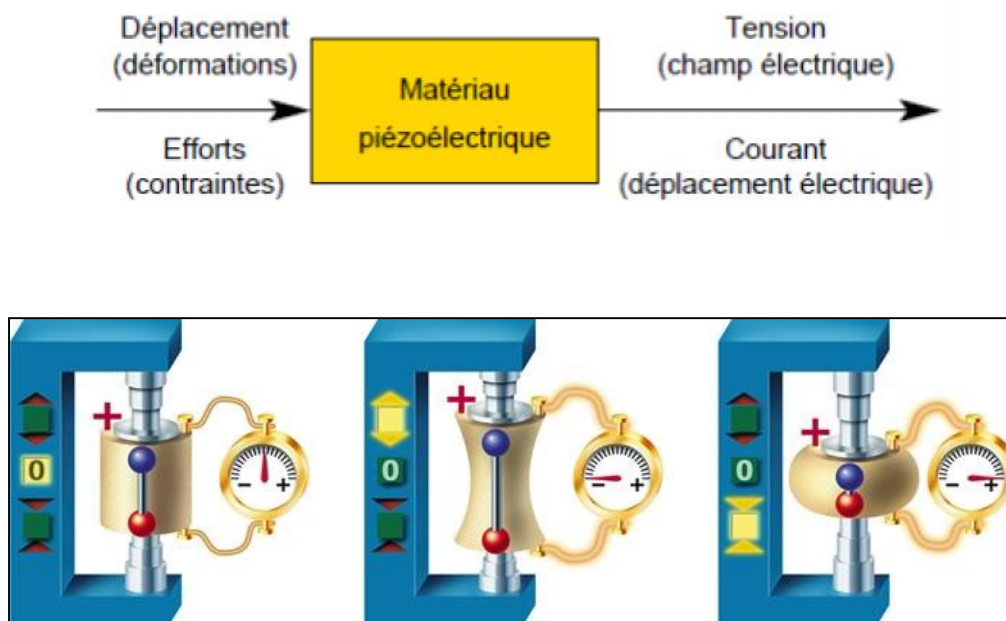


**Figure I.1:** Microstructure typique d'une surface céramique polie

Il faut noter aussi que, La symétrie des cristaux est responsable de leurs propriétés structurales et physiques, en particulier leurs propriétés diélectriques, élastiques, piézoélectriques, ferroélectriques et optiques [2].

**I.2.1.2. L'effet piézoélectrique** [3] direct a été mis en évidence par Pierre et Jacques Curie en 1880 [4]. Cet effet se produit pour certains matériaux dont la réponse à l'application d'une contrainte mécanique est sous forme d'une polarisation électrique (**Figure I.2**). L'effet piézoélectrique inverse est caractérisé par déformation (expansion ou contraction) suite à l'application d'un champ électrique, dont la nature dépend de la direction du champ électrique (**Figure I.3**). Il a fallu attendre 1946 pour que Cady propose une définition précise liant propriétés piézoélectriques et symétrie cristalline :

« Polarisation électrique produite par des contraintes mécaniques dans les cristaux se rapportent à certaines classes, la polarisation étant proportionnelle à la contrainte, et changeante de signe avec » [5].



**Figure I.2 :** Effet piézoélectrique directe

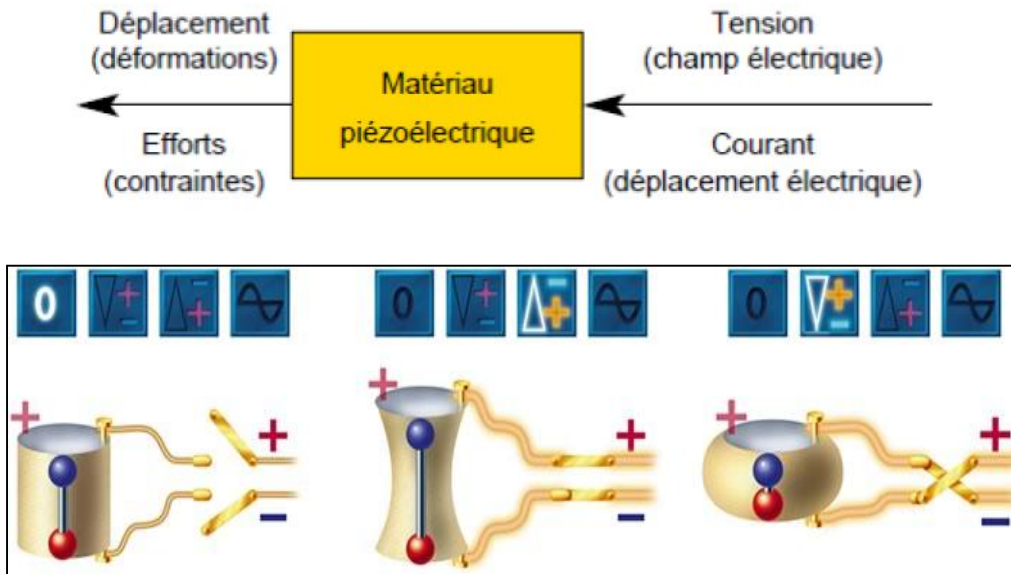


Figure I.3 : Effet piézoélectrique inverse

I.2.1.3. La symétrie macroscopique d'un cristal appartient à l'un des 32 groupes ponctuels parmi lesquels 11 sont centrosymétriques<sup>1</sup> et 21 non centrosymétriques. Parmi les 21 classes non centrosymétriques, 20 permettent un effet piézoélectrique (figure I.4).

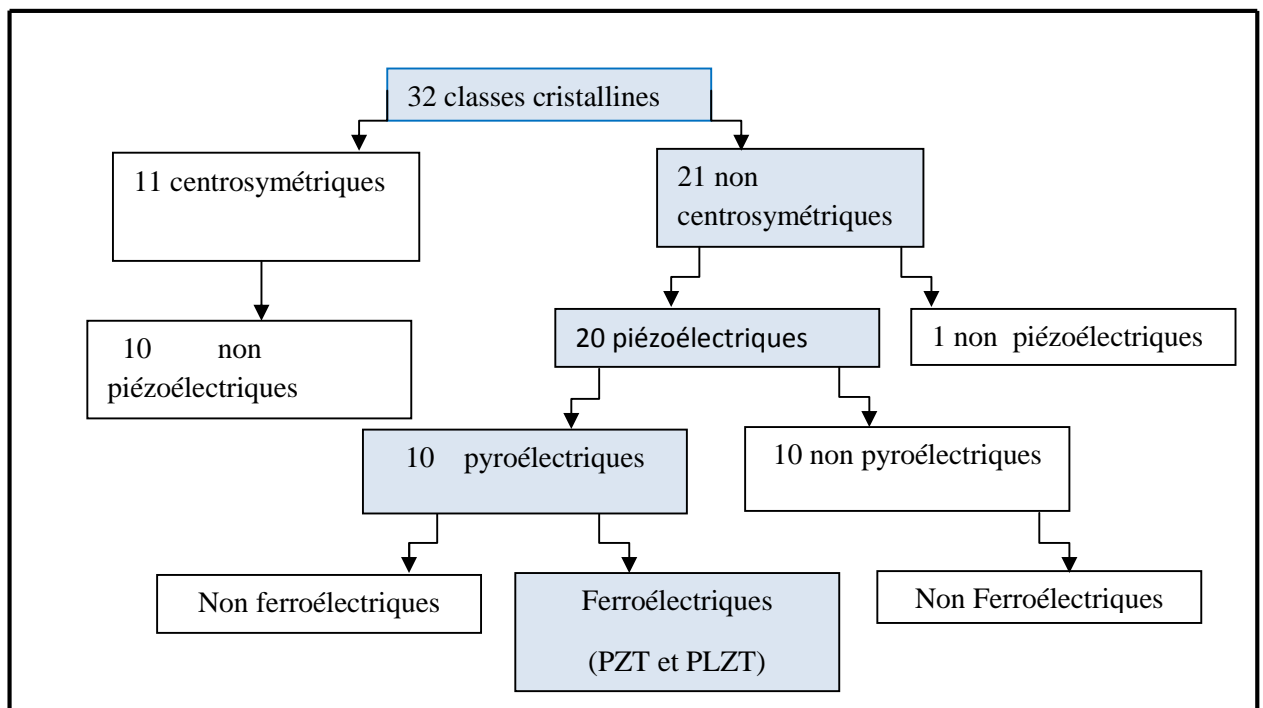


Figure I.4: Relations entre les différentes classes cristallines et les propriétés électriques.

<sup>1</sup> Centrosymétriques: Les cristaux ne peuvent présenter aucune polarisation.

Par contre, 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 classer les ferroélectriques [6, 7].

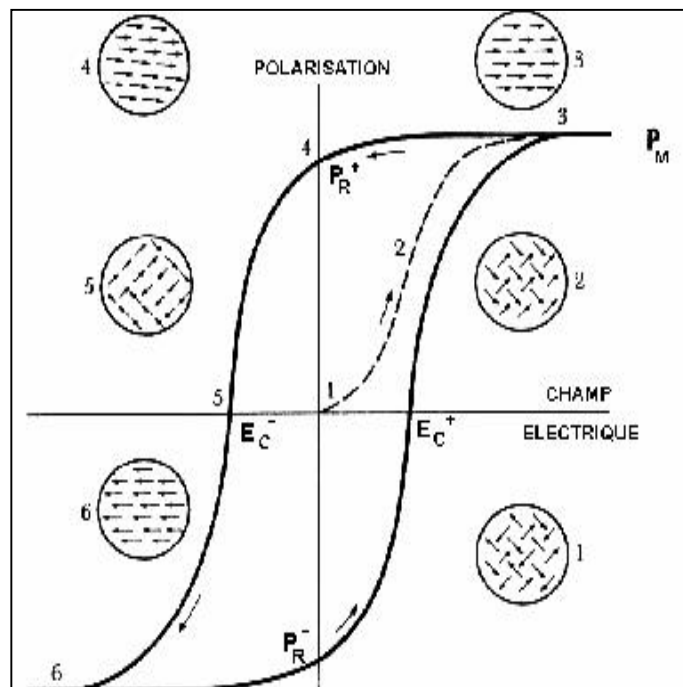
Pour ces matériaux la courbe d'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué est un cycle d'hystérésis (**Figure 1.5**) [8].

On définit ainsi certaines grandeurs caractéristiques:

$P_M$ : la polarisation maximale est la valeur de la polarisation dans le matériau, quand ce dernier est soumis à un champ électrique saturant

$P_R^+$  et  $P_R^-$ : les polarisations rémanentes sont les valeurs de la polarisation en champ nul, elles correspondent aux intersections du cycle d'hystérésis avec l'axe des ordonnées

$E_C^+$  et  $E_C^-$ : les champs coercitifs sont les valeurs minimales du champ électrique à appliquer pour renverser la polarisation du matériau, ils correspondent aux intersections du cycle d'hystérésis avec l'axe des abscisses.



**Figure I.5:** Diagramme  $P(E)$ , terminologie du cycle d'hystérésis [8]

## I.2.2. Classification des matériaux ferroélectriques

Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par l'existence d'une température bien définie dite **température de curie  $T_c$** . Elle correspond à la transition de phase structurale vers un état où la polarisation spontanée disparaît. Au-delà de cette température le comportement du matériau est proche de celui d'un diélectrique linéaire. En effet, Cette température sépare l'état ferroélectrique ( $T < T_c$ ) de l'état paraélectrique ( $T > T_c$ ) [2].

Les ferroélectriques sont généralement classifiés de deux manières :

- par la variation de la polarisation en fonction du champ appliqué : nous séparions les ferroélectriques « **durs** » et les ferroélectriques « **doux** »
- soit par la dépendance à la température et aux fréquences : nous classifions les ferroélectriques « **relaxeurs** » et les ferroélectriques « **non-relaxeurs** ou bien **classique** ».

### I.2.2.1 : Propriétés des ferroélectriques « durs » et « doux »

Les ferroélectriques durs ont une polarisation rémanente élevée qui est conservée sur des échelles de temps longues après polarisation. Le cycle d'hystérésis de ce matériau est souvent très « carré » et la polarisation de saturation est très facilement définie. C'est le cas des cristaux de  $BaTiO_3$  ou de PZT (20/80) par exemple. Nous trouvons également dans certaines céramiques dopées, les propriétés d'un ferroélectrique dur. Ces matériaux mémorisent leurs états de polarisation pendant un temps très long et sont à la base des FRAM (Ferroelectric Random Access Memory). Les ferroélectriques doux se déchargent plus rapidement que les ferroélectriques durs. [3]

### I.2.2.2 Propriété des matériaux ferroélectriques classiques et relaxeurs

#### I.2.2.2.1. les propriétés diélectriques

##### ➤ Permittivité et Pertes diélectriques

La permittivité diélectrique ou Constante diélectrique, est le produit de la permittivité du vide  $\epsilon_0$  par la permittivité relative  $\epsilon_r$  selon l'équation (**Eq.I.1**)

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

$$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$$

Cette constante est une caractéristique d'un matériau diélectrique et peut se déduire de mesures électriques capacitatives. D'après le modèle du condensateur plan (**Figure I.5**), la



capacité mesurée dépend linéairement de la permittivité et des coefficients géométriques (l'épaisseur  $d$  et la surface  $S$ ) [9] (Eq. 1.2)

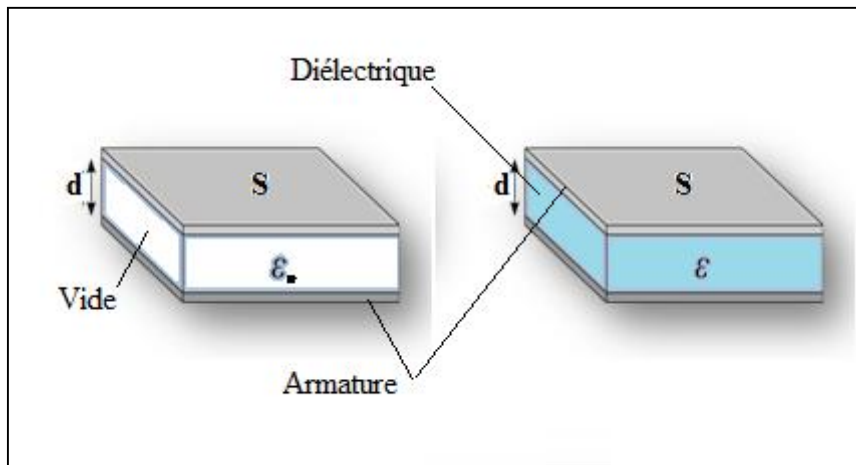


Figure I.6: Représentation schématique d'un condensateur

$$C = \epsilon' \times \frac{S}{d} \quad \text{Eq. I.2}$$

Lors d'un cycle le matériau diélectrique absorbe de l'énergie. Cette absorption s'exprime par un coefficient de pertes (en %) qui est le rapport de l'énergie dissipée sur l'énergie totale fournie. [9]

L'énergie dissipée est celle apportée par le travail électrique selon l'équation Eq.I.3

$$W_{dissipée} = V \cdot \epsilon'' \cdot \frac{E_0^2}{2} \quad \text{Eq. I.3}$$

$V$  : le volume du diélectrique

L'énergie totale fournie à ce matériau, par exemple dans le cas d'un condensateur de capacité  $C$ , soumis à une tension  $U$  est : (Eq.I.4)

$$W_{Totale} = C \cdot \frac{U_{max}^2}{2} \quad \text{or} \quad U_{max} = e \cdot E_0 \quad \text{Eq. I.4}$$

Ainsi

$$\text{coeff. pertes} = \frac{W_{dissipée}}{W_{Totale}} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \text{tg} \delta \quad \text{Eq. I.5}$$

On note que la permittivité varie avec la fréquence, l'amplitude du champ électrique d'excitation, la température, .....ect [10]

➤ **L'évolution thermique du constante diélectrique relatif  $\epsilon_r'$  à fréquence constante**

L'évolution thermique de la constante diélectrique relative réelle  $\epsilon_r'$  présente à  $T_C$  une discontinuité qui se traduit pratiquement par un maximum de  $\epsilon_r'$  dans le domaine paraélectrique,  $\epsilon_r'$  suit une loi de Curie-Weiss de la forme suivante [2]:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{T - T_0} \quad \text{Eq. I.6}$$

$C$  : Constante de Curie.

$T_0$  : Température de Curie- Weiss

En générale pour  $T \gg T_0$  la valeur de  $\epsilon_0$  est négligeable devant  $\frac{C}{T-T_0}$  donc on peut écrire

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_0} \quad \text{Eq. I.7}$$

Dans le cas des matériaux ferroélectriques on peut distinguer deux types de transitions de phase selon le décalage de  $T_C$  par rapport à  $T_0$  qui provoque une asymétrie dans la réponse diélectrique :

\* Transitions de phase du **premier ordre** : les variations thermiques de la permittivité et de la polarisation sont discontinues (**Figure I.7 (a)**). La température de Curie- Weiss  $T_0$  est inférieure à la température de Curie  $T_C$ .

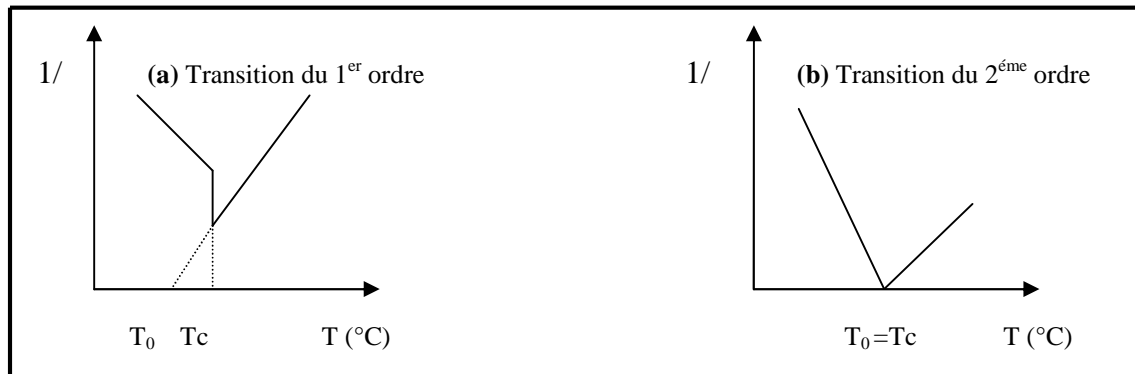
\* Transitions de phase du **deuxième ordre**: elles sont caractérisées par des variations thermiques continues de la permittivité et de la polarisation. La température de Curie-Weiss  $T_0$  est égale à la température de Curie  $T_C$  (**Figure I.7 (b)**) [8].

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 [11, 12].

On définit alors un paramètre d'ordre nul dans la phase haute température et non nul dans la phase basse température : ici, le paramètre d'ordre correspond à la polarisation ( $\epsilon = P$ ) [13]. L'évolution de ce paramètre d'ordre ( $\epsilon = P$ ) [14] au moment de la transition ferro/para permet de classer les cristaux ferroélectriques en deux catégories (transitions de phase du **premier ordre** ou **deuxième ordre**)

Par contre, dans la théorie de Cochran et Anderson, la transition de phases ferroélectrique- paraélectrique est traitée en termes de dynamique du réseau cristallin. Elle est associée à une diminution progressive d'une fréquence de vibration de réseau [1, 15, 16].

A  $T_C$ , la compensation entre interactions élastique à courte distance et coulombienne à longue portée provoque une grande instabilité du réseau.



**Figure.I.7:** Evolution de l'inverse de la permittivité diélectrique en fonction de la température

Dans ce cas la, la variation de la permittivité en fonction de la température est décrite par la loi suivante [2]

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \quad 1 < \gamma < 2 \quad \text{Eq. I.8}$$

$\varepsilon_m$ : Permittivité au maximum de la courbe

$T_m$ : Température au maximum de la courbe

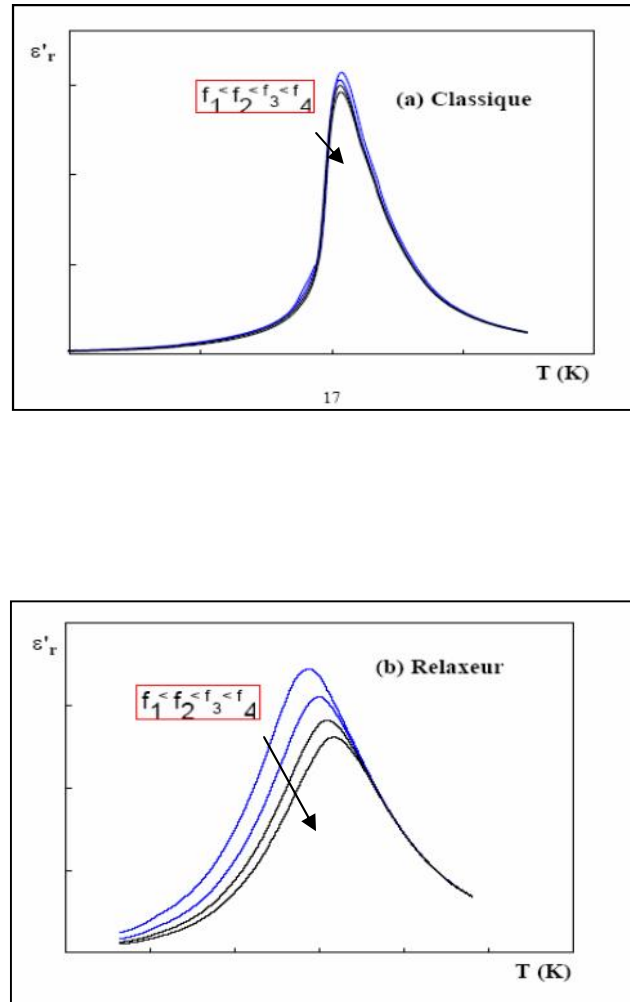
C : Constante

➤ **L'évolution thermique du constant diélectrique relatif réel  $\varepsilon'_r$  à fréquences croissantes**

Les ferroélectriques **classiques**, à la chauffe, ne présentent aucune variation de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence (elle peut être faible dans le cas d'une dispersion). La valeur de  $T_c$  est donc indépendante de la fréquence (**Figure 1.8 (a)**).

Par contre, les ferroélectriques **relaxeurs** présentent une transition de phase diffuse. La température de maximum de la permittivité ( $\varepsilon'_r$ ) se déplace vers les plus hautes températures lorsque la fréquence augmente (**Figure 1.8(b)**). Cette température ne correspond donc plus à la température de Curie, le terme  $T_m$  (température de maximum de permittivité)

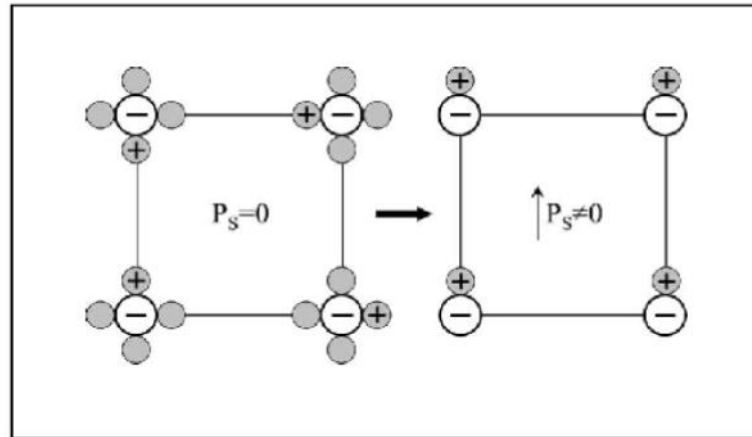
est dès lors plus approprié. Le comportement en fréquence peut être décrit dans la phase ferroélectrique comme une relaxation<sup>2</sup>. [2]



**Figure I.8 :** Variation de  $\epsilon'_r$  en fonction de la température à différentes fréquences dans le cas d'une ferroélectrique classique (a) ou relaxeur (b) [1]

L'effet de relaxation diélectrique est donc lié à un certain désordre structural (**Figure I.9**). Il est intéressant de souligner que tous les relaxeurs présentent une substitution chimique, aliovalente comme ( $Mg^{2+}/Nb^{5+}$ ) dans  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  ou isovalente comme ( $Ti^{4+}/Zr^{4+}$ ) dans  $PbLa(Zr,Ti)$  [2].

<sup>2</sup> **Relaxation :** une chute brutale de la partie réelle ( $\epsilon'_r$ ) associée à un maximum de la partie imaginaire ( $\epsilon''_r$ ). Cette relaxation a lieu dans la gamme de fréquence  $10^3$ - $10^6$  Hz.



**Figure I.9 :** Schéma d'une transition type ordre-désordre dans un ferroélectrique. A  $T > T_c$  (gauche), les cations (+) sont répartis aléatoirement sur les quatre sites équivalents, alors qu'à  $T < T_c$  (droite) les cations se placent tous sur le même site

En fin, on peut présenter quelques éléments de comparaison entre les matériaux ferroélectriques classiques et relaxeurs dans le **Tableau I.1** suivant.

**Tableau I.1 :** Les éléments de comparaison entre les matériaux ferroélectriques classiques et relaxeurs

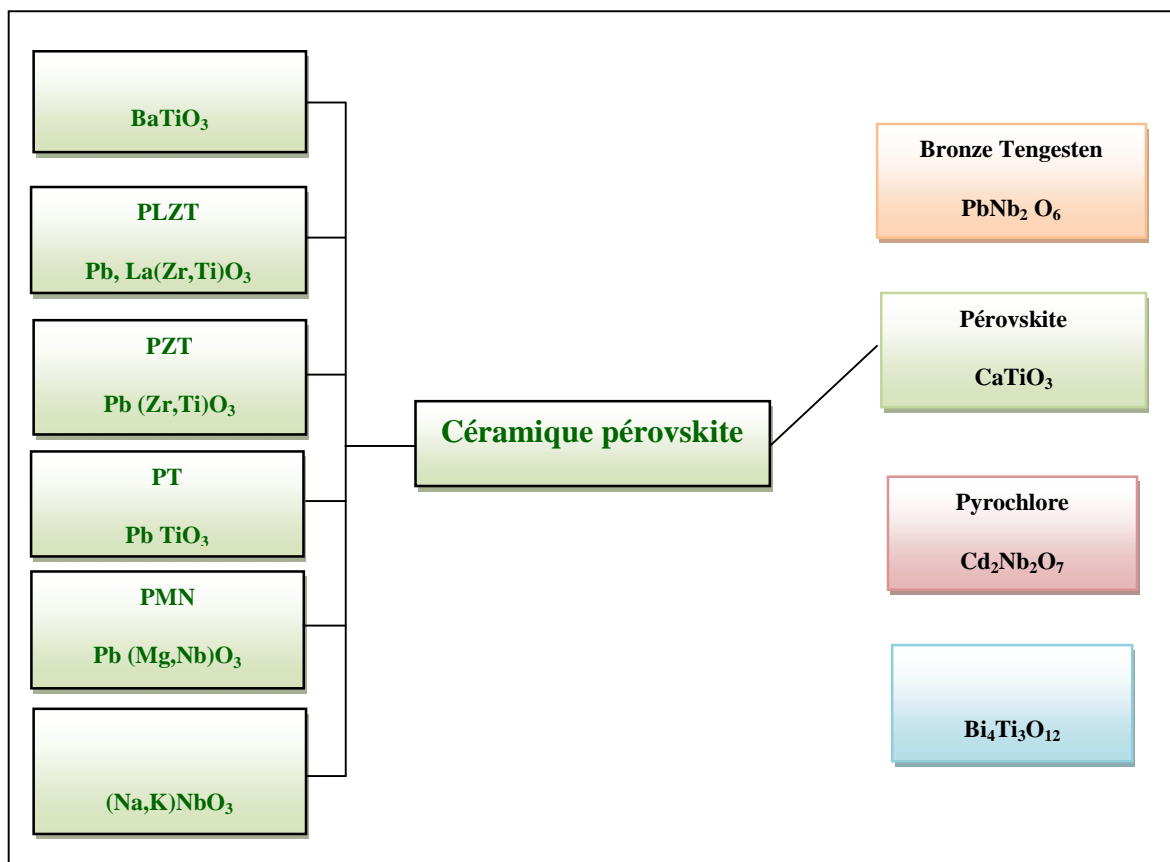
	F. Classique	F. Relaxeur
<b>Occupation du site octaédrique</b>		Au moins deux cations différents
<b>Transition FE- PE</b>	Abrute	Diffuse
<b>Dépendance de <math>\epsilon</math> en fréquence</b>		décroit si la fréquence croit
<b>Dépendance de <math>T_c</math> ou <math>T_m</math> avec la fréquence</b>	$T_c$ indépendante de la fréquence	$T_m$ augmentant si la fréquence croit
<b>Variation de <math>\epsilon</math> en fonction de la température dans la phase PE</b>	$\epsilon = f\left(\frac{1}{T - T_c}\right)$	Ecart par Curie-Weiss

### I.3. Les céramiques ferroélectriques à structure pérovskite (PZT)

L'étude du comportement ferroélectrique des matériaux a réellement débuté dans les années 1940 [17] mais certains de ces matériaux étaient déjà connus quelques décades auparavant: le sel de Rochelle en 1921 [18] et le phosphate de potassium [19] en 1935 sont deux exemples qui ont été très étudiés.

Aujourd'hui les matériaux piézoélectriques et ferroélectriques classiques ou relaxeurs sont toujours très étudiés, particulièrement sous la structure pérovskite, comme les composés de type BZT ( $\text{BaTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ ) et les titano-zirconates de plomb PZT ( $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ) qui sont principalement utilisés comme générateurs d'impulsion, transducteurs ultrasonores, capteurs, actionneurs, dispositifs de positionnement ou moteurs piézoélectriques, condensateurs, .....

La **Figure I. 10** donne les différentes classes des matériaux connues



**Figure I.10:** Les classes principales des céramiques piézoélectriques [20]

Les zircono-titanates de plomb de structure pérovskite  $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$  dites PZT, ont été élaborés dès **1952** par le groupe de chercheurs Y/ Takagi, G. Shirane et E. Sawaguchi à l'université de technologie Tokyo- Japan, mais leurs excellentes propriétés piézoélectriques et coefficient de couplage électromécaniques<sup>3</sup> ont été mise en évidence par **Jaffe, Roth** et **Manzello** [21].

### I.3.1. Description de la structure pérovskite $ABO_3$ (PZT)

Les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d'un minéral naturel: le titanate de calcium ( $CaTiO_3$ ) identifié par le minéralogiste russe **L. A.Perovski**. On désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique  $ABO_3$  [22]. La maille prototype contient une seule molécule  $ABO_3$  avec:

- **A**, un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K, ....) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égal à 12).
- **B**, un cation de rayon ionique plus faible (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égale à 6).
- **O** est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (**4** cations du type **A** et **2** du type **B**).

Dans le cas du PZT , le cation A est  $Pb^{2+}$ , le cation B est soit un ion  $Zr^{4+}$  soit un ion  $Ti^{4+}$

La structure pérovskite idéale [23] présente une maille cubique simple dans le groupe d'espace  $Pm3m$ <sup>4</sup> où:

- ❖ les atomes **A** occupent les sommets des cubes,
- ❖ les atomes **B** occupent les centres des cubes,
- ❖ les atomes d'oxygène **O** occupent les faces des cubes. (**Figure I.11**)

<sup>3</sup> Coefficient de couplage électromécanique: coefficient sans dimension dont la valeur est comprise entre 0 et 1

<sup>4</sup>  $Pm3m$  : groupe de symétrie

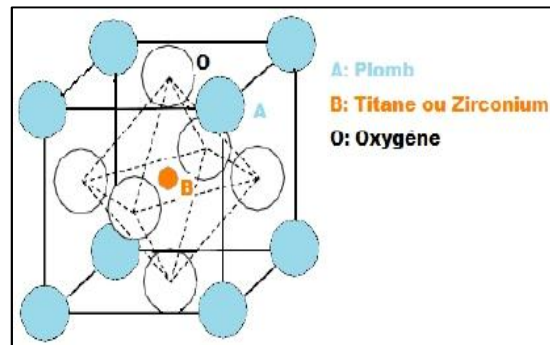


Figure I.11: Maille cubique de PZT dans la phase paraélectrique

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes **A** occupent le centre du cube, les atomes **B** les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube [23] (Figure I.12)

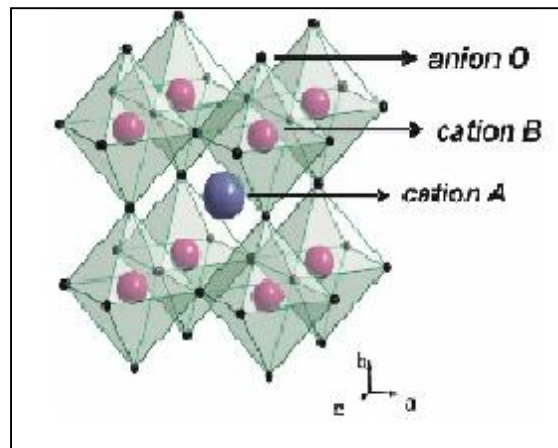


Figure I.12: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaédres

On distingue généralement deux types de structures pérovskites suivant l'occupation des sites **A** et **B**:

### I.3.1.1. *Les pérovskites simples*

Ce sont les structures  $ABO_3$  dont les sites **A** et **B** sont occupés respectivement par un seul type de cation ( $BaTiO_3$ ,  $KNbO_3$ ,  $NaTaO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $CaTiO_3$ , ...)

### I.3.1.2. *Les pérovskites complexes*

Ce sont les structures  $ABO_3$  dont l'un des sites A ou B est occupé par différents types de cations ( $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ,  $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ ,  $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ , ...) [2]

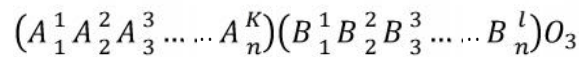


### I.3.2. Conditions de stabilité structurale de la pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite doit satisfaire les conditions suivantes: l'électroneutralité, la stœchiométrie et la géométrie.

#### I.3.2.1. Condition d'électroneutralité [24]

Soit le composé de structure pérovskite suivant:



Où (k et l) indiquent les catégories des cations A et B correspondant. La charge des cations nécessite la somme +6 pour neutralisé la charge des trois oxygènes selon l'équation suivante (Eq. I.9).

$$\sum_{i=1}^k X_{A_i} n_{A_i} + \sum_{j=1}^l X_{B_j} n_{B_j} = +6 \quad \text{Eq. I.9}$$

Avec:

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

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

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

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

#### I.3.2.2. Condition Stœchiométrique

$$\sum_{i=1}^k X_{A_i} = 1 ; 0 \leq X_{A_i} \leq 1 \quad \text{Eq. I.10}$$

$$\sum_{j=1}^l X_{B_j} = 1 ; 0 \leq X_{B_j} \leq 1 \quad \text{Eq. I.11}$$

#### I.3.2.3. Condition Géométrique

Goldschmidt [25] a défini un critère géométrique, appelé facteur de tolérance t ou de Goldschmidt, qui tient compte de la distance entre les ions pour définir les différentes structures dérivées de la structure pérovskite, suivant l'équation I.12:

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2} \times (R_B + R_O)} \quad \text{où} \quad t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} \times d_{B-O}} \quad \text{Eq. I.12}$$

$R_A, R_B, R_O$  sont les rayons ioniques des atomes A, B, O respectivement

$d_{A-O}, d_{B-O}$  sont les distances cation- oxygène

D'après ce critère, l'empilement de la structure pérovskite est parfait (cubique) si t égale 1, les distorsions de la phase pérovskite sont remarquables si le facteur de tolérance est situé entre les deux valeurs 0,75 et 1

J. B. Phillip and al. [26] ont résumés l'évolution des structure cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance comme suit:

- ❖ Si  $t < 0,75$  ilménite<sup>5</sup>
- ❖ Si  $0,75 < t < 1,06$  (pérovskite)
 

{	$0,75 < t < 0,95$ Distorsion Orthorhombique $0,96 < t < 0,99$ Distorsion Rhomboédrique $0,99 < t < 1,06$ cubique
---	--
- ❖ Si  $t > 1,06$  Distorsion Hexagonal

Mais d'autres auteurs limitent la distorsion de la pérovskite selon le facteur de tolérance et l'expérience par :

- ❖  $t < 1$  une pérovskite ferroélectrique
- ❖  $t > 1$  une pérovskite antiferroélectrique
- ❖  $t = 1$  une pérovskite idéale

### I.3.3. Distorsions de la structure pérovskite idéale [2]

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres  $BO_6$ , leurs mailles présentent alors de légères déformations de type **quadratique**, **rhomboédrique** ou **orthorhombique** dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique. Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont les suivantes (**Figure.I.13**) :

- ❖ les 3 axes d'ordre 4 ( $A_4$ ) dans la phase quadratique.
- ❖ les 6 axes d'ordre 2 ( $A_2$ ) dans la phase orthorhombique.
- ❖ les 4 axes d'ordre 3 ( $A_3$ ) dans la phase rhomboédrique.

<sup>5</sup> Ilménite : c'est une structure coridon ordonné  $AMX_3$  d'un empilement hexagonal compact d'anions, avec les cations occupant les 2/3 des sites octaédriques

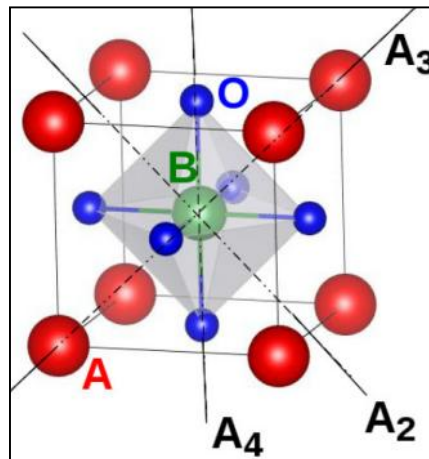


Figure I.13 : Directions de déformations dûes au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.

#### I.3.4. Diagramme de phase de $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

La Figure I.14 donne le diagramme de phase du PZT à la température entre ( 0°C et 500°C) en fonction du pourcentage de Titanate de plomb en solution solide dans du zirconate de plomb, les deux étant miscibles en toute proportion. Ce diagramme est basé sur les travaux dérigés par Shirane [27-29], Jaffe [30], Barnett [31] et Berlincourt [32] et finalement résumé par Jaffe, Cook et Jaffe lors des traitements des céramiques piézoélectriques [33]. Nous pouvons noter qu'une petite zone correspondant à une céramique pauvre en titane est anti-ferroélectrique (noté  $A_0$  sur la Figure I.14) la partie grisée est la zone morphotropique.

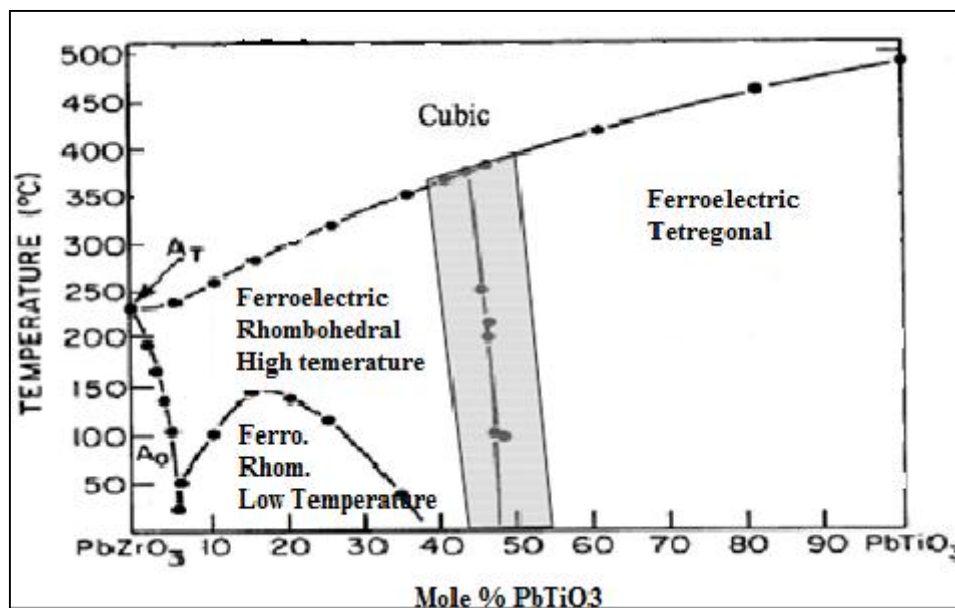


Figure I.14: Diagramme de phase du  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

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 générique :  $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ .

- ❖ 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. C'est dans cet intervalle que les propriétés piézoélectriques du PZT sont les meilleures. [34]

### **I.3.5. Les différents procédés d'élaboration des poudres de PZT**

La préparation des poudres est une étape importante des procédés de mise en forme. L'objectif est d'obtenir une poudre qui permet, d'une part, l'obtention de la microstructure recherchée, généralement dense et homogène, pendant la mise en forme et d'autre part, qui assure une densification satisfaisante au frittage [35-37].

D'après la littérature, on distingue deux voies d'élaboration des poudres de PZT : la voie liquide (voie chimique) et la voie solide conventionnelle (Synthèse par voie sèche) qui est utilisée en industrie.

#### **I.3.5.1. Synthèse par voie liquide**

La synthèse par voie liquide permet d'obtenir des poudres à répartition chimique homogène, elle est définie par transformation d'une solution organométallique en un matériau solide. Les deux techniques principales sont : le procédé de co-précipitation et le procédé de sol gel.

##### ***I.3.5.1.a. La synthèse par Co-précipitation***

Ce procédé est une technique par la voie chimique la plus ancienne utilisée pour la préparation de la poudre de PZT, elle est consistée à utiliser des solutions de nitrates de métaux ajoutées à une solution de KOH. Les hydroxydes des métaux précipités sont filtrés,

séchés à une température de 110°C, ensuite chauffés à l'air entre 600°C et 750°C pendant 24 heures [38, 39]. Le précipité finale est un composé de formule générale  $MR(OH)_x$ .

Généralement, la technique de préparation par co-précipitation donne une poudre de bonne qualité, d'une taille moyenne de grains arrive à l'échelle nanométrique et d'une température de calcination très basse. Par contre cette méthode est plus coûteuse [40] et la gamme de valeur du PH doit être extrêmement commandée afin de précipiter les constituants, il faut contrôler chaque fois la valeur exacte de PH solution d'ordre de précipité, en plus cette méthode est caractérisée par des réactions chimiques très compliquées [41].

#### ***1.3.5.1.b. Le procédé de Sol-gel***

Le terme sol-gel est utilisé pour qualifier l'élaboration des matériaux à partir d'une solution organométallique, la solution de début ou sol évolue suivant divers mécanismes vers un gel qui lui-même, après le traitement thermique, donne le matériau final. Cette méthode est utilisée pour élaborer plusieurs types des céramiques et plus utilisée ces dernières années pour élaborer des couches minces à base de PZT [23]. L'inconvénient major de ce procédé c'est la solubilité de quelque précurseurs, ce qui limite le choix des compositions des poudres [42].

#### ***1.3.5.2. Synthèse par voie solide***

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle.

L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape décisive. Cette voie peut être présentée par deux méthodes :

- La voie solide par calcination
- la voie solide par activation mécanique ou broyage sec (sans présence d'un liquide).

##### ***1.3.5.2.a. La voie solide par calcination***

Ce procédé consiste à faire subir au mélange de poudre (des oxydes ou des carbonates) un cycle thermique au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion, en phase

solide, réagir et former la phase cristalline recherchée ou bien former un mélange de phases différent du mélange de départ.

#### *1.3.5.2.b. La voie solide par activation mécanique (broyage sec)*

La préparation de poudre de type PZT par les méthodes précédentes (par voie liquide ou par voie solide) nécessite l'étape de calcination, mais il y a une autre méthode appelée activation mécanique, dans cette technique l'opération de calcination est négligée et le produit est récupéré par le broyage sec de mélange des oxydes.

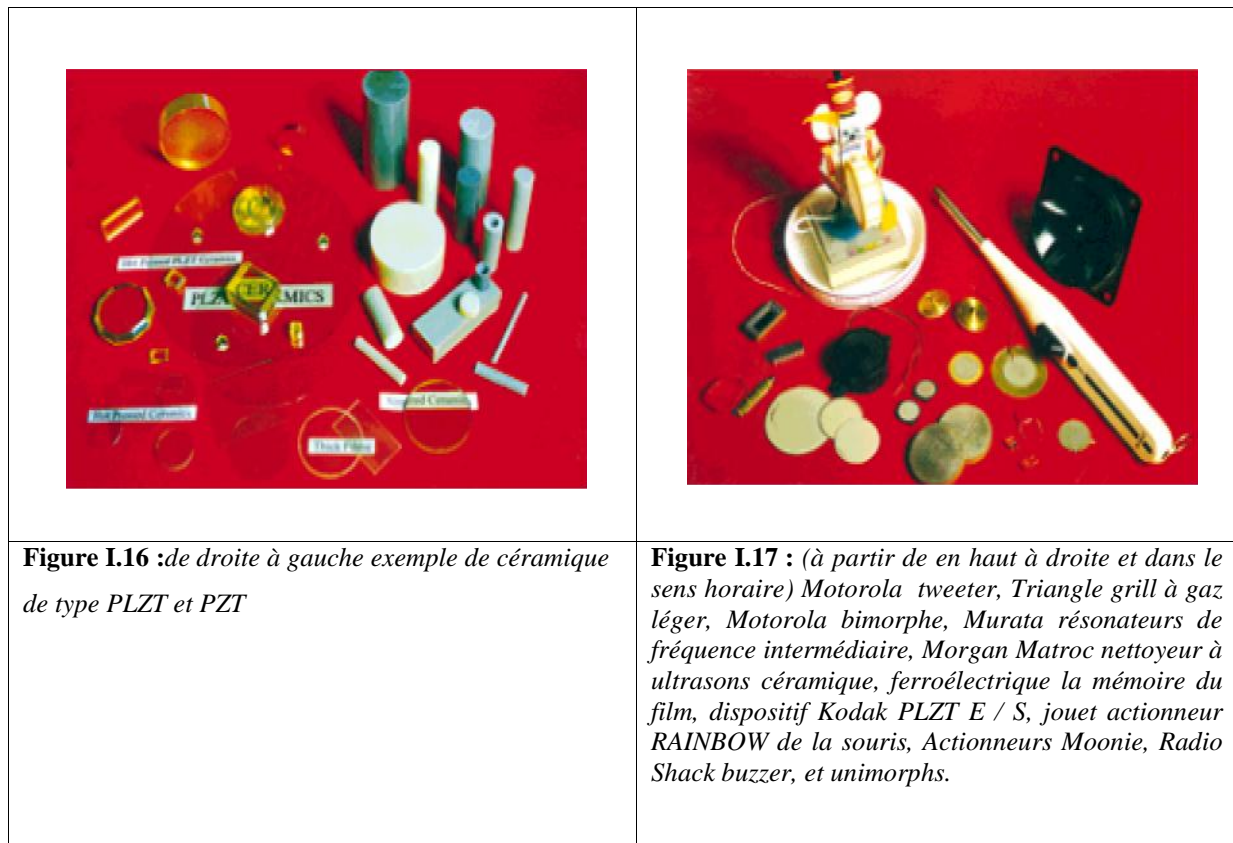
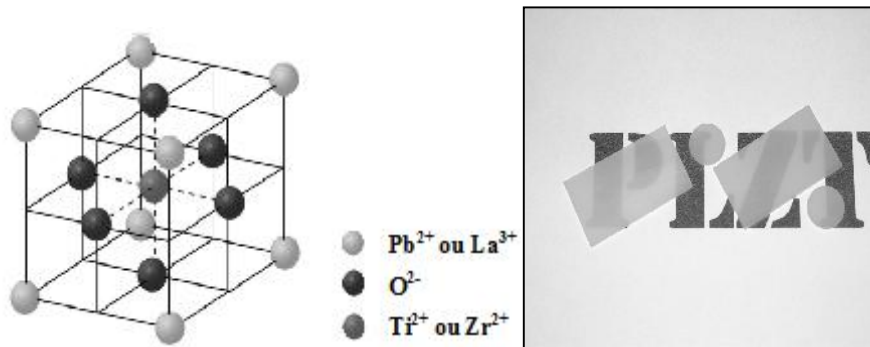
La technique d'activation mécanique ou broyage sec a été de grand succès pour la synthèse des poudres à base de plomb comme PMN, PZN et PZT, c'est une nouvelle technique qui est apparue récemment (depuis 1999) [2]. Elle est formée de la même étape que la synthèse par voie solide et utilise les mêmes matières premières, mais dans cette technique le mélange des poudres après séchage est soumis à un broyage sec de plusieurs heures (> 25 heures), dans un broyeur planétaire à des billes vibrantes, cette opération s'appelle activation mécanique d'après Lee et Kong [2], ces derniers ont montré que les deux avantages principaux de cette méthode sont: la première est la transformation de mélange des poudres en matériau **PZT** de structure pérovskite que se fait directement sans passage par les phases intermédiaires : **PbTiO<sub>3</sub>**, **PbZrO<sub>3</sub>**. Le deuxième avantage est que la réaction entre les oxydes est complète et la poudre obtenue a des particules très fine [2].

La synthèse par voie solide est le procédé industriel le plus largement employé puisqu'il est très économique, plus directe et les moyens utilisés peu-couteux. [22]

## **I.4. Les céramiques à structure pérovskite PLZT**

### **I.4.1. Définition**

Les céramiques PLZT sont de la famille des oxydes électro-optiques transparents [43], (**Figure I.15(a)**), de formule générale  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{(1-x)/4}\text{O}_3)$ . Leurs structures cristallines est de type perovskite  $\text{ABO}_3$ . Le cation A est  $\text{Pb}^{2+}$  de rayon ionique 119 pm ou  $\text{La}^{3+}$  (pm), le cation B est soit un ion  $\text{Zr}^{4+}$  (84 pm), soit un ion  $\text{Ti}^{4+}$  (61 pm) (**Figure I.15(b)**) [44]. La **Figure I.16** [7] montre quelque exemples du céramique et films de type PZT et PLZT mais la **Figure I.17** [7] mentionne quelque applications industrielles des PZT et PLZT .



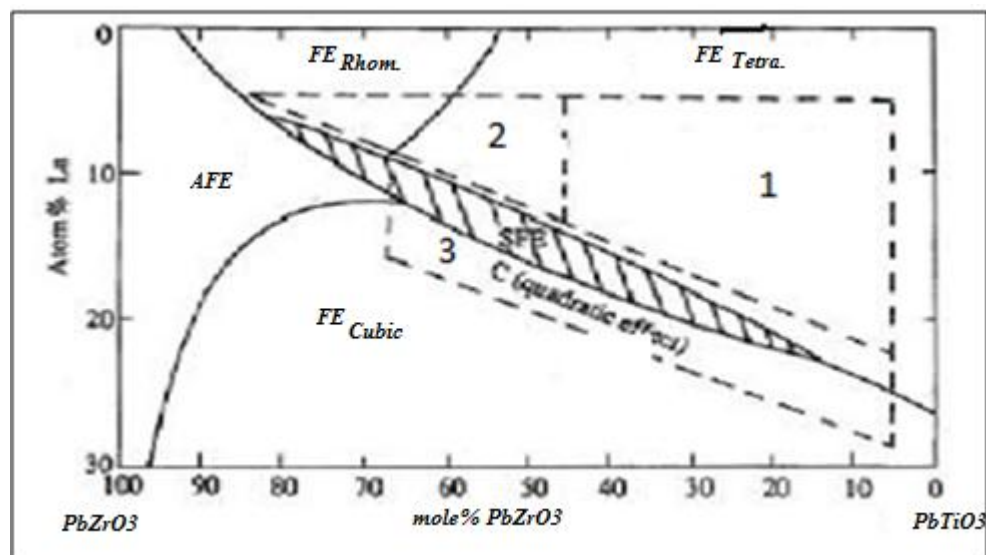
<sup>6</sup> **Composition transparente** : ce type de composition sont synthétiser par la technique 'traitement thermique sous pression

### I.4.2. Diagramme de phase de PLZT [45]

Le dopage des PZT par du lanthane  $\text{La}^{3+}$  conduit à l'obtention d'une céramique transparente par le biais d'une solution solide partielle notée PLZT dont le diagramme de phase (**Figure I.18**) est riche en de nombreuses régions où les composés produits peuvent être anti-ferroélectriques, paraélectriques, ferroélectriques et faiblement ferroélectriques [46- 48].

Trois régions sont repérées du point de vue des propriétés électro-optiques :

- ❖ La région (1) dominée par la présence d'une phase ferroélectrique de symétrie tétragonale qui possède un champ coercitif élevé impliquant une polarisation stable et une dépendance linéaire de la biréfringence en fonction du champ utilisé pour l'analyser et la décomposition d'un signal optique,
- ❖ La région (2) avec un composé possédant un « effet quadratique » qui se traduit par une forte biréfringence induite sous l'effet de l'application d'un champ électrique mis en œuvre dans le cadre de lunettes « anti-flash »,
- ❖ Et enfin, une région (3) où la forte polarisation rémanente associée un faible champ coercitif du composé peut être utilisée pour réaliser des mémoires électro-optiques réversibles capable de stocker de l'information électrique ou optique [49].



**Figure I.18 :** Diagramme de phase du  $\text{Pb La (Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{) O}_3$  [50]

On Remarque bien dans la figure suivante la relation entre le diagramme de phase de PZT et PLZT [7].



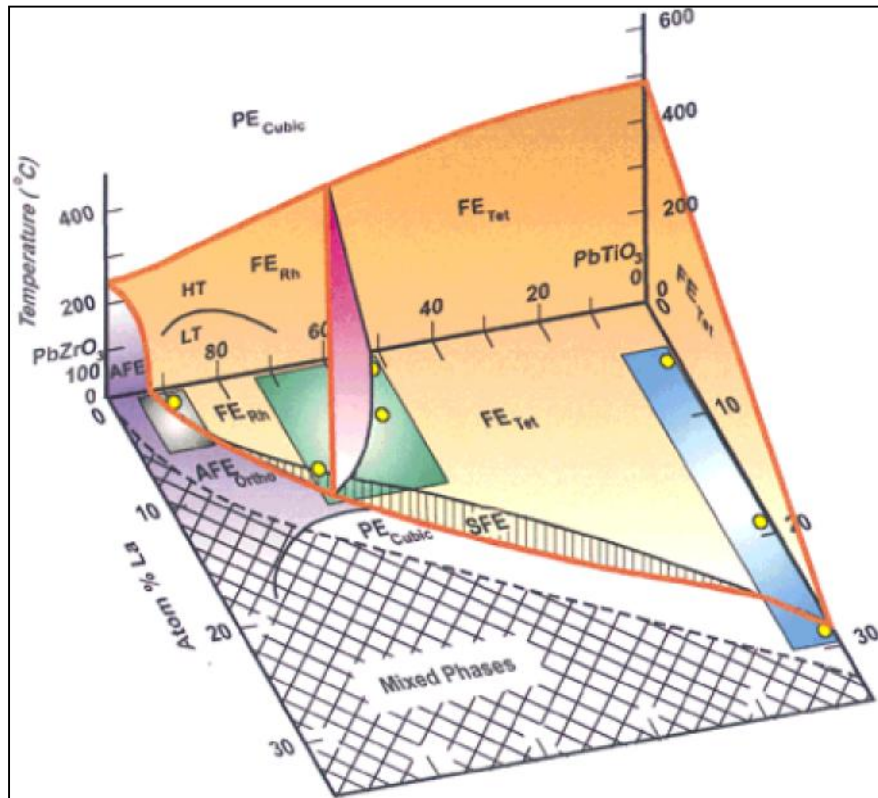


Figure I.19: Diagramme de phase de PZT et PLZT

### I.3.3. Etude bibliographiques sur les PLZT dopés

Les caractéristiques des solutions solides de la famille PZT peuvent être fortement modifiées par le dopant La<sup>3+</sup> en site A en remplacement le plomb, en site B à la place des ions Zr<sup>4+</sup> et Ti<sup>4+</sup> pour former la famille PLZT (Figure I. 20) [51].

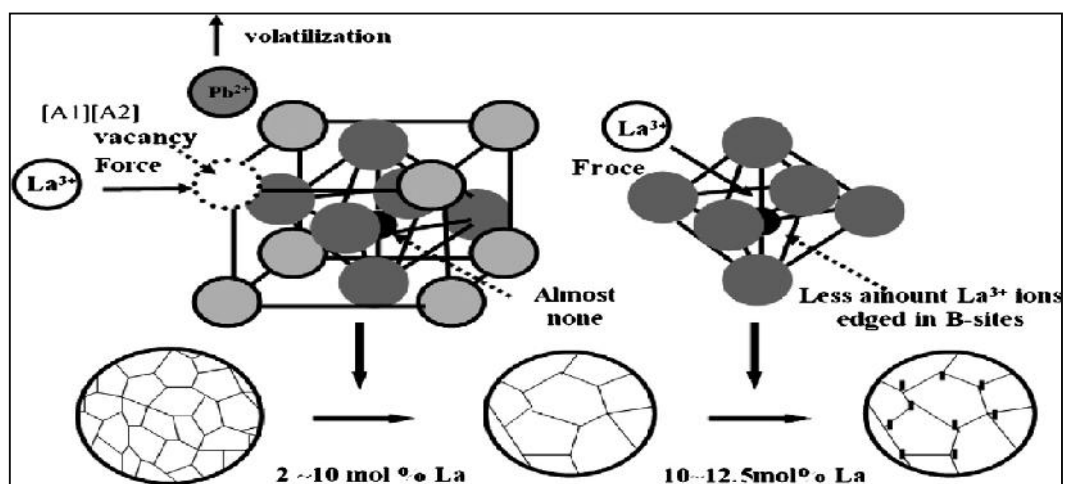
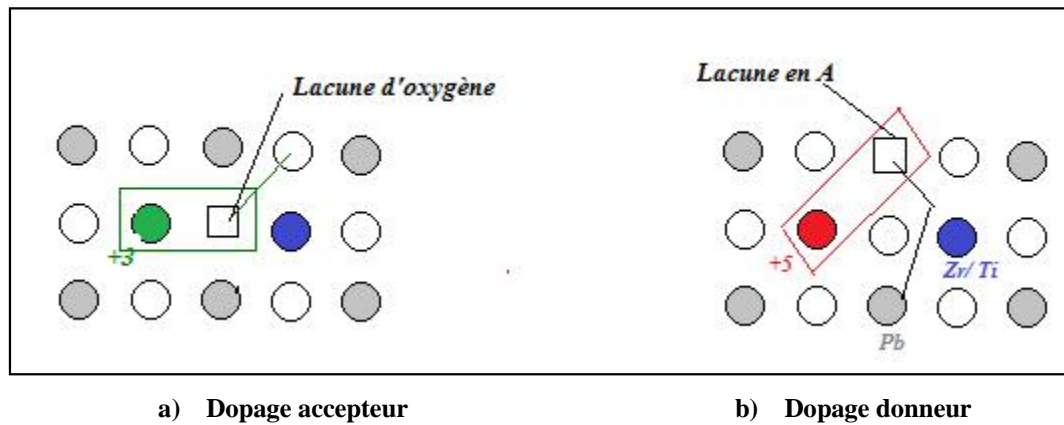


Figure I. 20: La substitution d'ions Pb<sup>2+</sup> de Zr<sup>4+</sup> ou Ti<sup>4+</sup> par La<sup>3+</sup> en matériau PLZT [51]

On note que la substitution par un ion de valence inférieure à l'ion substitué tel que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  (site A) ou  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+/3+}$ ;  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+/3+}$  (site B), provoque la création de lacunes d'oxygène (**Figure I.21**) et une distorsion de la maille pérovskite. La polarisation de ces matériaux est plus difficile car le mouvement des parois de domaines est réduit sous l'application du champ mes leurs caractéristiques restent stable [52].



**Figure I. 21:** Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs[22]

Les substitutions les plus utilisées sont listé dans le **Tableau I.1**

**Tableau I.1:** les substitutions donneurs et accepteurs connu dans la pérovskite PZT

Pb site donneurs	$\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Nd}^{3+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Th}^{4+}$
Pb site accepteurs	$\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Rb}^+$
Ti- Zr site donneurs	$\text{Nd}^{5+}$ , $\text{Ta}^{5+}$ , $\text{Sb}^{5+}$ , $\text{W}^{6+}$
Ti- Zr site accepteurs	$\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Sc}^{3+}$ , $\text{In}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Co}^{3+}$ , $\text{Ga}^{3+}$ , $\text{Mn}^{3+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$
Substitutions isovalentes	$\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ (pour $\text{Pb}^{2+}$ ) $\text{Sn}^{4+}$ (pour Ti- Zr)
Substitution multivalentes	Cr, U

Selon les exigences spécifiques pour les différentes applications des céramiques piézoélectriques, diverses compositions avec le rapport Zr / Ti peuvent être choisi. Par exemple, on favorise une composition proche de FMP pour un matériau à valeur élevée de  $k_p$

et de permittivité [53]. Par contre il est préférable de choisir une composition loin de la FMP pour un matériau à haute qualité mécanique Qm.

On gardant l'application pratique de PLZT, plusieurs dopants ont été ajoutés à la composition privilégiée de La: Zr: Ti au voisinage de la FMP (8:65:35 et 8:60:40) afin d'améliorer les propriétés diélectriques et piézoélectriques des matériaux.

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'étude de l'effet de la substitution au site A, de la pérovskite de système  $Pb_{0,92}(La_{1-z}A_z)_{0,08}(Zr_yTi_{1-y})_{0,98}O_3$ , avec ( $y= 0,65$  et  $0,60$ ) et ( $A= Na^+$  [54,55],  $K^+$  [56,57],  $Li^+$  [58],  $Cs^+$  [59],  $Ca^{2+}$  [60],  $Fe^{3+}$  [61- 63],  $Al^{3+}$  [64-66],  $Ga^{3+}$  [67], sur la structure, les propriétés diélectriques, optiques, pyroélectriques, ferroélectriques, et piézoélectriques.

Dans leurs travaux, Puja Goel et al. [68, 69], ont montré que l'introduction du Bismuth à la composition  $Pb_{0,92}(La_{1-z}Bi_z)_{0,08}(Zr_{0,65}Ti_{0,35})_{0,98}O_3$  avec  $z=0, 0.2, 0.3, 0.4$ , et  $1$  synthétisée par voie chimique, subi une transition de phase du Rhombohedrique ( $z=0, 0.2$ ) jusqu'à la phase Tetragonal ( $z= 0.3, 0.4$ , et  $1$ ). Par contre le comportement relaxeure de la composition diminue avec l'augmentation de la concentration de Bismuth ( $\epsilon = 2.00$  pour  $z=0$  et  $\epsilon = 1.875$  pour  $z=1$ ).

De leurs coté, S. Dutta et al. [70], en utilisant la voie solide pour la synthèse de la composition  $Pb_{0,92}(La_{1-z}Bi_z)_{0,08}(Zr_{0,60}Ti_{0,40})_{0,98}O_3$  avec  $z=0, 0.3, 0.6, 0.9$ , et  $1$ , ont trouvé qu'elle se cristallise seulement sous la phase tetragonale. La température de curie de ces composés augmente de  $170^\circ C$  à  $410^\circ C$  avec l'augmentation de la concentration de Bi et la constante diélectrique atteint  $17044$  à  $1kHz$  pour  $z= 0.9$ . En 2004 [71], la synthèse de la même composition par voie sol- gel à permis de diminué la taille moyenne des grains de ( $0,18\mu.m$ ) jusqu'à ( $0,27$  nm), et aussi les chercheurs ont complétés leurs résultats par l'étude pyroélectrique et piézoélectrique de la solution solide.

R.N.P. Choudhary et al. [72], ont confirmés la formation d'une seul phase Tetragonale on utilisant les résultats de DRX et l'affinement structural de la solution solide PLBZT même avec le rapport Zr/ Ti ( $53/ 47$ ) synthétisé par voie chimique.

La diffusion de l'antimoine  $Sb^{3+}$  dans la solution solide  $Pb_{0,9}(La_{1-z}Sb_z)_{0,1}(Zr_{0,55}Ti_{0,45})_{0,975}O_3$  a été étudié par Radheshyam Rai et al. [73], car ils ont montré quelle se cristallise sous une seule phase tétragonale et elle à un comportement relaxeure avec les meilleures paramètres physiques attribué à  $z= 0.7$  ( $\epsilon_{max}=17589$ ,  $T_c= 295^\circ C$ ,  $E_a= 0.52$  eV,  $Q = 1.91$ ), par contre ils ont trouvés on 2004 [74], que le dopage de la même composition par

$\text{Sb}^{3+}$  mais avec le rapport (Zr/ Ti) (65/ 35), la formation d'une seule phase orthorhobique et les meilleures paramètres physiques propre à la concentration  $z= 0.5$  ( $\epsilon_{\text{max}}= 4561$ ,  $T_c= 244^\circ\text{C}$ ,  $E_a= 0.15$  eV,  $\mu = 1.75$ ).

L'utilisation de l'ion  $\text{Sb}^{3+}$  n'est pas limitée au site A de la pérovskite de PZT, mais elle a dépassé au site B on l'associe avec d'autre éléments comme Mn [75- 79] ou Mn avec W et Nb, en améliorant les propriétés piézoélectriques pour plusieurs applications comme le transformateur piézoélectrique [80].

## I.5. Les composés à structure pyrochlore

Les matériaux céramiques à base de pyrochlore sont connus par leurs très grand nombre d'applications dans l'industrie [81].

### I.5.1.définition [81]

La phase pyrochlore à pour formule générique  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ . Dans cette formule, A est un cation métallique trivalent, typiquement un lanthanide ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  ....etc.) et B un cation métallique tétravalent (dans notre cas  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$ ).

Ces matériaux cristallisent dans la structure cubique et appartiennent au groupe d'espace  $\text{Fd}3\text{m}$  (**Figure I.21 a et b**). Ils ont une structure qui dérive de la structure fluorine, avec deux sites cationiques et  $1/8$  d'anions en moins. En fait, une maille unitaire pyrochlore peut être vue comme 8 mailles unitaires fluorine qui contiennent chacune en moyenne une lacune d'oxygène. Comme le décrit Liu et al. [82] elle est ainsi formée d'octaèdres  $\text{ZrO}_6$  connectes entre eux par un ion trivalent et les lacunes sont distribuées de manière homogène entre les ions  $\text{A}^{3+}$ ,  $\text{B}^{4+}$  et  $\text{O}^{2-}$ . La structure pyrochlore est décrite par deux paramètres structuraux indépendants : le paramètre de maille  $a$ , et le paramètre atomique  $x$  qui fixe la position des ions oxygène localisés en  $(x, 1/8, 1/8)$ . Les cations s'empilent selon un système cubique à faces centrées dans lequel les atomes A occupent les sites  $(1/2, 1/2, 1/2)$  et les ions  $\text{Zr}^{4+}$  occupent les sommets de la maille. Il existe deux sites pour les oxygènes : les sites  $\text{O}_1$  localisés en  $(3/8, 3/8, 3/8)$ , et  $\text{O}_2$  localisés en  $(x, 1/8, 1/8)$ . En plus de cela, un site interstitiel est positionné en  $(1/8, 1/8, 1/8)$ . Les sites  $\text{O}_2$  adoptent des positions d'équilibre si le paramètre  $x$  a une valeur comprise entre 0,3125 et 0,375, ce qui modifie localement la coordination des atomes A et B. Dans une structure pyrochlore parfaite, c'est-à-dire quand  $x$  vaut 0,3125, les atomes A et B sont en coordination 8.

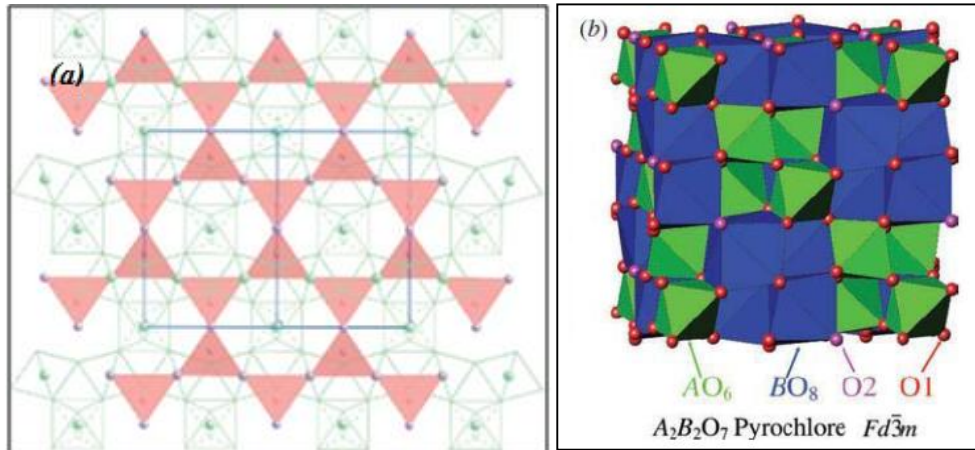


Figure I. 21 (a) [83] et (b) [84] Pyrochlore  $A_2B_2O_7$  de type cubique. (1/8 de maille).

### I.5.2. La phase pyrochlore comme phase secondaire

Souvent, on peut distinguer la phase pyrochlore comme phase secondaire au cours de la synthèse des PZT [85- 91] ou PLZT [92- 93] en utilisant les différentes méthodes de synthèse.

Le pic caractéristique de cette phase secondaire se situe dans l'intervalle angulaire [  $2\theta = 28,5 - 29,5$ ] sur les diffractogrammes de diffraction des rayons X et aussi on peut l'identifier par sa forme générale octaédrique sur les micrographes de MEB (Figure I. 22) [94, 96].

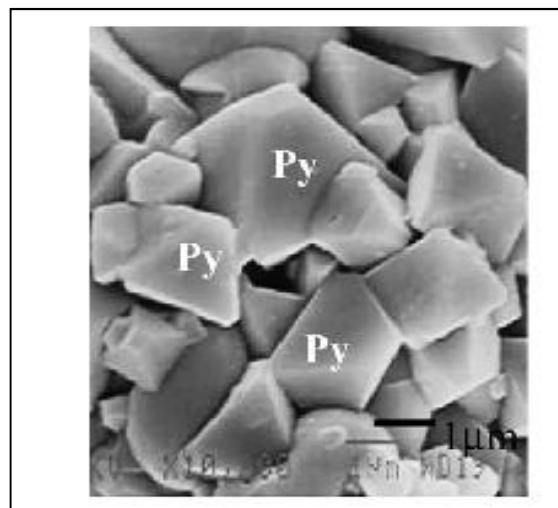


Figure I. 16: La forme de la phase pyrochlore sur un micrographe MEB

## I.6. Conclusion

L'amélioration des performances de point de vue propriétés électriques des composants pour l'électronique peut être obtenue par la recherche de nouvelles méthodes de synthèse ou par modification des compositions existantes par adjonction d'un ou plusieurs éléments.

L'objectif de cette étude est la synthèse et la caractérisation structurale et électrique de nouveaux matériaux PLZT substitués au même temps au site A par  $\text{Bi}^{3+}$  et au site B par  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Sb}^{3+}$  selon la formule suivante  $\text{Pb}_{0,95} (\text{La}_{1-z} \text{Bi}_z)_{0,05} [(\text{Zr}_{0,6} \text{Ti}_{0,4})_{0,95} (\text{Mn}_{1/3} \text{Sb}_{2/3})_{0,05}] \text{O}_3$  avec  $z=0.00, 0.02, 0.04, 0.06$  et  $0.08$ , en vue d'application comme condensateurs multicouches.

Nous exposerons aux cours du chapitre suivant le processus suivis pour la formation des matériaux céramiques à base de PLZT substitués.

## Références bibliographiques

- [1] **M. Khachane**, *Etudes des matériaux ferroélectriques (céramiques et couche minces à base de niobates alcalio-terreux et multicouche ferroélectriques-catalytiques pour capteur de gaz*, Thèse de Doctorat en chimie des matériaux, Univ. Toulon (France), 2008
- [2] **A. Aydi**, *Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ ou relaxeur de formule  $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$  ( $M = \text{Ba, Ca}$ )*, Thèse de Doctorat en physique, Univ. SFAX (Tunisie), 2005
- [3] **Thi Kim Anh BUI MEURA**, *Réalisation des couches minces PMN-PT dans la technologie MEMS pour les applications hyperfréquences*, thèse de doctorat, Univ. Paris-Sud (France), 2012.
- [4] **R.C. Smith**, *Smart Material Systems – Model development*, Society of Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia (USA), 2005
- [5] **W.G. Cady**, *Piezoelectricity*, McGraw-Hill, New York (USA), 1946.
- [6] **C. Laulhé**, *Structure locale dans un ferroélectrique relaxeur :  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$* , Thèse de Doctorat en physique des matériaux, INP de Grenoble (France), 2007
- [7] **G.H. Haertling**, *Ferroelectric ceramics: History and technology*, Journal of American Ceramic Society, vol. 82, 797-818, 1999
- [8] **H. Lidjici**, *Etude, élaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques*, Thèse de Doctorat en électronique, Univ. Constantine (Algérie), 2011
- [9] **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
- [10] **Y. Xuy**, *Ferroelectric materials and their application*, North Holland, 1991, PP. 21-23
- [11] **L.-E. Cross, K.-H. Härdtl**, *Ferroelectrics. Encyc. Chem. Technol.*, 1980.
- [12] **N. Boccara**, *Symétries brisées : théorie des transitions avec paramètre d'ordre*, Paris: Hermann, 1976

- [13] **J.-R. Duclere**, *Croissance épitaxiale par ablation laser et caractérisations de couches minces du matériau ferroélectrique  $SrBi_2Nb_2O_9$* , Université de Rennes: Rennes (France), 2002, p. 228.
- [14] **C. Kittel**, *Physique de l'état solide*, Paris: Dunod, 1998
- [15] **P. W. Anderson**, *Physics of Dielectrics*, ed. by G. I. Skanavi, K. V. Filipova, Proc. 2nd All. Union Conf. Phys. Dielectrics, (Acad. Sc. URSS, Moscou), 1960, p 290.
- [16] **W. Cochran**, *Physic Review Letter*, 3, 1959, 412.
- [17] **E. C. Subbarao**, *Ferroelectrics*, 5, 1973, p. 267
- [18] **J. Vasalek**, *Phys. Rev.*, 17, 1921, p. 475
- [19] **G. Busch, P. Scherrer**, *Naturwiss*, 23, 1935, p. 735
- [20] **E. Mercadilli**, *Multilaminati piezoelectrics a gradiente funzionle*, thèse doctorat, Univ. degli Studi di Bologna (Italie), 2010
- [21] **B. Jaffe, R.S. Roth, S. Marzullo**, *Piezoelectric properties of lead zirconate- lead titanate solid-solution ceramics*, *J. Appl. Phys.*, 25, 1954, pp. 809–810
- [22] **A. Hizebry**, *Propagation de fissures dans les céramiques piézoélectriques de type PZT : effet de dopage au potassium et au niobium*, thèse doctorat en génie des matériaux, Lyon (France), 2007
- [23] **C. Millon**, *Contributions à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystèmes piézoélectriques*, thèse doctorat en dispositifs de l'électronique intégrée, INSA Lyon (France), 2003.
- [24] **Z. Necira**, *Etude structurale et physique des céramiques à base d'oxyde de type PZT, mémoire de magistère en Sciences des matériaux, Univ. Biskra (Algérie)*, 2005
- [25] **V. M. Goldschmit**, *Geochem, Vert. Elem.*, 1927, pp.7, 8
- [26] **J.B. Phillip, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross**, *Structural and dopping effects in the half-metallic double perovskite  $A_2CrWO_6$  (A= Sr, Ba, and Ca"*, *Phs. Rev.*, B28, 2003, 1444 (13 pages)
- [27] **G. Shirane, D.A. Takeda**, *Phase transition in solid solutions  $PbZrO_3$  and  $PbTiO_3$ . I. Small concentration of  $PbTiO_3$* , *Journal of the physical Society of Japan*, Vol.7, No.1, 1952, pp. 5- 11.



- [28] **G. Shirane, K. Suzuki, D.A. Takeda**, *Phase transition in solid solutions  $PbZrO_3$  and  $PbTiO_3$ . II. X-ray study*, Journal of the physical Society of Japan, Vol.7, No.1, 1952, pp.12- 18.
- [29] **G. Shirane, K. Suzuki**, *Crystal structure of  $Pb(Zr-Ti)O_3$* , Journal of the physical Society of Japan, Vol.7, No.3, 1952, pp.333.
- [30] **B. Jaffe, R.S. Roth, S. Marzullo**, *Properties of piezoelectric ceramics in the solid-solution series lead titanate – lead zirconate-lead oxide: tin oxide and lead titanate-lead hafnate*, Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1955, Vol.55, No.5, pp.239- 254.
- [31] **H. M. Barnett**, *Evidence for a new phase boundary in the ferroelectric lead zirconate- lead titanate system*, Journal of Applied Physics, Vol. 33, No.4, 1962 p.1606.
- [32] **D. Berlincourt, H. H. A. Kruger, B. Jaffe**, *Stability of phases in modified lead zirconate with variation in pressure, electric field, temperature and composition*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 25, No. 7, 1964, pp. 659- 674
- [33] **B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe**, *Piezoelectric ceramics*, New York: Academic Press (USA), 1971
- [34] **F. Kahoul**, *Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP), thèse doctorat en Génie chimique, Univ. Biskra (Algérie), 2013*
- [35] **L.D. Depero, L. Sangaletti and F. Parmigiani**, *Structure modeling based on the oxygen sublattice feature in the perovskite family*, *In Proceedings of the Symposium of Material research Society, Boston-USA 1997*, 461-466
- [36] **J. Zheng and J.S. Reed**, *Effect of particles packing characteristics on Solid-Sintering*, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, 1989, 810-817
- [37] **D.B. Assolant**, *Chimie physique du frittage*, Edition Hermès, Paris, 1993, 348.
- [38] **G. Xu, W. Weng, J. Yao, P. Du, G. Han**, *Low temperature synthesis of lead zirconate titanate powder by hydroxide co-precipitation*, *Microelectronic Engineering* 66, 2003, pp. 568–573.
- [39] **R. Djenhi, F. Chouikh**, *Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes de type Ruddlesden-Popper  $La_{3-x}Ca_xMn_2O_7$  en vue de les utiliser comme électro-catalyseur*, magistère en Génie des matériaux, Université de Jijel (Algérie), 2007

- [40] **J. m. Lee, D. m. Xue, J. Wang**, *Effect of mechanical activation on the sintering and dielectric properties of oxide derived PZT*, Published by Elsevier Science Ltd, Vol. 47, No. 9, 1999, pp. 2633- 2639.
- [41] **F.Djedid**, *Elaboration et caractérisation diélectriques des matériaux ferroélectriques de type PZT*, Mémoire de magistère en chimie, université de m'silla (Algérie), 2009
- [42] **D. Fasquelle, J.C. Carru, S. Euphrasie, P. Pernod, S. Daviero-Minaud**, *Caractérisations physico-chimiques et électriques de films ferroélectriques synthétisés par voie hydrothermale. Acte Communication, Actes du 16ème Colloque Optique Hertzienne et Diélectriques (OHD)*, 2001.
- [43] **G. H. Haertling**, *Electro-optic Ceramics and Devices, Electronic Ceramics*, Edited by L. M. Levinson. Marcel Dekker, New York (USA), 1988, pp. 371–492
- [44] **Z. Radoslaw, M.Czerwec, J. Ilczuk**, Transparent PLZT ceramics and their practical use.
- [45] **F. Remendier**, *Utilisation de la voie chimique pour le dépôt de films minces de matériaux ferroélectriques de structure perovskite*, Thèse de Doctorat en Sciences des Matériaux Céramiques, Univ. Limoges (France), 2006
- [46] **G.A. Smolenskii, and A.I. Agranovskaya**, *Sov. Phys. Tech. Phys.*, **3**, 1958, p. 1380
- [47] **I.G., Siny, C.-S. Tu, and V.H. Schmidt**, *Phys. Rev. B*, **51**, 1995, p.5659
- [48] **G.A. Smolenskii**, *Soviet Physics - Solid State*, 1961. **2**: p. 2651.
- [49] **C.-S. Tu, I.G. Siny, and V.H. Schmidt**, *Brillouin scattering in  $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$* , *Ferroelectrics*, **152**, 1994, p. 403-408.
- [50] **G. H. Haertling**, *Ferroelectrics*, **75**, 25, 1987.
- [51] **B. Tang, H. Fan, S. Ke, L. Liu**, *Microstructure evolutions and electrical properties of  $Pb_{1-x}La_x(Zr_{0.56}Ti_{0.44})_{1-x}O_3$  ceramics*, *Materials Science and Engineering B* **138**, 2007, pp. 205–209
- [52] **L. Simon**, *Elaboration et caractérisation de films épais piézoélectriques sérigraphiés sur alumine, silicium, aciers inoxydables et vitrocéramiques*, Thèse de doctorat en Electronique et Electrotechnique, INSA- Lyon (France), 2002
- [53] **D.Berlincourt, C. Cmolik, H.Jaffe**, *Proc. IRE* **48**, 1960, 220.
- [54] **S Shannigrah, R.N.P. Choudhary, H. N. Acharya and T. P. Sinha**, *phase transition in sol gel –derived Na – modified PLZT ceramics*, *J. Phys. D : Apply. Phys.*, **32**, 1999, pp. 1539- 1547

- [55] **D. K. Mahato, R. K. Choudhary**, *Piezoelectrics characteristics of spray dried PLZT ceramics modified by Sodium*, Journal Of Materials Science, 39, 2004, pp.3779- 3781
- [56] **K. L. Yadav and R. N. P. Choudhary**, *Structural and electrical properties of PZT (La, K) ceramics*, Mater. Lett., 16, 1993, pp. 291- 294
- [57] **S Shannigrah, R.N.P. Choudhary, H. N. Acharya**, *Microstructure and electrical characterizations of K- modified PLZT*, Journal Of Materials Science, 35, 2000, pp. 1737- 1742
- [58] **H. R. Rukmini, R.N.P. Choudhary, D. L. Prabhakara**, *Effect of Sintering temperature on dielectric properties of Pb 0.91(La<sub>1-x/3</sub>Li<sub>x/3</sub>)<sub>0.09</sub>(Zr<sub>0.65</sub>Ti<sub>0.35</sub>)<sub>0.9775</sub>O<sub>3</sub>ceramics*, Materials Letters, 44, 2000, 96- 104
- [59] **J. Ray, P. Hing and R. N.P Choudhary**, *Diffuse phase transition in sol gel prepared modified Pb( La,Cs)(Zr Ti)O<sub>3</sub>*, Materials Letters, 51, 2001, pp. 434- 443
- [60] **Md. A. Mohiddon and K. L. Yadav**, *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation*, 15(5), 2008
- [61] **R. Rai, S. Sharma, N. C. Soni, R. N. P. Choudhary**, *Investigation of structural and dielectric properties.....ceramics*, Physica B: Condensed Matter, 382(1-2), 2006, pp.
- [62] **S. Dutta, R.N.P. Choudhary, P. K. Shina**, *Synthesis and characterization of Fe<sup>3+</sup> modified PLZT ferroelectrics*, Journal Mater. Science Mater. Electron. , 14, 2003, pp. 463- 469
- [63] **R. Rai, S. Sharma, R.N.P. Choudhary**, *Dielectric and piezoelectric studies of Fe doped PLZT ceramics*, Materials Letters, 59, 2005, pp. 3921 – 3925
- [64] **S. Dutta, R.N.P. Choudhary, P. K. Shina**, *Structural, dielectric and electrical properties of Al<sup>3+</sup> modified PLZT ceramics*, Materials letters, 58, 2004, 2735- 2740
- [65] **R. Rai, S. Sharma, R. N. P. Choudhary**, *Effect of Al doping on structural and dielectric properties of PLZT ceramics*, J. Mater. Scie., 41, 2006, pp. 4259- 4265
- [66] **S. Dutta, R.N.P. Choudhary, P. K. Shina**, *Structural, dielectric and piezoelectric properties of aluminium doped ceramics prepared by sol- gel route*, Journal of Alloys and Compounds, 430, 2007, 344- 349
- [67] **S. Dutta, R.N.P. Choudhary, P. K. Shina**, *Impedance spectroscopy studies on Ga-ion-modified PLZT ceramics*, Phys. Statu. Solidi., 202(6), 2005, p. 1172
- [68] **P. Goel, K. L. Yadav, A. R. James**, *Double doping effect on the structural and dielectric properties of PZT ceramics*, J. Phys. D: Appl. Phys., 37, 2004, 3174- 3179

- [69] **P. Goel, K. L. Yadav**, *Substitution site effect on structural and dielectric properties of La- Bi modified PZT*, J. Mater Sci., 42, 2007, 3928- 3939
- [70] **S. Dutta, R.N.P. Choudhary, P. K. Shina**, *Ferroelectric phase transition in Bi-doped PLZT ceramics*, Materials Science and Engineering, B98, 2003, 74- 80
- [71] **R. Raia, S. Sharma**, *Structural and dielectric properties of (La, Bi) modified PZT ceramics*, Solid State Communications, 129, 2004, 305–309
- [72] **R.N.P. Choudhary, J. Mal**, *Phase transition in Bi- modified PLZT ferroelectrics*, Materials Letters, 54, 2002, 175- 180
- [73] **R. Raia, S. Sharma, R.N.P. Choudhary**, *Structural and dielectric properties of  $Pb_{0.9}(La_{1-y}Sb_y)_{0.1}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{0.975}O_3$  ferroelectric ceramics*, Materials Letters, 57 , 2003, pp3574–3580
- [74] **Z. G. Zhu, G. R. Li, Z. J. Xu, W. Z. Zhang, Q. R. Yin**, *Effect of PMS modification on dielectric and piezoelectric properties in  $xPMS-(1-x)PZT$  ceramics*, J. Phys. D: 38, 2005, pp. 1464- 1469
- [75] **J. Yoon, H. W. Kang, S. I. Kuckeiko, H. J. Jung**, *Piezoelectric Properties of  $Pb[Zr_{0.45}Ti_{0.5-x}Lu_x(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}]O_3$  Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc., 81(9), 1998, 2474- 2476
- [76] **Y. K. Gao, K. Uchino, D. Viehland**, *Rare Earth Metal Doping Effects on the Piezoelectric and Polarization Properties of  $Pb(Zr,Ti)O_3$ - $Pb(Sb,Mn)O_3$  Ceramics*, J.Appl. Phys. 92, 2002, pp. 2094- 2099
- [77] **Z.G. Zhu, G.R. Li, L.Y. Zheng and Q.R. Yin**, *Microstructure, domain morphology and piezoelectric properties of Si-doped  $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ - $Pb(Zr,Ti)O_3$  systems*, doi:10.1016/j.mseb.2005.01.004
- [78] **Zhigang Zhu, Kyle Jiang, Graham J Davies, Guorong Li, Qingrui Yin and Suzie Sheng**, *Dielectric relaxation behavior in  $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ - $Pb(Zr,Ti)O_3$  systems*, Smart materials and structures, vol. 15, n°5, 2006, pp. 1249-1254
- [79] **M.S. Yoon, Y.M. Kim, S.Y. Kweon, T. W/ Hong, Y.G. Lee, S.L. Ryu, I. H. Kim, H. J. Kim, S. C. Urs**, *Effects of ZnO on the piezoelectric properties of  $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ - $Pb(Zr,Ti)O_3$  ceramics*, Journal of electroceramics, 2007, vol. 18, n°1-2, pp. 73-75
- [80] **H. Li, Z. Yang, X. Zong, Y. Chang**, *High electrical properties of W-additive Mn-modified PZT-PMS- PZN ceramics for high power piezoelectric transformers*, Materials science and engineering B, xxx, 2006, xxx-xxx

- [81] **J. Fenech**, *Nouvelles compositions de revêtements de zircone substituée (Y, La, Sm, Er) élaborés par la voie sol-gel : Application aux barrières thermiques multicouches*, thèse de doctorat en Sciences et Génie des Matériaux, Univ. Toulouse (France), 2010
- [82] **B. Liu, J.Y. Wang, Y.C. Zhou, T. Liao, F.Z. Li**, *Theoretical elastic stiffness, structure stability and thermal conductivity of  $La_2Zr_2O_7$  pyrochlore*, *Acta Materialia*, 55, 2007, pp. 2949-2957
- [83] **C. De La Fontaine, S.L. Heath, F. Livens, M.C. Stennett, D.P. Reid, and N.C. Hyatt**, *Synthesis and characterization of a new pyrochlore solid solution for actinide immobilization:  $Y_2Ti_{2-2x}Fe_xNb_xO_7$* , DIAMOND'10 Conference 15-16 December 2010 Manchester, UK
- [84] **Yun Liu, Ray L. Withers, Hai Binh Nguyen, Kim Elliott**, *Displacive disorder and dielectric relaxation in the stoichiometric bismuth-containing pyrochlores,  $Bi_2M^{III}NbO_7$  ( $M = 1/4 In$  and  $Sc$ )*, *Journal of Solid State Chemistry*, 182, 2009, pp. 2748–2755
- [85] **C.D.E. Lakeman, Z. Xu, and D.A. Payne**, *On the evolution of structure and composition in solgel-derived lead zirconate titanate thin layers*, *Journal of Materials Research*, 10(8), 1995, pp. 2042-2051.
- [86] **A.L. Hector, and S.B. Wiggin**, *Synthesis and structural study of stoichiometric  $Bi_2Ti_2O_7$  pyrochlore*, *Journal of Solid State Chemistry*, 177(1), 2004, pp. 139 -145
- [87] **K. Raju, P. Venugopal Reddy**, *Synthesis and characterization of microwave processed PZT material*, *Current Applied Physics* 10, 2010, pp. 31–35
- [88] **Seung-Ho Lee, Chang-Bun Yoon, Sung-Mi Lee, Hyoun-Ee Kim**, *Reaction sintering of lead zinc niobate–lead zirconate titanate ceramics*, *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 2006, pp. 111–115
- [89] **S.-J. Yoon, J. H. Moon, H.-J. KIM**, *Piezoelectric and mechanical properties of  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ – $Pb(Y_{2/3}W_{1/3})O_3$  (PZT–PYW) ceramics*, *Journal Of Materials Sciences*, 32, 1997, pp. 779-782
- [90] **Hyeung Gyu Lee · Ji Hyun Choi · Eung Soo Kim**, *Low-temperature sintering and electrical properties of  $(1-x)Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ – $xPb(Cu_{0.33}Nb_{0.67})O_3$  ceramics*, *J Electroceram.*, 17, 2006, pp. 1035–1040, DOI 10.1007/s10832-006-0384-1
- [91] **N. Vittayakorn, G. Rujijanagul · X. Tan, H. He, M. A. Marquardt, D. P. Cann**, *Dielectric properties and morphotropic phase boundaries in the  $xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ – $(1-x)Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$  pseudo-binary system*, *J Electroceram.*, 16, 2006, pp. 141–149, DOI 10.1007/s10832-006-4927-2

- [92] **P. Goel, S. Sharma, K. L. Yadav and A. R. James**, *Structural and dielectric properties of phosphorous-doped PLZT ceramics*, PRAMANA journal of physics , Indian Academy of Sciences Vol. xx, No. xxxxxxxx , 2005, pp. 1-7
- [93] **H. WANG, Ji-Wen Xu, Chang-Lai Yuan, and L. YANG**, *Effects of Bi doping on dielectric and ferroelectric properties of PLBZT ferroelectric thin films synthesized by sol-gel processing*, Bull. Mater. Sci., Vol. 36, No. 3, 2013, pp. 389–393
- [94] **R. Yimniruna, S. Anantaa, P. Laoratanakulb**, *Dielectric and ferroelectric properties of lead magnesium niobate–lead zirconate titanate ceramics prepared by mixed-oxide method*, Journal of the European Ceramic Society, xxx, 2004, xxx–xxx
- [95] **R. Yimniruna, S. Anantaa, P. Laoratanakulb**, *Effects of  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  mixed-oxide modification on dielectric properties of  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  ceramics*, Materials Science and Engineering, B112, 2004, pp. 79- 86
- [96] **R. Yimniruna, S. Anantaa, P. Laoratanakulb**, *Dielectric and ferroelectric properties of lead magnesium niobate–lead zirconate titanate ceramics prepared by mixed-oxide method*, Journal of the European Ceramic Society 25, 2005, pp. 3235–3242

## II.1.Introduction

En général, la synthèse de la céramique fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être rassemblées en quatre parties

- Synthèse ou préparation de poudre
- Calcination ou chamottage
- Mise en forme
- Frittage

Ces étapes d'élaboration de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes cruciales dans le procédé de fabrication de la céramique [1].

Ce chapitre présente les différentes étapes de la synthèse des poudres de **PLBZMST** par la méthode classique (solide –solide). Les différentes techniques de caractérisation sont aussi présentées.

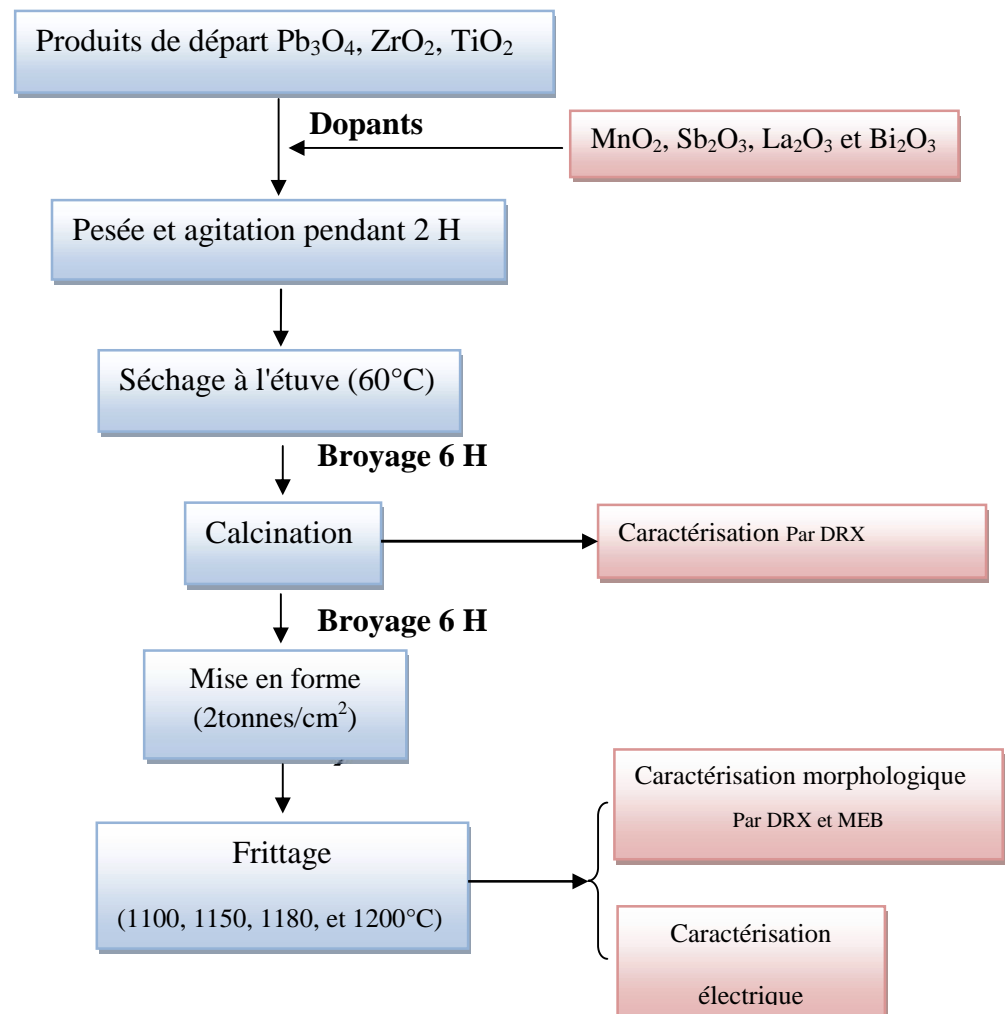
## II.2. Synthèse de céramiques : le procédé voie solide

Nous avons élaboré différentes compositions de poudre ferroélectriques de PLZT dans la zone Zr/ Ti (60/ 40) dopées au Bismuth, manganèse et l'antimoine. Les cinq nuances répondent aux compositions chimiques suivants **Pb<sub>0.95</sub> (La<sub>1-z</sub>Bi<sub>z</sub>)<sub>0.05</sub> [(Zr<sub>0.6</sub>Ti<sub>0.4</sub>)<sub>0.95</sub> (Mn<sub>1/3</sub>Sb<sub>2/3</sub>)<sub>0.05</sub>]**O<sub>3</sub>** avec **z=0.00, 0.02, 0.04, 0.06 et 0.08** abrégé PLBZMST 100/0, 80/20, 60/40 et 40/60 selon le rapport La/ Bi.**

Pour la synthèse de nos échantillons, nous avons opté pour la méthode par voie solide « dite méthode classique » qui est la plus utilisée au laboratoire et à l'industrie. Elle est facile à mettre en œuvre et nécessite relativement peu de matériel [2, 3] (voire chapitre I page22, 23).

### II. 2.1. Les étapes du procédé voie solide

Les différentes étapes de la méthode de synthèse des échantillons, par voie classique, peuvent être résumées dans l'organigramme suivant (**figure II.1**)



**Figure II.1 :** Les principales étapes d'élaboration des céramiques de PLBZMST.

### II.2.1.1. produits de départ

Notre solution solide PLBZMST est préparée à partir du mélange des produits de départ (oxydes de base et dopants).

#### II.2.1.1.a. Les oxydes de bases

Les oxydes de bases utilisés dans la synthèse de nos échantillons sont :  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , dont les taux de pureté sont donnés dans le Tableau II.1.



**Tableau II.1 :** *Caractéristiques des oxydes de bases*

Oxydes de bases	Masse molaire (g/mole)	Degré de pureté (%)	Le fournisseur
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	685.57	97	Accros
TiO <sub>2</sub>	79.87	99	Alfa Aesar
ZrO <sub>2</sub>	123.22	99	Alfa Aesar

### II.2.1.1.b. Les dopants

Les zircono-titanate de plomb PZT sont des matériaux largement utilisés dans diverses applications, mais rarement dans la formulation chimique simple. Ils sont souvent modifiés par l'introduction d'élément de substitution (dopants) dans les sites-A ou les sites-B, de leur structure pérovskite ABO<sub>3</sub>.

Notre choix est porté sur l'oxyde de lanthane (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), l'oxyde de Bismuth (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), l'oxyde de manganèse (MnO<sub>2</sub>) et l'oxyde d'antimoine (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et le Tableau II .2 ci dessous mentionne les caractéristiques de ces dopants.

**Tableau II.3 :** *Les masses molaires, les degrés de puretés et le fournisseur des dopants*

Les dopants	Masse molaire (g/mole)	Degré de pureté (%)	Fournisseur
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325,82	99,99	Alfa Aesar
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	223,2	99,96	Alfa Aesar
MnO <sub>2</sub>	86.94	90	Alfa Aesar
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	291.5	99.99	Alfa Aesar

### II.2.1.2. Pesée et agitation

Il s'agit d'une phase essentielle du cycle de fabrication d'une céramique. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. La pesée des oxydes, dont les proportions stœchiométriques, est effectuée à l'aide d'une balance à précision de +/- 0,0001 gr. Puis l'étape d'homogénéisation de nos poudres est réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique avec la présence d'acétone (T<sub>eb</sub>= 56,05°C).

Il faut noter que le choix de l'acétone s'est basé sur le fait que celui-ci possède un point d'évaporation basse, donc un séchage rapide.

### II.2.1.3. Etuvage

Cette étape consiste à sécher le mélange obtenu à une température 60 °C pendant un demi-jour jusqu'à l'évaporation d'acétone. Les composés sont de nouveau sous forme de poudre.

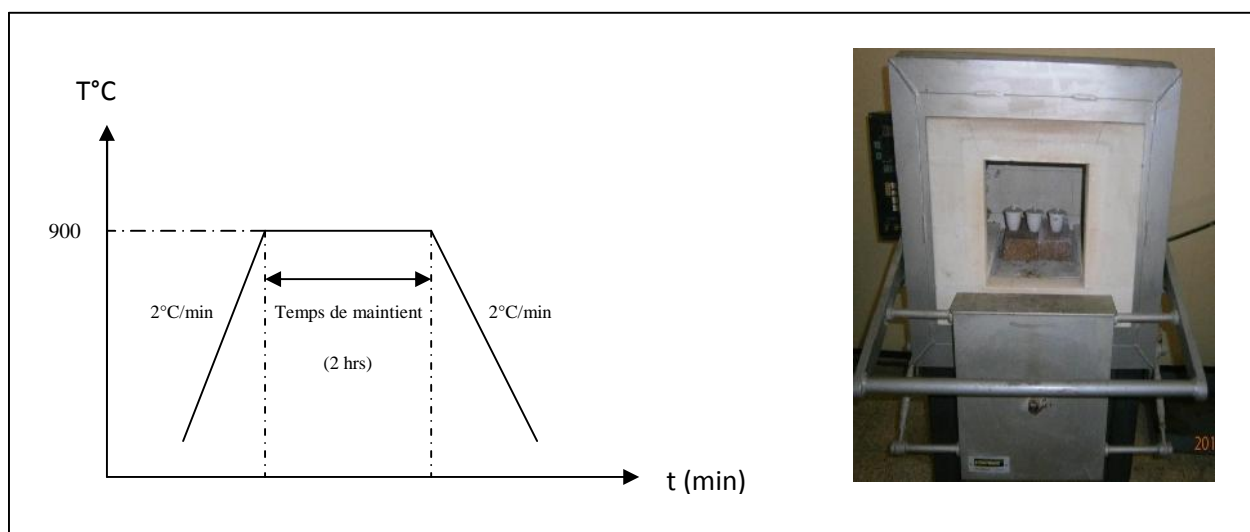
### II.2.1.4. Broyage

On fait le broyage dans un mortier en verre pendant six heures. Ceci permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la formation de phase par diffusion solide /solide plus rapide.

### II.2.1.5. 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 [4, 5]. On fait la calcination pour la formation de la phase pérovskite. Dans ce but là, les échantillons, sont placés sur une plaque en céramique soumis à un cycle thermique au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée.

La calcination se fait dans un four (Nabertherm-D) à régulation programmable. On note que le cycle thermique de calcination de la solution solide PLBZMST broyée est motionné dans la **Figure II.2**.



**Figure II.2 :** *Cycle thermique de calcination*

### II.2.1.6. Elaboration de PLBZMST sous forme céramique massives

Après la synthèse des compositions PLBZMST sous forme poudre à petits grains, et pour obtenir ces matériaux sous forme céramiques massives, il faut passer par deux étapes principales :

- ✓ La mise en forme.
- ✓ Le frittage.

On réalise un deuxième broyage afin de réduire les agglomérats formés lors de l'étape de calcination et pour affiner la poudre. Sa durée est de 6 heures.

#### II.2.1.6.a. La mise en forme

La poudre est comprimée on utilisant une presse hydrostatique (**figure II.3**) avec une pression de  $2 \text{ tonnes/cm}^2$ , le produit issu de la compression est appelé (pièce à vert) ou (cru). La compression permet de mettre en contact les particules de poudre et d'augmenter les points de contact entre les grains sous l'action d'une pression, par glissement, écrasement des agglomérats et fragmentation des grains les plus durs, cette étape donne une tenue mécanique au produit avant le frittage.[1]

Les pastilles sont réalisées par un moule de 13mm de diamètre et 1mm d'épaisseur



**Figure II.3:** La presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles

### II.2.1.6.b. Le frittage

➤ *Définition*

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. [6]

➤ *Les conditions de frittage*

Le frittage des échantillons est une opération délicate, elle dépend essentiellement de deux paramètres, la température (cinétique et palie) et l'atmosphère de frittage, ces deux paramètres influents directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau [2].

Le gros problème qui se pose Lors de frittage de la céramique PZT, est la volatilité de l'oxyde de plomb  $Pb_3O_4$  qui est très volatile [ $T > 900^\circ C$ ]. 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. L'atmosphère de PbO dans l'enceinte de frittage a été maintenue avec la poudre de  $(PbZrO_3)$  [7, 8]

En fait, les échantillons à fritter sont placés sur un petit creuset en alumine, en évitant le contact entre les pastilles frittés [9] le creuset est ensuite placé sur une nappe d'allumine au sein du quelle une quantité (1g) de  $PbZrO_3$ . Finalement en couvre notre creuset avec un autre plus grand (selon la **Figure II.4**) et on place l'ensemble dans le four sous les températures 1100, 1150, 1180, 1200°C selon le cycle thermiques de la **Figure II.5**.

La perte de masse pour nos échantillons a été contrôlée en pesant chaque pastille avant et après frittage (elle ne doit pas dépasser les 2% [10]).



Figure II. 4 : Les étapes de frittage

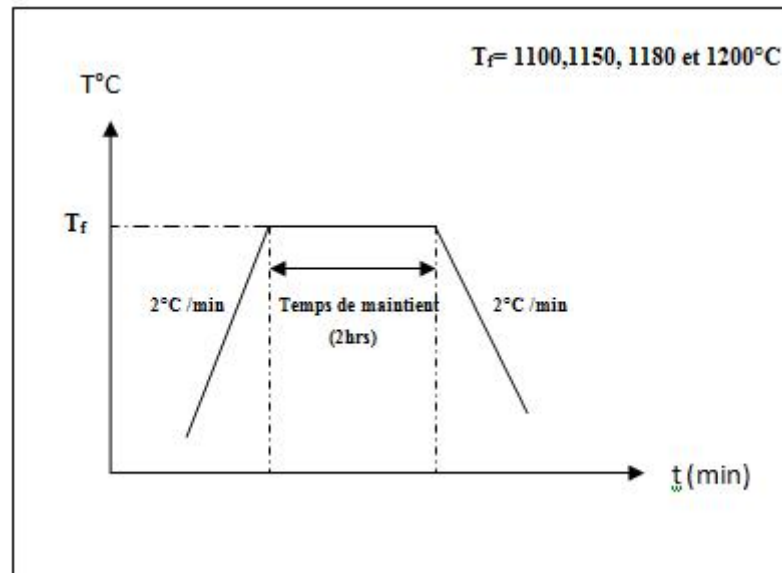


Figure II.5 : Cycle thermique de frittage

## II.3. Techniques de Caractérisation structurales des poudres calcinées et céramiques frittées

### II.3.1. La densité des céramiques (d)

La densité des céramiques est définie comme la masse par unité de volume. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [11]. Les propriétés structurales et physiques d'une céramique sont liées à sa densité.

Afin d'optimiser la température de frittage pour les échantillons choisis dans cette étude, des mesures de densité sont réalisées à partir des mesures géométriques (diamètre et épaisseur) sur chaque pastille pour les cinq échantillons frittés à différentes températures (1100, 1150, 1180, et 1200 °C). Ces mesures sont faites par un palmar électronique.

On applique la relation de l'équation **Eq.II.1** pour calculer la densité apparente des pastilles frittées :

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

**Avec :**

**m** : masse de l'échantillon (g).

**Φ** : diamètre de l'échantillon (cm), **e** : épaisseur de l'échantillon (cm).

Par contre la densité théorique est liée à la quantité stœchiométrique des compositions frittées et elle est définie par la relation suivante [12]:

$$\rho_{th} = \frac{\sum A_i}{V} \quad (\text{g/cm}^3) \quad \text{Eq. II.2}$$

**Avec:**

**A**: la masse atomique de PLBZMST.

**N** : nombre d'avogadro.

**V** : Le volume de la maille.

### 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 :

$$P = 1 - \frac{\rho}{\rho_{th}} \quad \text{Eq. II.3}$$

*Avec :*

$d$  : Densité calculée ( $\text{g/cm}^3$ ).

$d_{\text{th}}$  : Densité théorique ( $\text{g/cm}^3$ ).

### II.3.3. Analyse par DRX

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 [13- 16]:

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

#### II.3.3.1.Principe d'obtention des spectres

La poudre, constituée d'une infinité de grains (cristallites), est bombardée par un faisceau de rayon X monochromatique de longueur d'onde connue produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fente Soller) et de fenêtre située avant et après l'échantillon. Ce dernier est placé sur un porte échantillon qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientation possibles des plans réticulaires (hkl).

Les particules étant orientés au hasard, il y aura toujours une famille de plans donnant lieu à la fin à une diffraction, c'est-à-dire pour lesquels la relation de BRAGG est vérifiée.

$$2d_{\text{hkl}}\sin\theta=n\lambda \qquad \text{Eq. II.4}$$

$d_{\text{hkl}}$  : distance inter réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h,k,l.

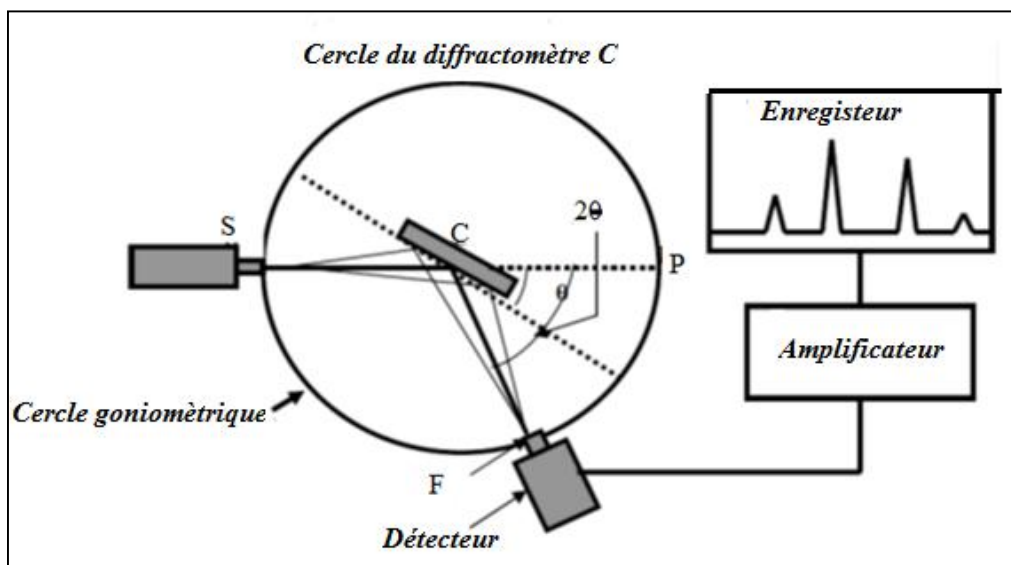
$\theta$  : Angle de diffraction.

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,

$n$  : nombre entier.

Un détecteur mesure l'intensité de rayonnement (X) diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence ( $\theta$ ), l'angle mesuré par le déplacement de compteur sera donc ( $2\theta$ ). Un diaphragme à couteau permet d'éliminer l'effet parasite de faisceau incident dans les petits angles ( $2\theta < 10^\circ$ ) le rayon diffracté est transmis sous forme de signale qui est amplifié est enregistré sous forme d'un diagramme  $I = f(2\theta)$ .

La **Figure II.6** présente le schéma de DRX.



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

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des diffractogrammes où les spectres s'effectuent à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiche ASTM (American Society for Testing and Materials **2000**), faisant correspondre les distances interarticulaire ( $d$ ) aux angles ( $2\theta$ ) enregistrés.

La **Figure II.7** montre un exemple d'indexation (association d'un pic de diffraction à un plan (hkl)) sur un diffractogramme



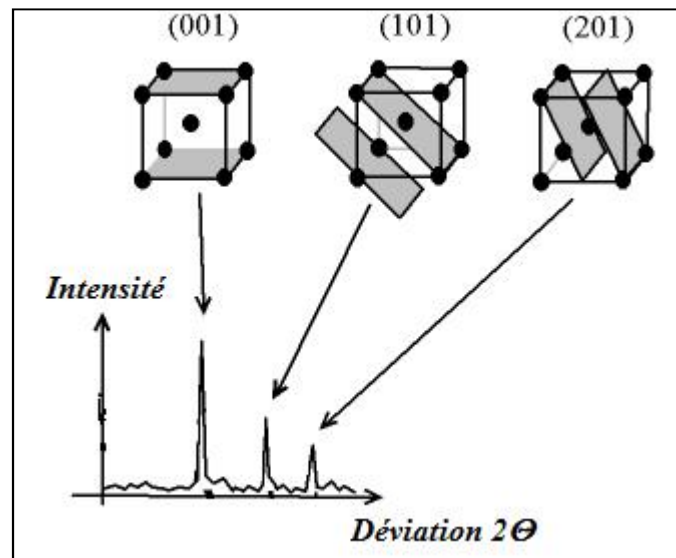


Figure II.7 : Exemple d'indexation

La position de pics de diffraction permet l'identification de structure ou phase cristallines présentes dans l'échantillon analysé. Il faut noter que la poudre doit être finement broyée pour obtenir un diagramme exploitable

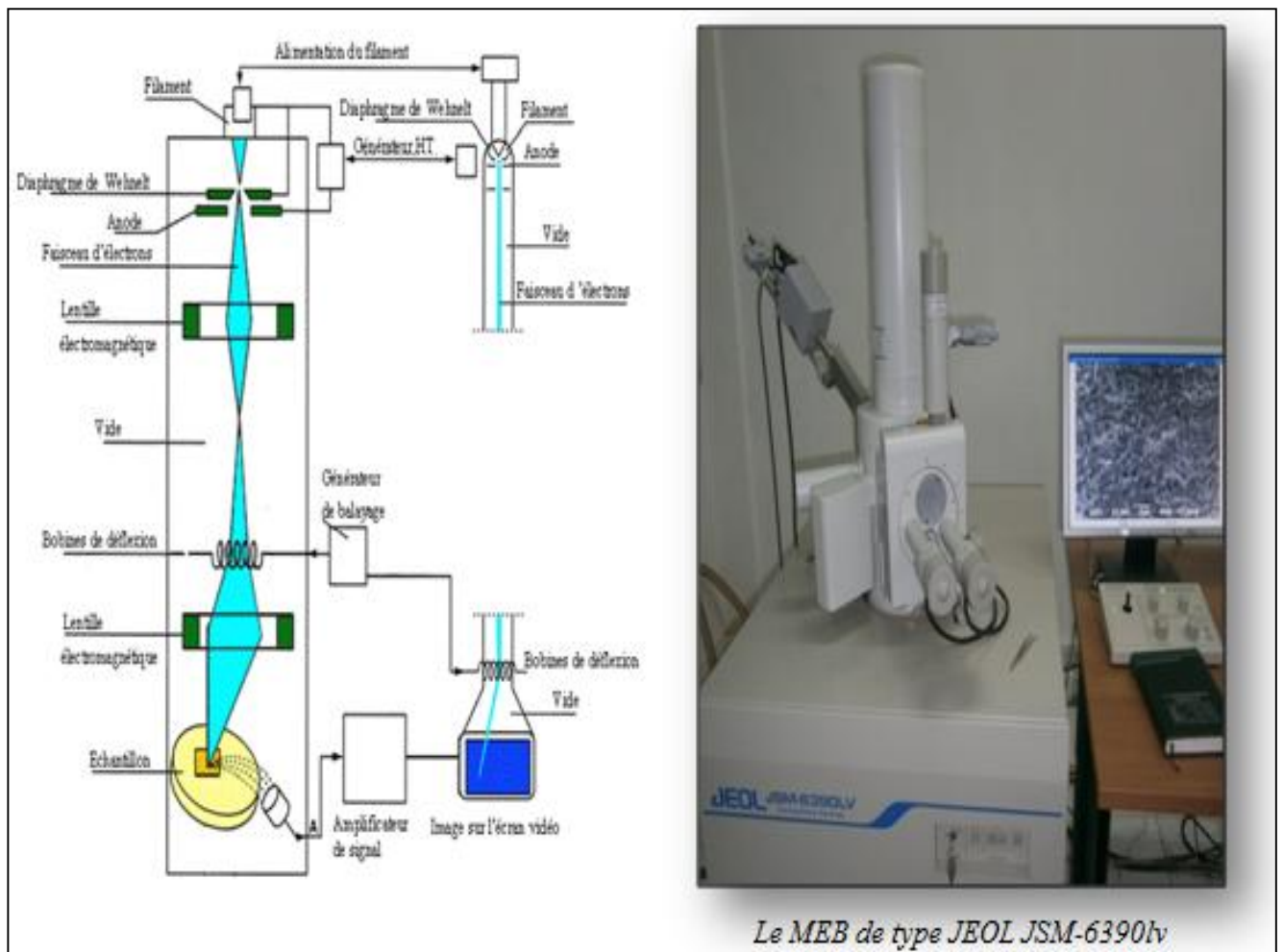
Les spectres de nos poudres calcinées et céramiques frittées sont réalisés à température ambiante sur un diffractomètre verticale, « BRUKER-AXE type D8 » au ceint du laboratoire des rayons X de l'université de Biskra. Les profils de raies ont été mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de  $0.02^\circ$ . Tous les diagrammes de diffractions sont enregistrés dans le domaine angulaire  $20^\circ \leq 2\theta < 60^\circ$ , qui peut être suffisant pour l'identification des différentes phases et en note aussi que le dépouillement utilisé pour l'indexation des différentes raies est l' X'Pert High Score .

#### II.3.4. Analyse par MEB

Les micrographies de nos échantillons sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM-6390lv du laboratoire des rayons X de l'université de Biskra. Il est piloté par un ordinateur grâce à un logiciel d'exploitation. Ces analyses ont pour but d'étudier la morphologie de nos échantillons à la température de calcination et frittage (Figure II.8).

### II. 3.4.1.principe d'obtention des micrographes

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 [17, 18] (Figure II.8).

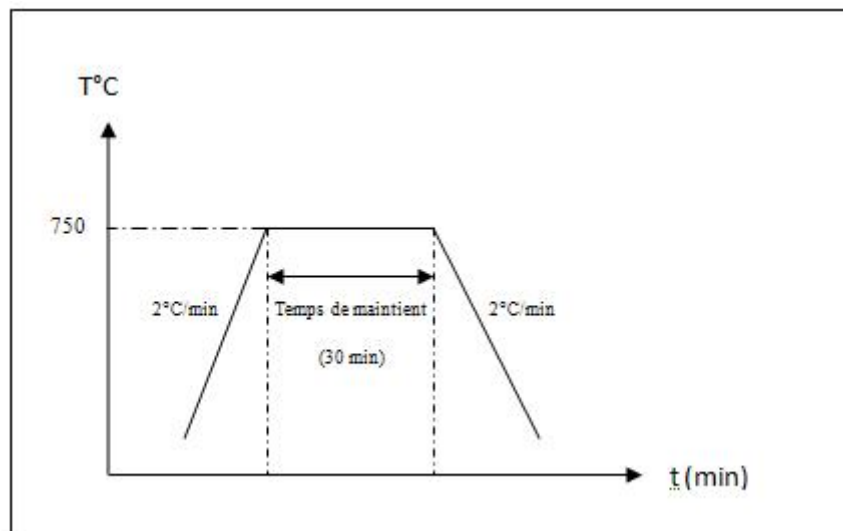


**Figure II.8 :** Le schéma d'un microscope électronique à balayage et de type JEOL JSM-6390lv.

## II.4. Techniques de Caractérisation électriques

### II.4.1 Préparation des échantillons (Argentage)

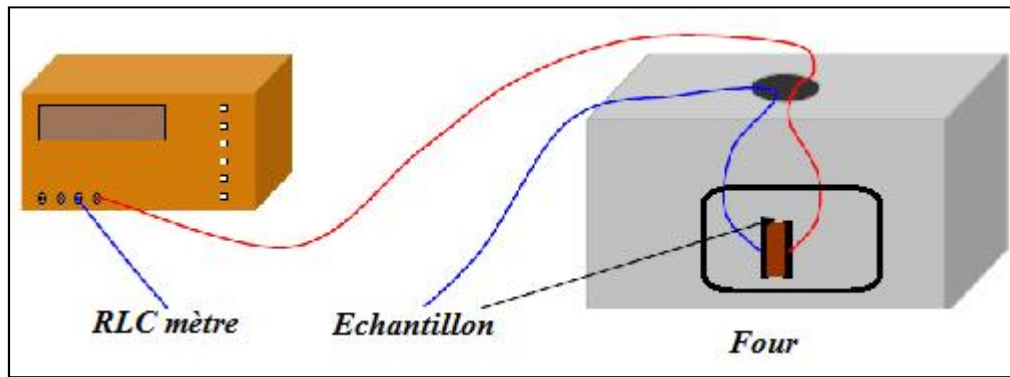
Les céramiques frittées, sous forme de pastilles, sont métallisées sur les deux faces de base. On utilise la pate d'argent synthétiser selon la composition suivante  $\text{Ag}_2\text{O}$  (96,48 %);  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (1,5 %) et colophane (2,2 %) [19]. Les électrodes en argent ont été déposées à l'aide d'un pinceau sur les deux surfaces des disques et puis recuits à 750 °C pendant 30 min suivant le cycle thermique représenté dans la **Figure II.9**.



**Figure II.9 :** Cycle thermique de recuit (céramique-électrode)

### II.4.2. Mesure des grandeurs diélectriques

L'objectif est de suivre les variations de la résistance en fonction de la température et la fréquence pour déterminer la capacité des condensateurs plans élaborés. Le banc de mesure est constitué de four programmable, port échantillons et un RLC mètre suivant le schéma de la **Figure II.10**.



**Figure II. 10:** Schéma du dispositif de mesure des grandeurs diélectriques en fonction de la température et la fréquence.

Les qualités électriques des échantillons céramiques sont liées aux propriétés électriques permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ ), Résistivité ( ), Facteur de pertes (tg ) et Rigidité diélectrique. [20, 21]

#### II.4.2.1. Mesure de la constante diélectrique ( $\epsilon_r$ )

Pour calculer la constante diélectrique  $\epsilon_r$ , nous avons mesuré la capacité de l'échantillon à l'aide d'un RLC mètre en fonction de la température. Nous avons fait des mesures sur des échantillons de 11 mm de diamètre et de 1.1 mm d'épaisseur en balayant la gamme de température entre 25 et 500 °C et aussi en changeant la fréquence.

La valeur du constant diélectrique relative est donnée par la formule suivante comme nous l'avons vue dans le chapitre I, p 9,10

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad \text{avec} \quad C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{e} \quad \text{Eq. II. 5}$$

Ou :

C: Capacité d'un condensateur diélectrique

$C_0$ : Capacité d'un condensateur sans diélectrique

$\epsilon_0$ : Permittivité du vide

S : Surface de la pastille

e : épaisseur de la pastille

La simplification de cette relation donne la relation suivante :

$$C_0 = 0,695 \frac{\Phi^2}{e} \quad (pF) \quad \text{Eq. II.6}$$

: diamètre de pastille

### II.4.2.2. Mesure de la résistivité ( )

On utilise le même appareillage de la **Figure II. 10**, pour prélever directement du RLC mètre les valeurs de la résistance de nos matériaux.

la résistance ( $R_x$ ) de la solution solide de type PZT dopé est donnée par la relation suivante [22] :

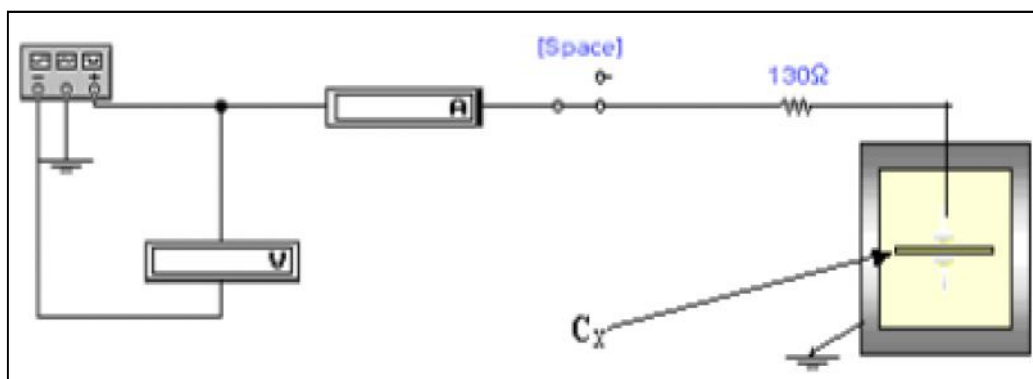
$$\rho = R_x \frac{S}{\Phi} \quad (\text{Ohm.cm}) \quad \text{Eq. II.7}$$

$\rho$  : Résistivité du matériau (Ohm)

$R_x$  : résistance du matériau

### II.4.2.3. Mesure de la tension de claquage (régidité électrique)

Les céramiques sont capables de résister sans claquage à des gradients de potentiel très intenses. La tension de claquage est la tension maximale qui entraîne la dégradation du matériau, les forces électrostatiques deviennent, en effet, si élevées qu'elles peuvent provoquer la rupture des liaisons. Pour mesurer la tension de claquage d'un isolant ayant une épaisseur  $e$ , on lui applique une haute tension qui augmente progressivement jusqu'à ce qu'on remarque une chute de tension sur le voltmètre ou une augmentation rapide sur l'ampèremètre, cela indique qu'il y a claquage dans l'échantillon. Le rapport entre la tension de claquage et l'épaisseur d'isolant s'appelle rigidité diélectrique. La **Figure II.11** présente le schéma de ce procédé de claquage [23].



**Figure II. 11:** Schéma du dispositif de mesure de la tension de claquage des matériaux élaborés

### II.4.2.3. Mesure de Facteur de dissipation ( $\tan \delta$ )

Ce facteur, qui varie selon la température et la fréquence, joue un rôle important car il caractérise, par cycle, la perte d'énergie due à la création et à l'orientation des dipôles. Cette perte d'énergie se traduit par une augmentation de température [24].

L'angle de perte est calculé par la relation (Eq. II.8) à partir des valeurs de résistance et la capacité prélevée directement du montage de la Figure II. 10.

$$\tan \delta = R_s \times C_p \times \omega \quad \text{Eq. II.8}$$

$\omega = 2\pi f$  (f : fréquence utilisé) : pulsation (rad.Hz)

$R_s$  : résistance du matériau (  $\Omega$  ).

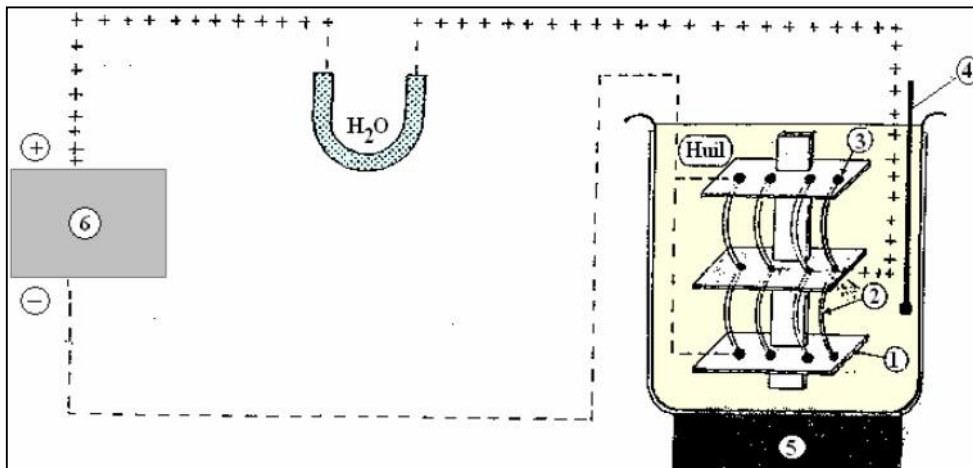
$C_p$  : capacité du matériau (F).

## II.5. Techniques de Caractérisation piézoélectriques

### II.5.1. Polarisation des matériaux

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

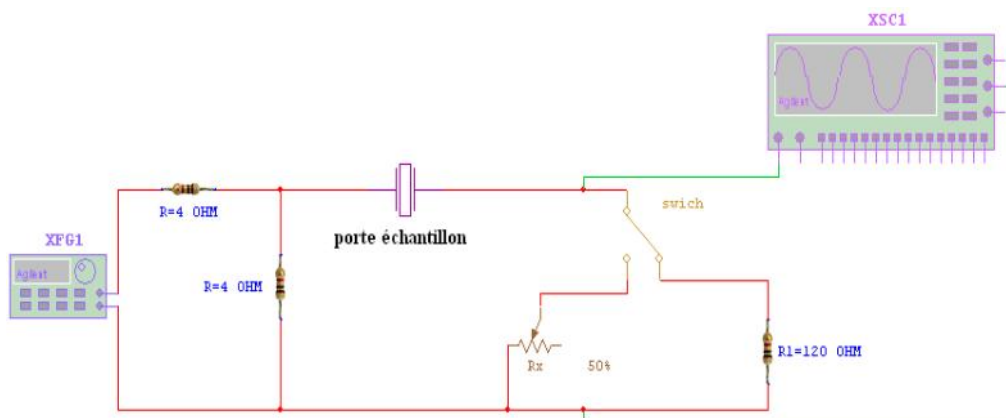
La polarisation de nos échantillons à été effectuée dans un bain d'huile de silicone porté à 110 °C, le champ électrique externe est de 2.6 KV pendant 45 minutes pour l'ensemble des échantillons. En doit tenir compte du fait que le champ appliqué doit être suffisant pour aligner tous les moments dipolaires, Le schéma du processus de polarisation est donné par la Figure II.12.



**Figure I.12:** Schéma de polarisation des matériaux diélectriques (1- Céramique isolante 2- Plaque en cuivre 3- L'échantillon 4- Thermomètre 5- Plaque chauffante 6- Transformateur)

### II.5.2. Mesure des facteurs piézoélectriques par la méthode résonance-antirésonance[24]

Les propriétés piézo-électriques qui englobent le facteur de couplage planaire  $k_p$ , la constante de charge piézoélectrique transversale  $d_{31}$ , le module de Young  $Y$  et la constante de tension piézoélectrique  $g_{31}$  sont évaluées après l'opération de la polarisation à l'aide du montage représenté par la **Figure II.13**. Ce montage se base sur la mesure des fréquences de résonance et antirésonance.



**Figure II.13 :** Schéma représentant le principe de la méthode résonance – antirésonance.

Pour réaliser ce montage il faut avoir les équipements suivants:

- Générateur de fonction numérique (TG1010 programmable 50kHz-10MHz DDS)

- Oscilloscope (*Phywe 11448.93. 0- 10 MHz*).
- Deux résistances variables (*R D 6 E 05 A Resistor Decade*).
- Deux résistances fixes (*R D 6 E 05 A Resistor Decade*).
- Etuve avec thermocouple numérique (*Heraeus, T 50 50 E K*).

Les fréquences de résonance et d'antirésonance ont été obtenues en visualisant l'amplitude utilisant successivement le maximal et le minimal du signal de sortie.

## II.6. Conclusion

Dans ce chapitre, on a décrit les différentes étapes de fabrication des céramique massive de type PLZT ainsi les différents procédés utilisés pour la caractérisation structurale et physique de nos échantillons.



## Références bibliographiques

- [1] **L.J. Zivkovic, B. Stojanovic, C. R. Foschini, V. Paunovic, D. Mancic**, *Effects of Powder preparation and Sintering Science of sintering procedure on microstructure and dielectric properties of PLZT ceramics*, 35,2003, pp.133-140
- [2] **A. Bouzid**, *Contribution à la compréhension des phénomènes de dissipation d'énergie dans les céramiques piézoélectriques de type PZT : effets du dopage au potassium et au niobium*, thèse de doctorat en Génie des matériaux, INSA de Lyon (France), 2002
- [3] **M. Khachane**, *Etudes des matériaux ferroélectriques (céramiques et couche minces à base de niobates alcalio-terreux et multicouche ferroélectriques-catalytiques pour capteur de gaz*, Thèse de Doctorat en chimie des matériaux, Univ. Toulon (France), 2008
- [4] **J. M. Hassonne**, *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique*, French Edition, Oct. 2002, pp. 98- 99
- [5] **J. M. Hassonne, J. L. Barton, P. Bowen, C. P. Carry**, *Céramiques et verres*, Presses polytechniques et universitaires, EPFL (Lausanne- Suisse), Oct. 2005
- [6] **G. Cizeron**, *Le frittage sous son aspect physico-chimique*, L'industrie céramique, vol 611 (10), 1968, pp. 713-729
- [7] **K. R. M. Rao, P. Rao, A. V. Komarneni**, *Reactive PZT precursor powder by co-precipitation*, Mater. Lett., vol.28, 1996, pp. 463-467
- [8] **S. Kim, G. S. Lee, T. R. Shrout**, *Fabrication of fine-grain piezoelectric ceramics using reactive calcinations*, J. Mater. Sci., vol. 26, 1991, pp. 4411-4415
- [9] **A. Megriche and M. Troccaz**, *Effects of excess PbO addition on the properties of ferroelectric doped PZT ceramics*, Mater. Resec. Bull., Vol.33 (4), 1998, pp. 569-574
- [10] **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(4), 1990, pp. 825-832
- [11] **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

- [12] **L. Benguigui**, *Thermodynamic theory of the morphotropic phase transition tetragonal-rhombohedral in the perovskite ferroelectric*, J. solids. cer., Vol.11, 1972, pp.825-828
- [13] **R. Ouahes**, *Elements de radiocristallographie*, 1984
- [14] **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
- [15] **D. Louer, E. J. Mittemeijer**, *Powder diffraction in materials science*, UMR 6511, CNRS, Rennes (France), 2000
- [16] **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*
- [17] **J. P. Eberhart**, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod (Paris- France), 1997
- [18] **J. Lynch**, *Analyse Physico- Chimique des catalyseurs industriels : Manuel pratique de caractérisation (Cambridge)*, 2001, pp.133- 136
- [19] **A. Boutarfaia**, *Etude de la ligne de transition de phase de la céramique de type Zircone –Titanate de Plomb notée PZT dans le système :  $x\text{PbZrO}_3$ -  $y\text{PbTiO}_3$   $z\text{Pb}(\text{Fe}^{3+}_{0.2}, \text{Ni}^{2+}_{0.2}, \text{Sb}^{5+}_{0.6})\text{O}_3$* , Mémoire de Magistère, Univ. Constantine (Algérie) , 1992
- [20] **J. M. Haussoune**, *Céramiques pour composants électroniques -Technique de l'ingénieur, E1820-2 ,Paris (France), 1996*
- [21] **G. Aliprandi**, *Matériaux réfractaires et céramiques techniques*, Paris (France), 1979
- [22] **J. M. Dorlot, J. P. Bailon, J. Masounave**, *Des matériaux*, Editions de l'école polytechnique de montréal (France), 1992
- [23] **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
- [24] **M. Abba**, *Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT:  $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y [\text{Zr}_x \text{Ti}_z (\text{Mo}_{1/3} \text{In}_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4} \text{O}_3$*  , Doctorat en sciences (Sciences des matériaux), Univ. Biskra (Algérie), 2013

### III.1. Introduction

Les PZT ainsi que les PLZT sont utilisés pour la réalisation des capteurs pyroélectriques, des transducteurs piézoélectriques, et aussi des condensateurs. Les applications en optoélectronique concernent essentiellement les pérovskites substituées de la famille PLZT [1- 6]. On note que les applications piézoélectriques des PLZT mettent en œuvre généralement des matériaux dans la teneur en lanthane est inférieure à 5%, alors que les applications électro-optiques en contiennent plus de 6% [1, 7].

Cette vaste utilisation des PZT en industrie est reliée à sa structure qui présente plusieurs phases en fonction de la température et la concentration [8]. Spécifiquement en fonction de température, les titano-zirconates de plomb subit une dislocation des octaèdres en changeant la structure à plusieurs types de symétries : orthorhombique, rhomboédrique, tétragonal ou bien même une transition de phase de structure ferroélectrique (orthorhombique, rhomboédrique ou tétragonal) au paraélectrique (cubique centrosymétrique) qui montre un comportement Ferro- Para électrique classique (normale). L'incorporation du lanthane à la solution solide PZT change ce comportement classique au comportement relaxeurs [1, 2].

Dans le but de l'amélioration et de l'optimisation des caractéristiques fonctionnelles, des dopants entrent systématiquement dans les solutions solides PLZT autant que donneurs, accepteurs ou à la fois des dopants donneurs et accepteurs pour trouver des applications industrielles qui obéissent aux demandes de cahier de charge (voir chapitre I, pp .24- 29).

Dans ce contexte, nous allons voir dans ce chapitre les résultats d'étude structurale et morphologique des différents nouveaux matériaux à base de PZT, dopée au site A de la pérovskite par  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Bi}^{3+}$  et au même temps au site B avec  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Sb}^{4+}$  (ou  $\text{Sb}^{5+}$ ) et loin de la zone morphotrope (FMP) avec le rapport Zr/ Ti (60/40) pour l'intérêt de la phase rhomboédrique et quadratique en industrie des PLZT [1, 2], qui ont été synthétisés, en utilisant la méthode d'addition géométrique (par diffraction des rayons X) et aussi le MEB.

### III.2. Synthèse et élaboration des céramiques PLBZMST

Nous avons élaboré des compositions différentes de poudre ferroélectriques de PLZT dans la zone Zr/ Ti (60/ 40) dopées au Bismuth, manganèse et l'antimoine. Les cinq nuances répondent aux compositions chimiques suivants  $\text{Pb}_{0.95}(\text{La}_{1-z}\text{Bi}_z)_{0.05}[(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})_{0.95}$

$(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}\text{O}_3$  avec  $z=0.00, 0.02, 0.04, 0.06$  et  $0.08$  abrégé PLBZMST 100/0, 80/20, 60/40, 40/60 et 80/20 selon le rapport La/ Bi.

### III.2.1. Choix des dopants

Les zircono- titanate de plomb (PZT) sont des matériaux largement utilisés dans diverses applications, mais rarement dans une formulation chimique simple. Ils sont souvent modifiés par l'introduction d'éléments de substitution (dopants) dans les sites A ou B de la pérovskite  $\text{ABO}_3$ . [9]

Notre laboratoire de céramique a utilisé plusieurs substituant dans deux systèmes cristallin comme le quaternaire PZT-PMN-PNS [10], PZT- PFN- PN[11], PSZT- PMS- PIN[12], ..... et le ternaire comme [12], PLZT- PMI [13, 14], PCZMFT [15] , PCZST[16], PCZMST[17], PLCZMST[18]..... , près de La zone morphotrope du PZT et a étudié leurs effets sur la structure cristalline, les propriétés diélectriques, piézoélectriques et électromécaniques.

Par contre notre choix sur la zone de Zr/ Ti (60/ 40) c'est l'intérêt des propriétés diélectriques et piézoélectriques des céramiques ferroélectriques relaxeurs de type PLZT [1, 2].

### III.2.2. Stabilité de la structure pérovskite après dopage

La formule chimique de nos échantillons que nous avons choisi pour cette étude est :

$\text{Pb}_{0.95} (\text{La}_z\text{Bi}_{1-z})_{0.05} [(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})_{0.95}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$  avec  $z= 0.00, 0.02, 0.04, 0.06$  et  $0.08$

Le tableau ci-dessous (*Tableau III.1*) résume les différentes compositions que nous allons synthétiser, leurs abréviations et les résultats de calcule de chaque condition de stabilité.

**Tableau III.1:** les formules des solutions solides et les résultats de chaque condition de stabilité

Les solutions solides La/Bi	Conditions géométrique (t)		conditions d'électroneutralité $(AB)^{+6}(O^{-2})_3$	
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
PLBZMST 100/0	0,9828	0,9854	6,06166	6,06833
PLBZMST 80/20	0,9822	0,9847		
PLBZMST 60/40	0,9815	0,9841		
PLBZMST 40/60	0,9809	0,9834		
PLBZMST 80/40	0,9802	0,9828		

D'après Goldschmidt [19] La structure pérovskite est stable si :  $0.8 < t < 1.09$  et cela est vérifié dans les 5 nuances (voir le Tableau III.1).

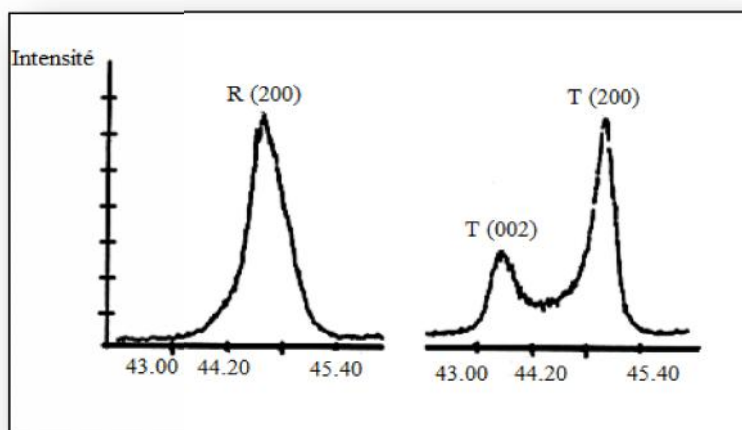
On note que l'oxyde d'antimoine Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s'oxyde facilement à l'air libre est devient octavalent selon la réaction suivante :  $Sb_2O_3 + O_2 \longrightarrow Sb_2O_5$ , néanmoins cette oxydation ne change pas dans la condition d'électroneutralité et le facteur de tolérance de toutes les compositions (voir le Tableau III.1).

Donc on peut synthétiser ces compositions car toutes les compositions obéissent aux conditions de stabilité d'une pérovskite

### III.3. Caractérisation des poudres PLBZMST calcinées

#### III.3.1. Analyse des phases par DRX

En dessous de la température de curie, la structure de la céramique de type PZT se présente sous la forme de deux phases (**Figure III.1**) : 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 mais dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002) [5].



**Figure III.1 :** Spectres de diffraction typiques des phases : Tétragonale (T) et Rhomboédrique (R)

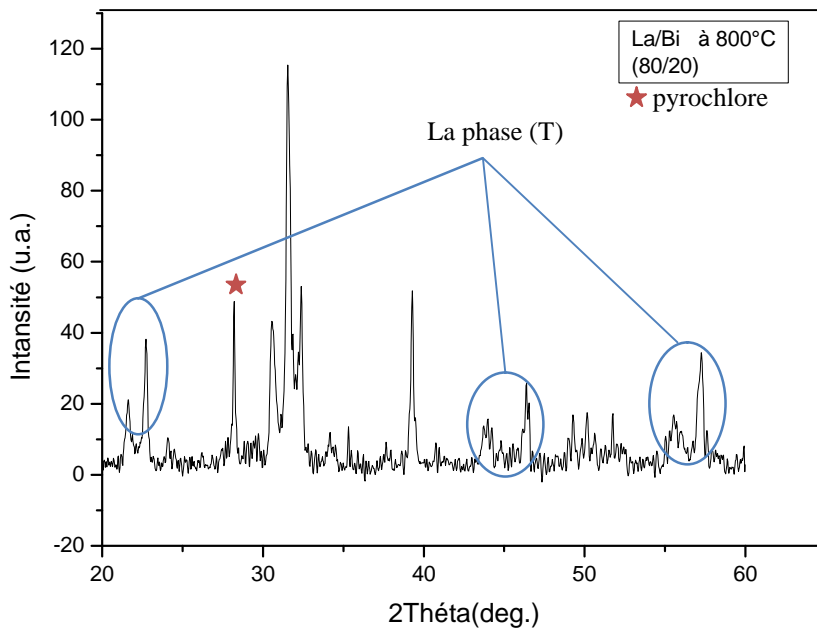
Dans les intervalles angulaires  $2\theta$  : [21-22], [44-46] et [56-57] on observe les pics correspondants à la phase pérovskite et le tableau ci-dessous résume les régions  $2\theta$  qui correspond aux raies (hkl) les plus importantes de la phase T.

**Tableau III.2 :** les différentes régions et les raies de la phase tétragonale. [10]

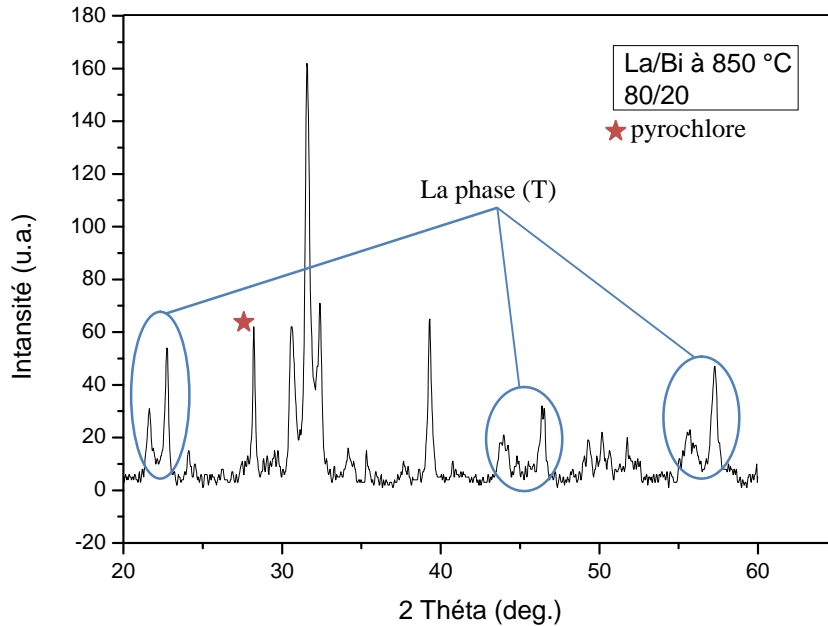
$(2\theta)$	(hkl) T
(21 - 23)	(001), (100)
(30 - 33)	(101), (110)
(43 - 47)	(002), (200)
(53 - 57)	(112), (211)

Selon la bibliographie, la température de calcination des céramiques PLZT dopées varies selon les dopants, en général, elle est entre 800°C [20, 21] et 900°C [22- 24]. Pour déterminer la température de chamottage, nous avons suivi la formation de la phase PLZT par l'analyse DRX à température ambiante, à partir de 800 °C.

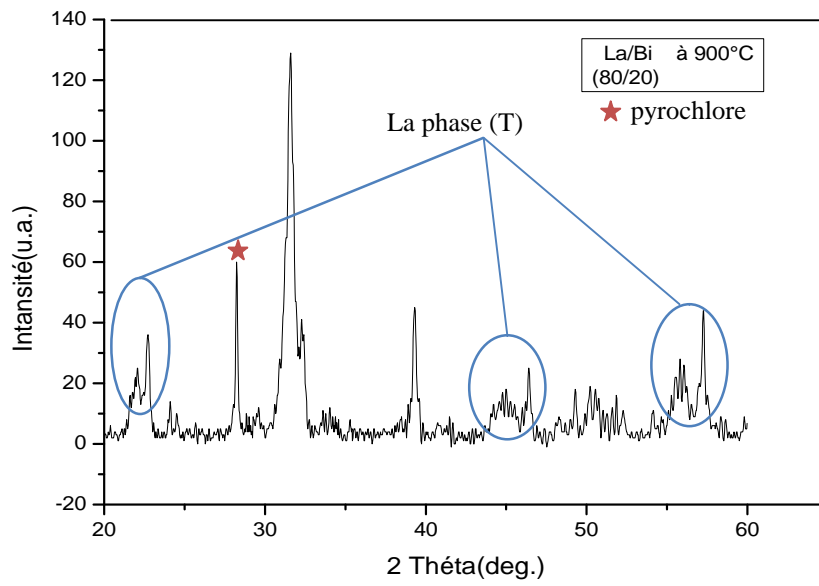
Les **Figures III.2, III.3, et III.4** montrent les diffractogrammes (DRX) des poudres calcinées à 800, 850, et 900°C de la deuxième composition PLBZMST (80/20).



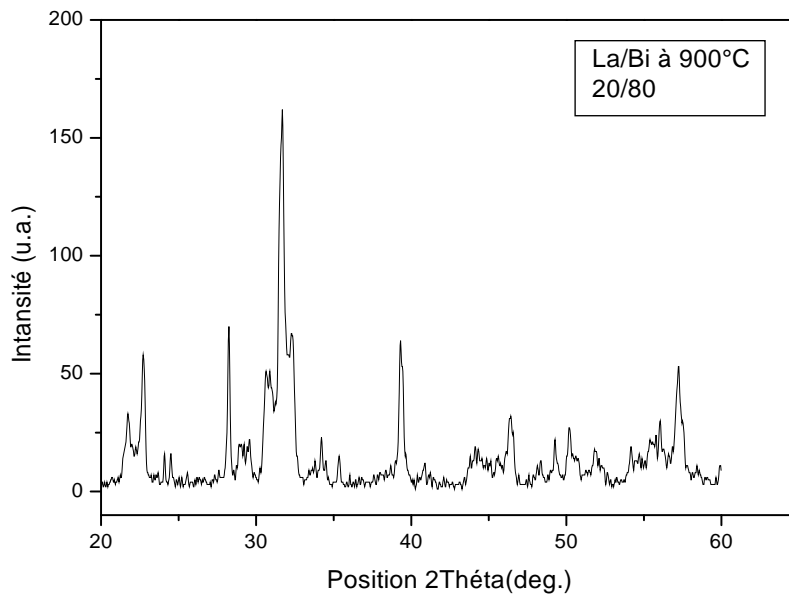
Figures III.2 : Le diffractogramme de PLBZMST (80/20) à 800 °C



Figures III.3 : Le diffractogramme de PLBZMST (80/20) à 850 °C



**Figures III.4 :** Le diffractogramme de PLBZMST (80/20) à 900 °C



**Figures III.5 :** Le diffractogramme de PLBZMST (20/80) à 900 °C



Les résultats de ces analyses, sur les poudres de couleur verte tendant vers le gris, confirment la formation de la phase PZT mais elle n'est pas achevée et ça est confirmé par la présence d'une phase parasite (pyrochlore).

La composition PLBZMST (20/80) calcinée à 900°C montre la présence du pic pyrochlore avec une grande intensité en parallèle au pic  $\text{PbZrO}_3$  (**Figure III.5**) (voir annexe)

### III.4. Caractérisation des céramiques massives PLBZMST

#### III.4.1. La densité et la porosité

Les mesures de la densité, et la déduction de la porosité, sont effectuées sur des échantillons en pastilles de diamètre de 13mm et d'épaisseur de 1,1 mm et d'une masse de 1g des poudres PLBZMST calcinées. Cette étude est nécessaire afin de trouver la température optimale de frittage et la composition la plus dense dans cette dernière et voir aussi l'effet du taux de dopage du Bismuth sur la densité.

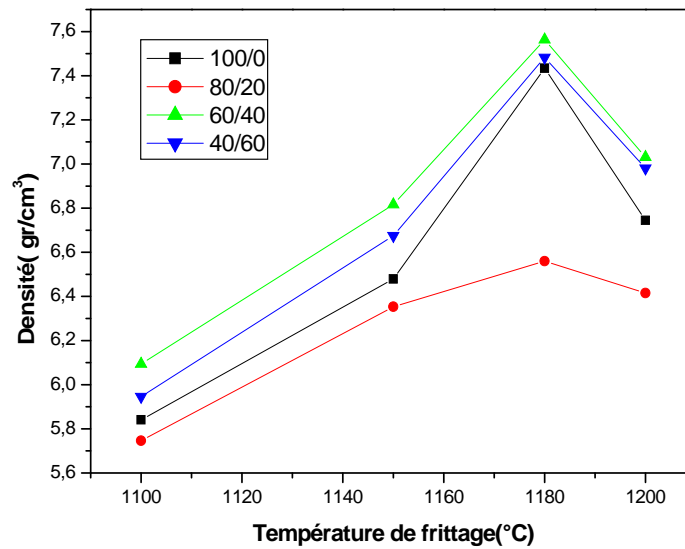
Les résultats de la densité théorique, densité expérimentale, porosité, et le taux de densification des pastilles du système PLBZMST frittées à différentes température sont reportés dans le **Tableau III.3**.

**Tableau III.3:** Densité expérimentale, Théorique, Taux de densification et porosité de échantillons PLBZMST (100/0), (80/20), (60/40), (40/60) et (20/80)

Composition	Densité exp. (g/cm <sup>3</sup> )	Densité théo. (g/cm <sup>3</sup> )	Taux de densification	porosité
PLBZMST (100/ 0)	7,434	8,570	86,744	0,1325
PLBZMST (80/ 20)	6,56	8,588	76,38	0,2361
PLBZMST (60/40)	7,563	8,619	87,747	0,1225
PLBZMST (40/60)	7,483	8,625	86,759	0,1324
PLBZMST (20/80)	5,85	8,643	67,848	0,3231

#### III.4.1.1. Influence de la température sur l'évolution de la densité et la porosité

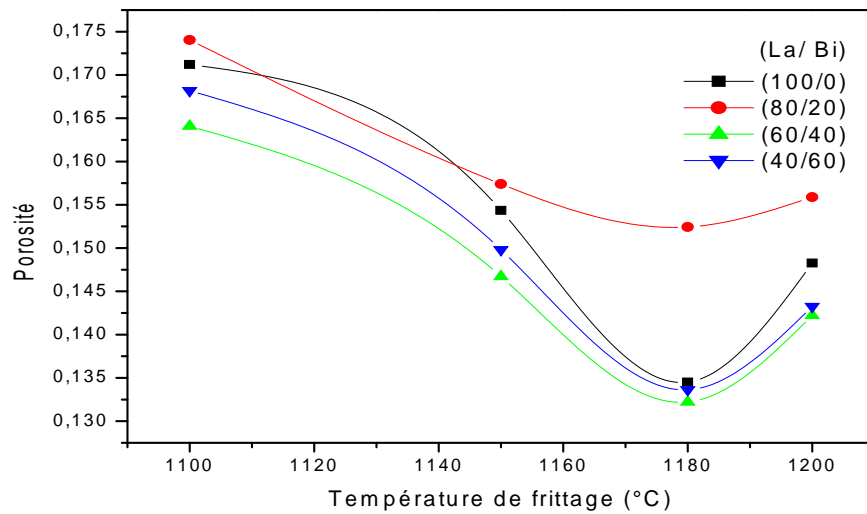
Les courbes de la densité de tous les échantillons de PLBZMST sont présentées en fonction de la température de frittage sur la **Figure III.6**.



**Figure III. 6 :** Evolution de la densité en fonction de la température de frittage du PLBZMST (100.0, 80/20, 60/40, et 40/60).

Les quatre compositions présentent globalement la même évolution car la densité accroît avec la température de frittage pour atteindre une valeur maximale à 1180°C puis elle diminue à 1200 °C. Donc, on peut dire que la température de frittage 1180°C est la température optimale.

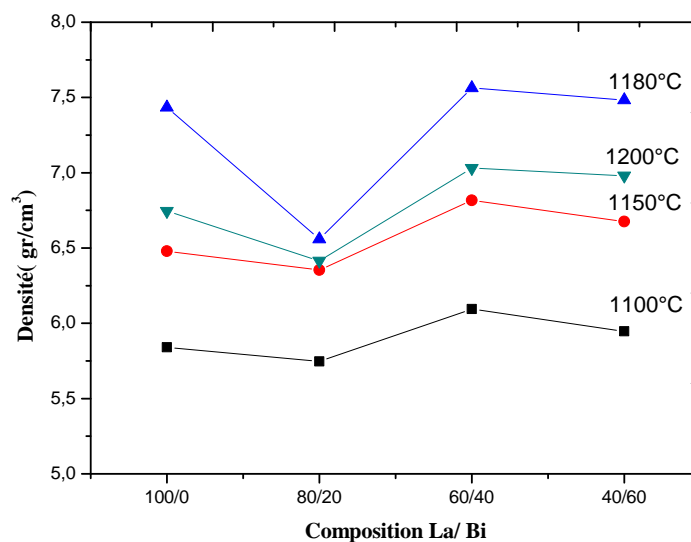
La **Figure III.7** Présente la variation de la porosité en fonction de la température de frittage pour les quatre compositions. La porosité diminue, lorsque la température du frittage augmente jusqu'à un minimum qui correspond à la densité maximale à 1180°C puis elle augmente à 1200°C



**Figure III. 7 :** Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage du PLBZMST (100/0, 80/20, 60/40, et 40/60).

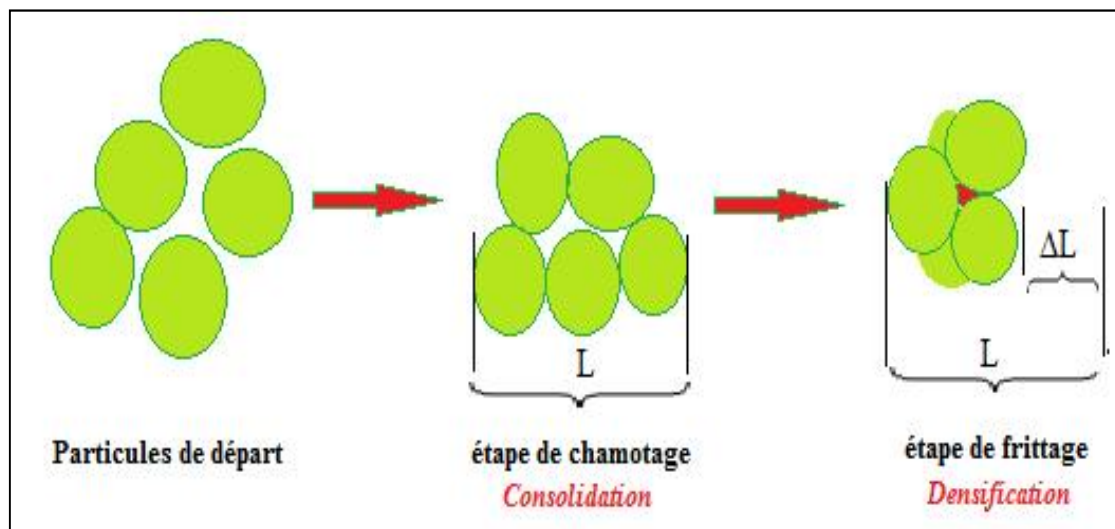
#### III.4.1.2. Influence de la composition sur l'évolution de la densité et la porosité

D'après la **Figure III.8**, on peut conclure que la céramique massive PLBZMST dopée avec 4% d'oxyde  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  obtenue après frittage à 1180°C est la plus dense que les autres céramiques dopées avec le même oxyde.



**Figure III. 8 :** L'évolution de la densité en fonction de la composition PLZMST (La/ Bi)

On peut conclure que la microstructure des poudres, calcinées et compactées, varie pendant l'opération de frittage, car il se traduit selon deux phénomènes qui coexistent simultanément : celui d'une croissance de la taille et soudage des grains (**Figure III.9**), responsable de la réduction de surface (volume). [25]

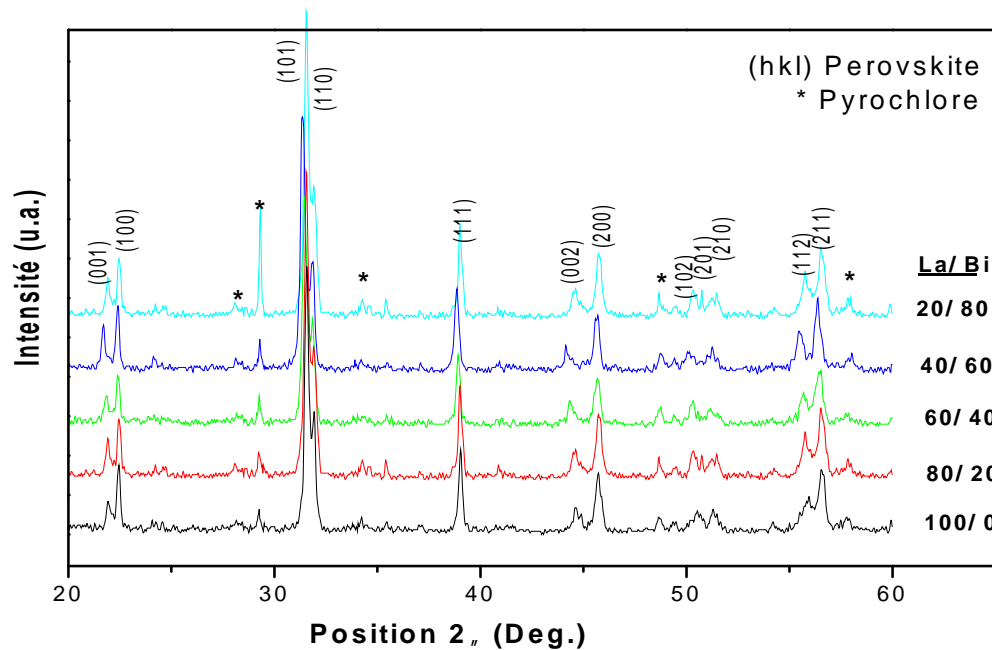


**Figure III. 9** : Réactions physico- chimique au sein du matériau [25]

#### III.4.2. Analyse des phases par DRX

Lors de calcination, nous avons remarqué que les compositions synthétisées étaient d'un mélange des deux phases PLZT et pyrochlore. Cependant, après frittage des pastilles des poudres PLBZMST, la phase secondaire pyrochlore devient minoritaire et ceci est en accord avec les valeurs déclarées du PZT dopé [26].

Ces résultats sont exposés sur les diffractogrammes de la **Figure III.10**.



**Figure III. 10 :** Les diffractogrammes des céramiques PLBZMST à 1180°C

Il faut noter que dans la composition PLBZMST (20/80) la phase pyrochlore reste majoritaire même après frittage (**Figure III.10**). Donc la composition PLBZMST (20/80) est biphasée ce qui ne rentre pas dans le cadre de notre étude. Ainsi nos caractérisations électriques et piézoélectriques seront limitées aux compositions comprises entre  $z=0$  et  $z=0.6$

La quantité relative de la phase pyrochlore est estimée en utilisant l'équation du rapport de l'intensité des pics suivante [27].

$$pyrochlore\% = \frac{I_{pyro.}}{I_{pyro.} + I_{(110)}} \times 100 \quad \text{Eq. III. 1}$$

$I_{pyro.}$  : L'intensité du pic pyrochlore

$I_{(110)}$  : L'intensité du pic (110)

Les valeurs du pyrochlore passent de 4,44 % à 5,087 % quand la quantité de dopant Bi augmente de  $z=0$  à  $z=0.6$  (**Tableau III. 4**). Puisque la quantité de pyrochlore ne dépasse pas 6 % nos compositions sont considérées comme une seule phase PLZT dopée [28].

On peut aussi remarquer que la phase pyrochlore diminue quand la température de frittage augmente ce qui confirme la décomposition de la phase secondaire pyrochlore instable en fonction de la température [29- 31], et le **Tableau III.4** évoque tous les résultats de calcul de pourcentage de la phase pyrochlore dans nos échantillons.

**Tableau III. 4:** *le pourcentage de la phase pyrochlore dans les diffractogramme des céramiques PLBZMST*

Composition	Pyrochlore %			
	900°C	1100°C	1150°C	1180°C
PLBZMST (100/0)	42,523	20,123	12,341	4,44
PLBZMST (80/20)	47,682	39,865	23,769	4,783
PLBZMST (60/40)	48,251	41,732	20,952	3,631
PLBZMST (40/60)	48,876	41,160	19,643	5,087
PLBZMST (20/80)	51,421	47,872	47,951	46,745

Puisque nos compositions sont considérées comme une structure monophasé, ceci confirme la diffusion homogène d'une part de  $\text{Bi}^{3+}$  en substituant partiellement  $\text{Pb}^{2+}$  (site A de la pérovskite) et d'autre part de  $(\text{Mn}^{4+}, \text{Sb}^{3+})$  en remplaçant partiellement aussi  $\text{Zr}^{4+} / \text{Ti}^{4+}$  (site B de la pérovskite). Cette diffusion homogène est due aux valeurs des rayons ioniques qui sont très proches des valeurs des rayons des cations  $\text{Pb}^{+2}$  et  $\text{Zr}^{4+} / \text{Ti}^{4+}$  respectivement du site A et site B de la pérovskite PLZT.

Le **Tableau III.5** rappelle les coordinances et les rayons ioniques des éléments présents dans les échantillons élaborés selon [32]

**Tableau III.5:** *Coordination et rayon ionique des ions de PLBZMST*

Ions	Coordination	Rayons ioniques (Å)
Pb <sup>2+</sup>	12	1.49
La <sup>3+</sup>	12	1.36
Bi <sup>3+</sup>	8	1.17
Ti <sup>4+</sup>	6	0.605
Zr <sup>4+</sup>	6	0.72
Mn <sup>4+</sup>	6	0.53
Sb <sup>3+</sup>	6	0.76
Sb <sup>5+</sup>	6	0.6
O <sup>2-</sup>	6	1.4

Les compositions frittées à 1100 et 1150 °C présentent la même structure que celle frittée à 1180°C, pour cela, nous nous contenterons de présenter uniquement les diagrammes obtenus à la température optimale (**voire l'annexe**).

Les diffractogrammes montrent que les céramiques ont toutes les symétries tétragonale. L'indexation de la plupart des raies de ces compositions se font sur la base des paramètres d'une maille tétragonale isotype de celle de PLZT (00-046-0504)

La **Figure III. 11** montre les plans (hkl) qui correspondent après indexation.

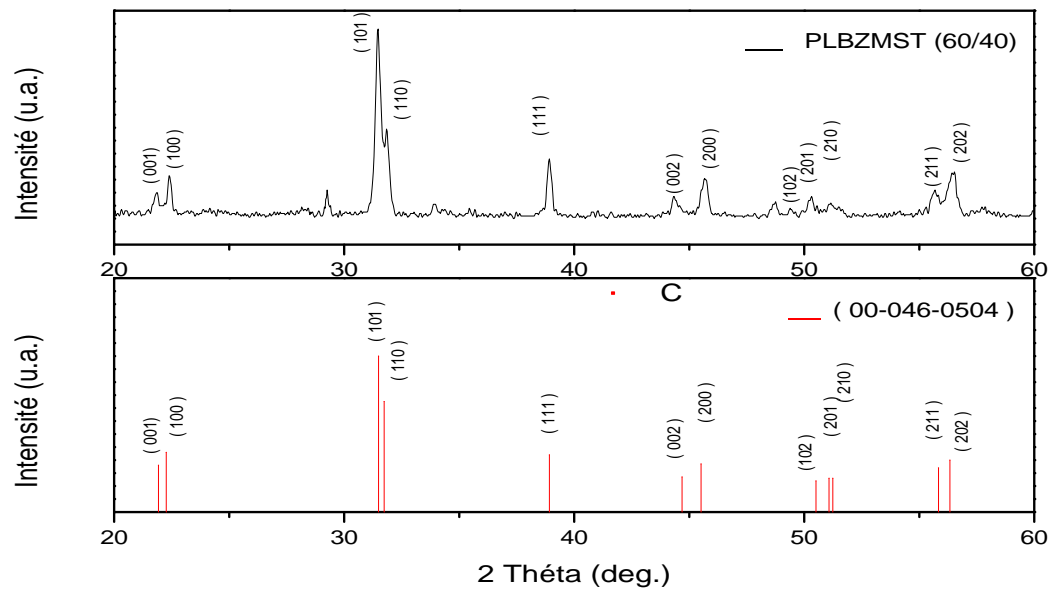


Figure III. 11: L'indexation de spectre PLBZMST (60/ 40)

Cette dernière indexation nous a révélé les formules probables de pyrochlore possible dans notre solution solide selon la banque de donnée qui est à notre disposition, la phase pyrochlore peut être  $(\text{PbLaSbTiO}_7)$  00-043- 0897 et  $(\text{PbBiSbTiO}_7)$  00-043- 0896 (**voir l'annexe**).

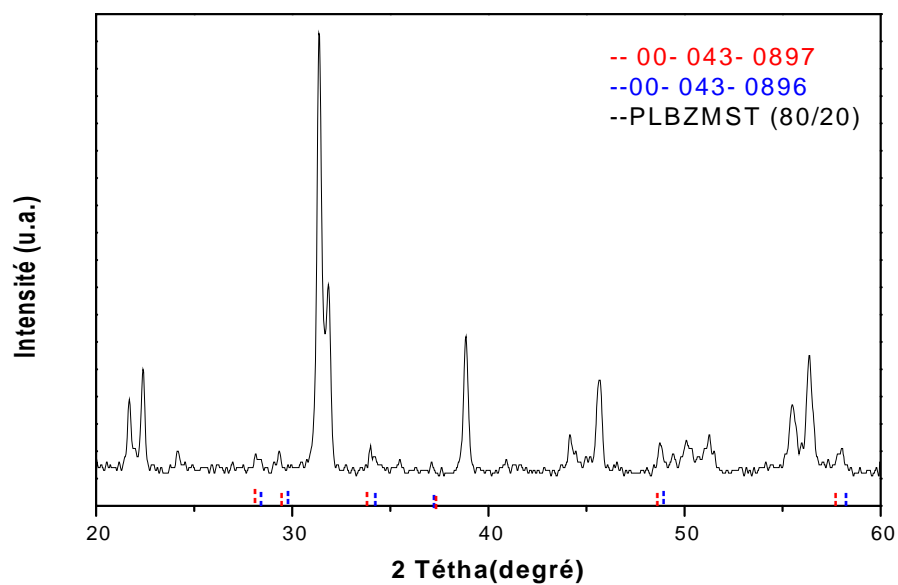


Figure III.12 : diffractogramme de PLBZMST (80/ 20) et le pyrochlore PLSTO<sub>7</sub> et PBSTO<sub>7</sub>



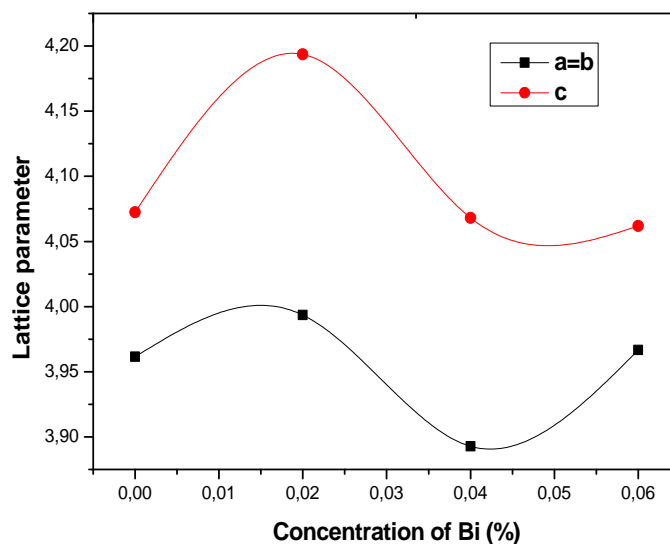
### III.4.3. Evolution des paramètres de mailles du système PLBZMST

Les paramètres de maille et le volume des différentes compositions, résumés dans le **Tableau III.6**, sont calculés à partir des distances interréticulaires  $d_{hkl}$  donné directement par le logiciel X'Pert.

**Tableau III. 6 :** les parramètre de maille et la densité apparente des compositions PLBZMST

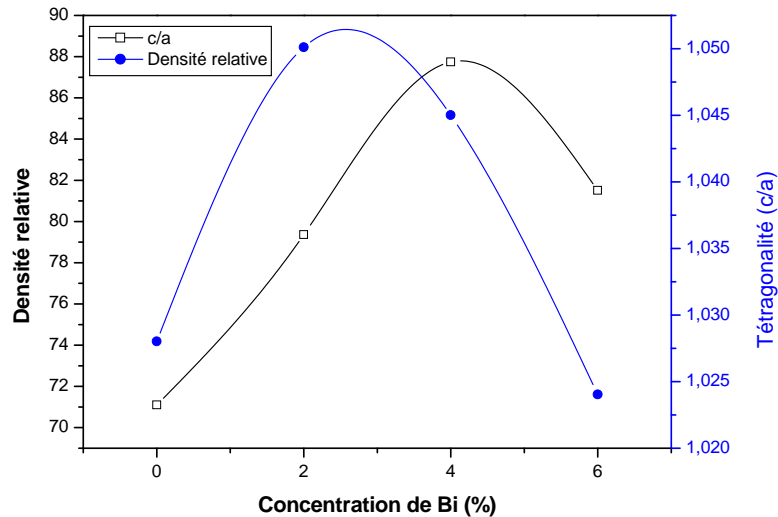
z%	Système Tétragonale				Densité apparente (%)
	a= b	c	c/a	V( $\text{\AA}^3$ )	
0	3.9615	4.0725	1.02802	63.91	71.1
2	3.9936	4.1937	1.05011	66.88	79.36
4	3.8928	4.068	1.04501	61.55	87.74
6	3.9666	4.0619	1.02403	63.90	81.51

D'une manière générale, il y à une petite différence entres les paramètres de mailles (a), (b) et (c) des quatres compositions, car elle subie une petite augmentation à z= 0,2 par rapport aux autres céramiques élaborées Figure III. .



**Figure III.13 :** L'évolution des paramètres de maille en fonction de la composition Bi%

Le rapport de tétragonalité ( $c/a$ ) évolue avec l'addition d'oxyde de Bismuth ceci permet de conclure que la maille subit une dilatation dans la direction de l'axe de ( $c$ ) puis une compression (**Figure III.13**).



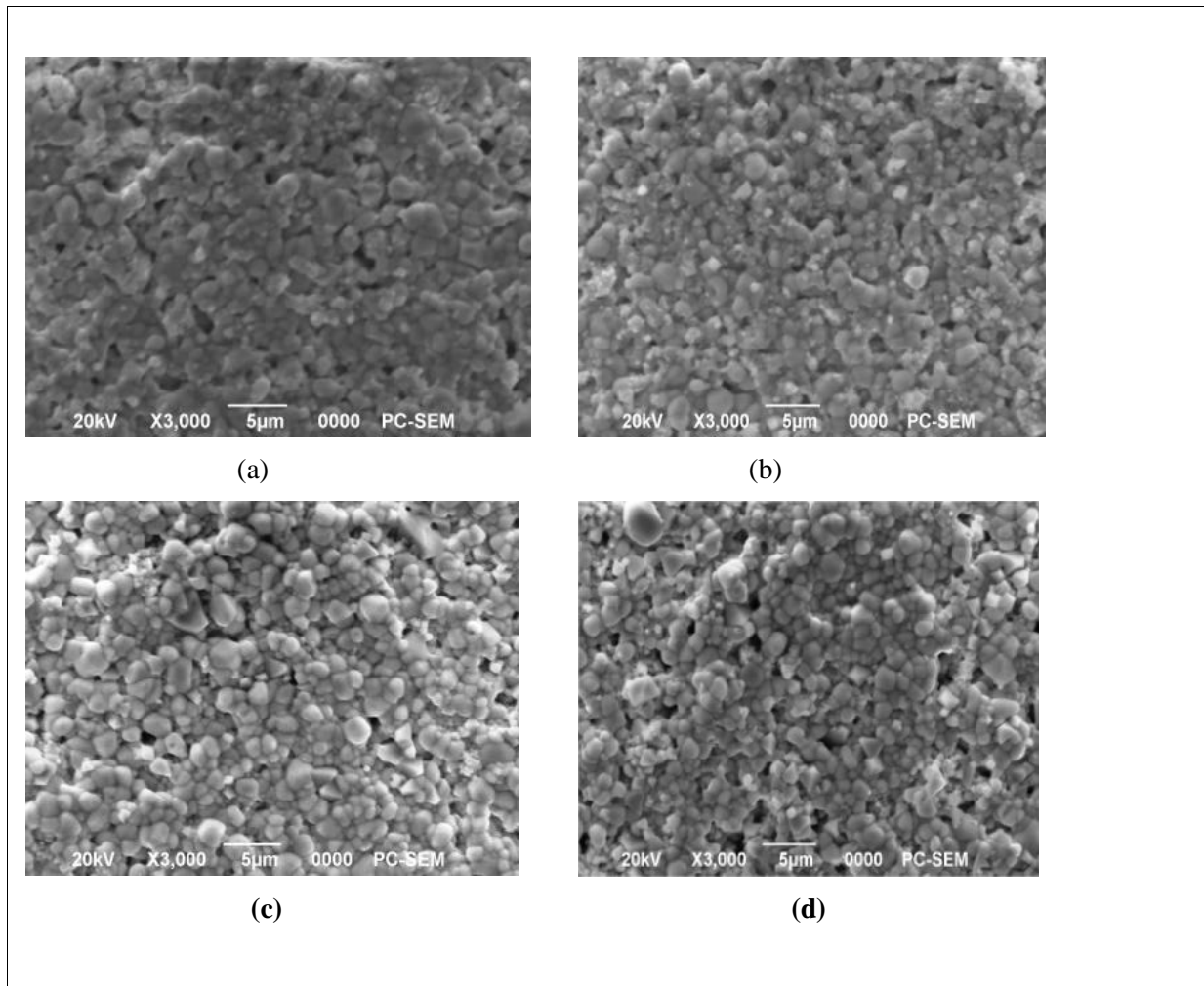
**Figure III.14** : L'évolution des paramètres de maille en fonction de la composition Bi%

Le calcul de volume à partir des paramètres de maille montre que la composition PLBZMST (40/ 60) est la moins volumineuse ( $61,55 \text{ \AA}^3$ ) par rapport aux autres compositions (**Tableau III.6**). Ces résultats confirment celles de la densité expérimentale trouvée (**Figure III.6** et **Figure III.8**) (voir pp. 66, 67).

#### III.4.4. Analyse des phases par MEB

La microscopie électronique à balayage (ou SEM Scanning Electron Microscope) 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 [27, 28]

La **Figure III.15** présente les micrographes du MEB des échantillons PLBZMST frittées à la température 1180°C.



**Figure III. 15:** Les micrographes de PLBZMST (a) 100/0 (b) 80/ 20 (c) 60/ 40 (d) 40/ 60

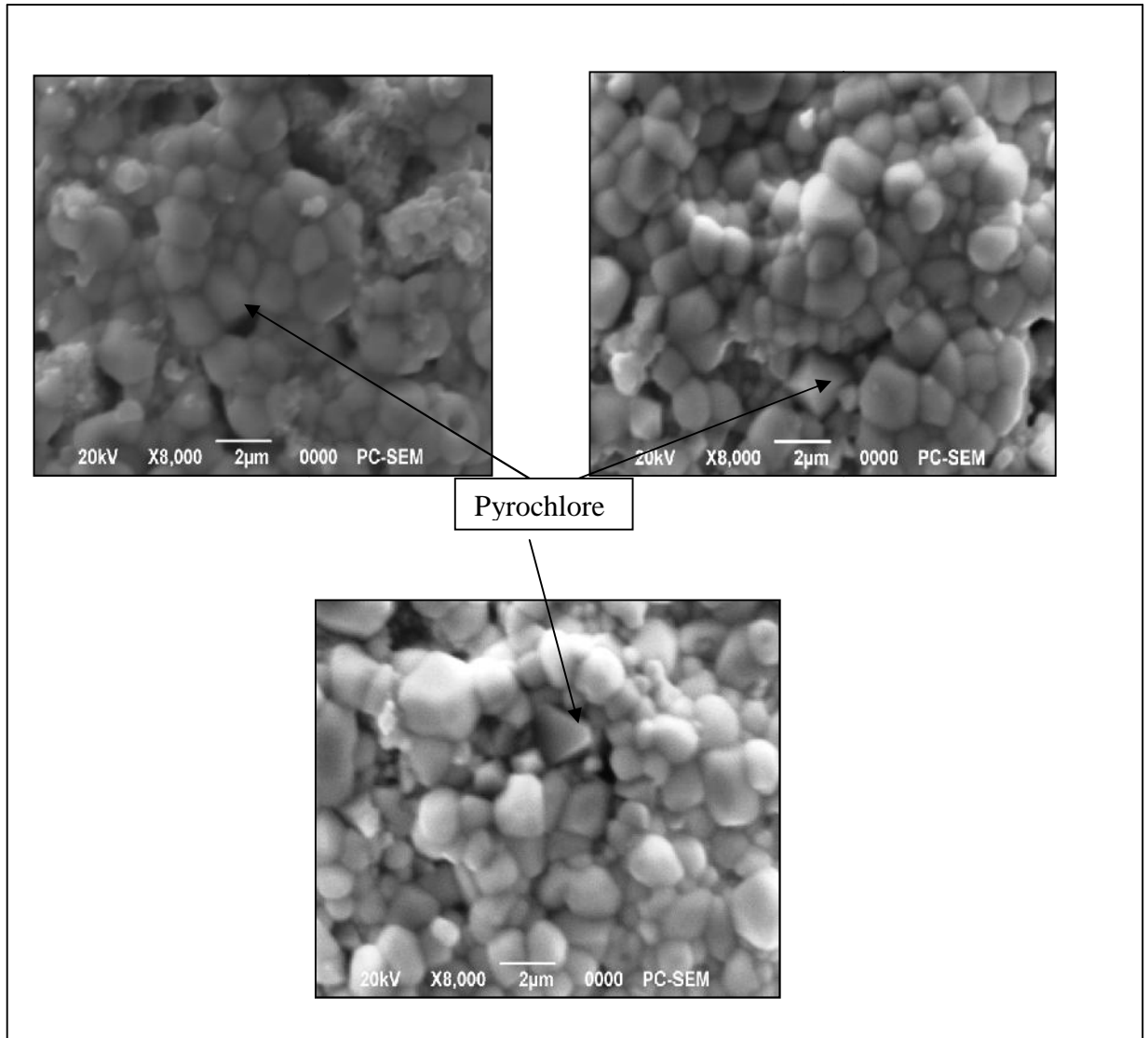
Les micrographies des céramiques, montrent que les matériaux sont bien denses, elles justifient les densités élevées. Elles montrent aussi une porosité intergranulaire très faible et une distribution étroite des grains dans chaque échantillon.

On observe que la taille moyenne des grains des quatre échantillons, calculer le logiciel Visiomètre, varie entre 2,25 $\mu\text{m}$  et 2,31  $\mu\text{m}$  (**Tableau III.7**), et la distribution des grains est uniforme.

**Tableau III. 7 :** La taille moyenne des grains des céramique massives PLZMST (La/ Bi)

Composition PLBZMST	(100/ 0)	(80/ 20)	(60/ 40)	(40/ 60)
Taille moyenne $\mu\text{m}$	2,25	2,28	2,26	2,31

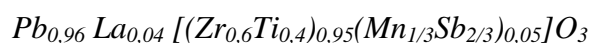
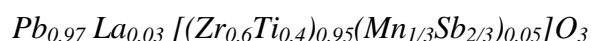
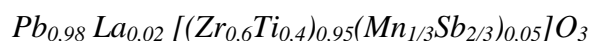
On prend comme exemple l'agrandissement ( $\times 8000$  pour  $2\ \mu\text{m}$ ) du micrographe de la composition PLBZMST (60/ 40) à 1100, 1150 et 1180°C pour montrer la présence de la phase secondaire, quelque soit la température de frittage, et les pores (**Figure III.16**)



**Figure III. 16 :** micrographe de la composition PLBZMST (60/ 40) à 1100, 1150 et 1180°C

### III.5. Caractérisation des céramiques massives PLZT-PMS

Dans un bute de trouver la phase morphotropique en passant de la phase tétragonale à la phase rhomboédrique, on a synthétisé trois autres compositions avec un taux de dopage de 2, 3, et 4 % de lanthane dans la composition PLZMST selon les formules suivantes:



Donc, notre choix sur une composition sans Bismuth c'est pour limiter la formation du pyrochlore.

Le tableau ci-dessous (**Tableau III.8**) résume les différentes compositions que nous allons synthétiser, leurs abréviations<sup>1</sup> et les résultats de calcul de chaque condition de stabilité dans les deux degrés d'oxydation d'antimoine (+3 et +5).

**Tableau III. 8 :** les formules des solutions solides et les résultats de chaque condition de stabilité

Les solutions solides selon La%	Conditions géométrique (t)		conditions d'électronéutralité (AB) <sup>+6</sup> (O <sup>-2</sup> ) <sub>3</sub>	
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>PLZMST 2%</b>	0,9824	0,9867	5,9866	6,0533
<b>PLZMST 3%</b>	0,9837	0,9862	5,9966	6,0633
<b>PLZMST 4%</b>	0,9833	0,9858	6,0066	6,0763

### III.5.1. La densité et la porosité des céramique PLZMST

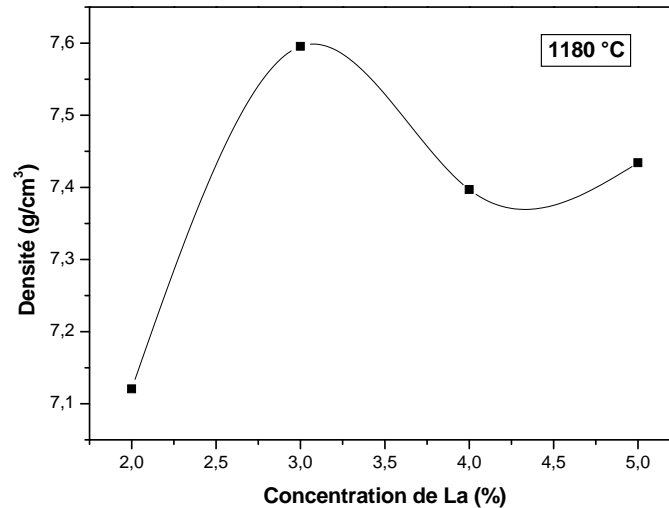
Les résultats de la densité théorique, densité expérimentale et porosité, des pastilles du système PLZMST frittées à la température 1180°C sont reportés dans le **Tableau III.8**.

**Tableau III.9 :** la densité et la porosité de chaque échantillon dopé et frittées à 1180 °C.

Température (°C)	Taux de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Densité exp. (g/cm <sup>3</sup> )	Densité théorique (g/cm <sup>3</sup> )	Porosité
<b>1180°C</b>	2%	7.1205	8.6060	0.1726
	3%	7.5956	8.4734	0.1035
	4%	7.397	8.5007	0.1293
	5%	7,434	8,570	0,1325

<sup>1</sup> Les abréviations PLZMST (La%) ou bien PLZT-PMS (La%)

La **Figure III.17** représente l'évolution de la densité des différents échantillons de PLZMST frittés à 1180°C en fonction du taux de La (z%).

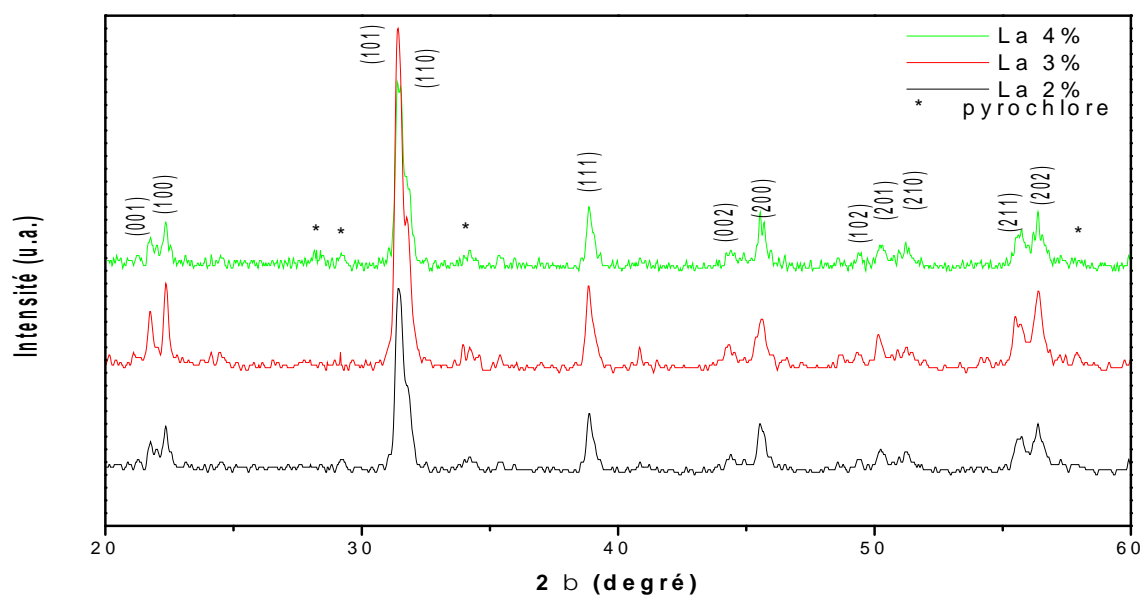


**Figure III. 17:** L'allure de la densité en fonction de la concentration de La (%)

La **Figure III.3** montre que la densité évolue pour l'ensemble des échantillons frittés à 1180°C avec l'augmentation de concentration de dopant, et elle atteint une valeur maximale de 7.59 g/cm<sup>3</sup> pour l'échantillon dopé avec 3% de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### III.5.2 Caractérisation structurale par DRX

Les résultats des rayons X concernant les trois échantillons frittés à 1180°C sont illustrés sur la figure suivante (**III.18**).



**Figure III. 18 :** Les diffractogrammes des céramiques PLZMST

Dans les intervalles angulaires  $2\theta$  : [21-22], [44-46] et [56-57] on observe les pics correspondants à la phase pérovskite et elles sont aussi d'une symétrie tétragonale. La présence de la phase secondaire (pyrochlore) est minoritaire parce que elle ne dépasse pas 1,29%.

### III.5.1.1. Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition

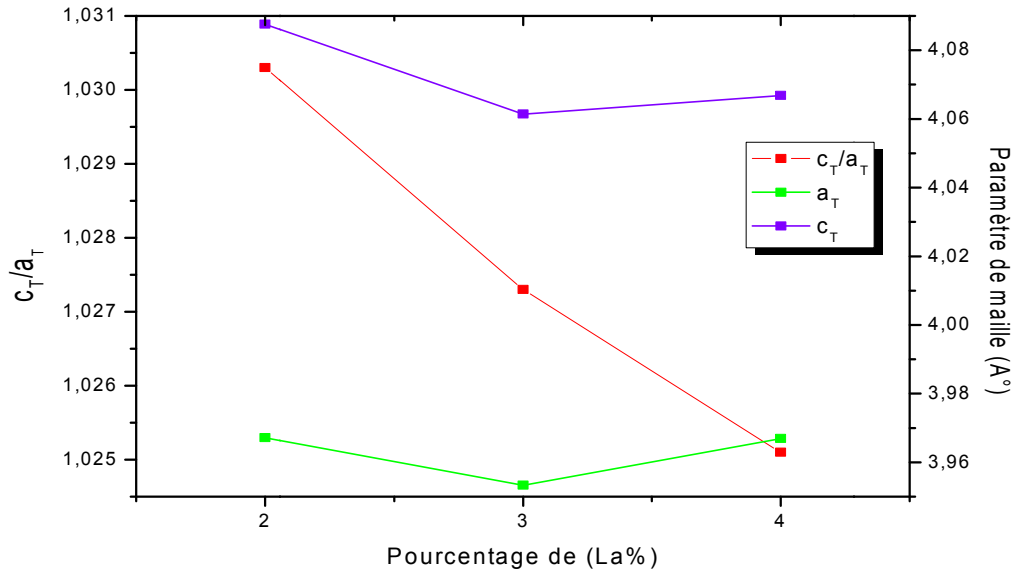
Dans la phase tétragonale on sait que  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  et  $a = b \neq c$  selon le logiciel X'Pert High Score nous pouvons calculer les paramètres de maille.

Le tableau ci-dessous résume ces paramètres, aussi le rapport de tétragonalité ( $c_T/a_T$ ) et le volume pour chaque échantillon.

**Tableau III.10 :** les paramètres de maille pour les trois échantillons

Paramètres	Echantillons PLZMST			
	2%	3%	4%	5%
<b>a = b</b>	3.8993	3.8850	3.9610	3.9615
<b>C</b>	4.0665	4.0738	4.0791	4.0725
<b>c/a</b>	1.0509	1.0485	1.0298	1.02802
<b>V</b>	61.70	61.59	64.38	63.91

La **Figure III.19** représente l'évolution des paramètres de maille en fonction de la composition de dopant (La).

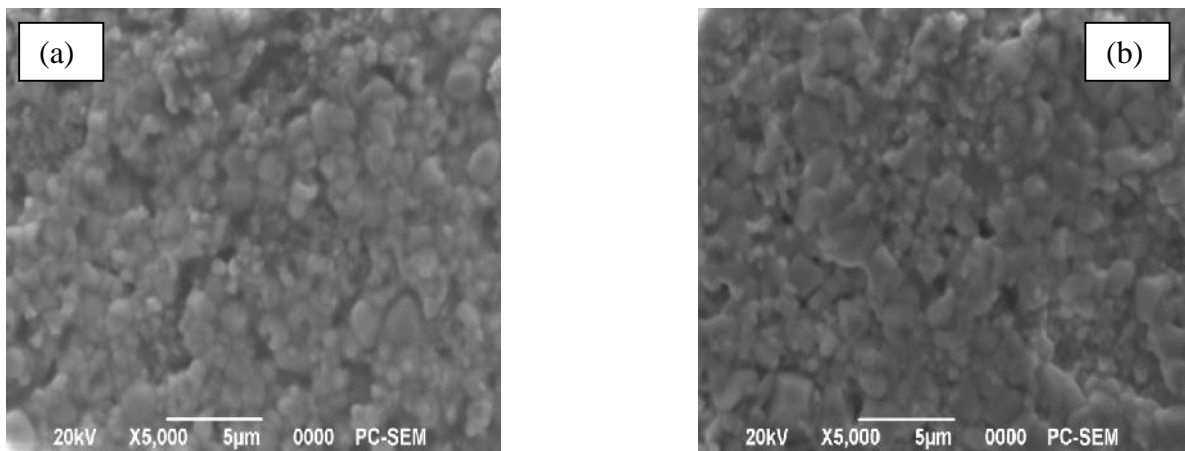


**Figure III.19** : l'allure des paramètres de maille en fonction de La%

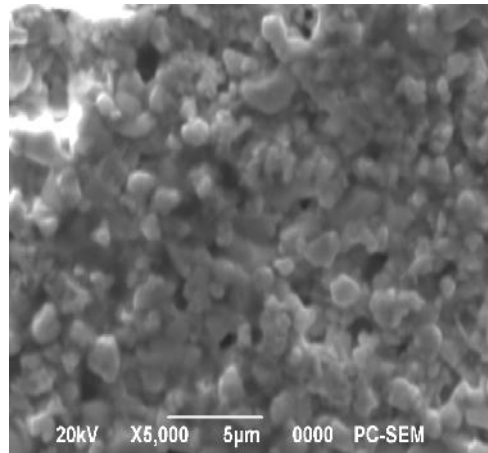
D'après cette figure on remarque qu'il y a une légère déformation de la maille cubique qui dépend du pourcentage de La dans la composition.

### III.5.3. Analyse des phases par MEB

La **Figure III.20** présente les micrographes du MEB des échantillons PLZMST frittés à la température 1180°C.







**Figure III.20 :** Micrographes du MEB pour les trois échantillons (a) (2% de  $La_2O_3$ ), (b) (3% de  $La_2O_3$ ) et (c) (4% de  $La_2O_3$ )

Pour les trois échantillons on observe que la distribution des grains est uniforme sur la totalité de la surface des compositions. La taille moyenne des grains généralement augmente avec l'augmentation de la température de frittage. L'étude de micrographie précédente montre qu'il y a une légère variation en taille moyenne des grains avec la présence de phase pyrochlore elle est remarquable par sa forme pyramide.

Le tableau III.10 représente les valeurs de la taille moyenne des grains qui sont obtenus selon le logiciel (visiomètre).

**Tableau III.10 :** la taille moyenne des grains des compositions PLZMST

Les échantillons PLZMST(%)	La taille moyenne des grains ( $\mu\text{m}$ )
2%	4.66
3%	4.61
4%	4.63

### III.6. Conclusion

Les céramiques élaborées frittées à 1180°C sont les plus denses par rapport à celles frittées à 1100°C et 1150°C , elles présentent un taux de densification de l'ordre de «76 % à 86,76%».

L'analyse par diffraction des rayons X montre que le système PLBZMST est de symétrie tétragonale pour toutes les compositions avec la présence de la phase secondaire «pyrochlore» qui augmente avec l'augmentation de Bismuth et diminue en parallèle avec l'augmentation de la température de frittage.

Les observations par microscopie électronique à balayage montrent des céramiques denses et une distribution étroite et homogène des grains dont la taille est de l'ordre de 2.28µm. La phase secondaire, elle est aussi remarquable sur les micrographes par sa forme octaédriques (pyramide).

L'étude structurale de la solution solide PLZT-PMS prouve que le système est de symétrie tétragonale loin de la FMP. Ainsi nos caractérisations électriques et piézoélectriques seront limitées aux compositions PLBZMST monophasées.

## Références Bibliographiques

- [1] **J. M. Hassonne**, *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique*, French Edition, Oct. 2002
- [2] **J. M. Hassonne, J. L. Barton, P. Bowen, C. P. Carry**, *Céramiques et verres*, Presses polytechniques et universitaires, EPFL (Lausanne- Suisse), Oct. 2005
- [3] **L.H. Parker, A.F. Tasch**, *IEEE Circuits Devices Mag.*, 1, 1990, p. 17.
- [4] **T. Hawaguchi, H. Adachi, K. Setson, O. Yamazaki, K. Wasa**, *Appl. Opt.* 23, 1984, p. 2187.
- [5] **K. K. Deb**, *Ferroelectrics*, 82, 1988, p.45.
- [6] **D. C. Hill, H.L. Tuller**, *Ceramic Sensors: Theory and Practice*, Marcel Dekker, New York, 1988.
- [7] **R. P. Tandon, R. Singh, R.D.P. Singh, S. Chandra**, *Ferroelectrics*, 120, 1991, p. 293
- [8] **G.H. Haertling**, *Ferroelectrics*, 75, 1987, p.25.
- [9] **A. Bouzid**, *Contribution à la compréhension des phénomènes de dissipation d'énergie dans les céramiques piézoélectriques de type PZT : effets du dopage au potassium et au niobium*, thèse de doctorat en Génie des matériaux, INSA de Lyon (France), 2002
- [10] **Z. Necira**, *Etude structurale et physique des céramiques à base d'oxyde de type PZT*, mémoire de magistère en Sciences des matériaux, Univ. Biskra (Algérie), 2005
- [11] **L. Ben Amor**, *Détermination des propriétés diélectriques et piézo-électriques des Céramiques:  $x\text{PbZrO}_3\text{-yPbTiO}_3\text{-zPb}(\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Nb}_{3/5})\text{O}_3$* , mémoire de magistère en Sciences des matériaux, Univ. Biskra (Algérie), 2005
- [12] **E. K. Mazouzi**, *Etude du système quaternaire  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{1-z}\text{O}_3\text{-zPb}(\text{Mn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})\text{O}_3\text{-zPb}(\text{In}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$*  Synthèse et étude des propriétés diélectriques et piézoélectriques, mémoire de magistère en Sciences des matériaux, Univ. Biskra (Algérie), 2009

- [13] **M. Abba, Ahmed Boutarfaia**, *The Structure and the Electrical Properties of  $Pb_{(1-y)}La_y[Zr_xTi_{(0.95-x)}(Mo_{1/3}In_{2/3})_{0.05}]_{1-(y/4)}O_3$  Ferroelectric Ceramics*, Materials Sciences and Applications, 2, 2011, 1199-1204.
- [14] **M. Abba, A. Boutarfaia and al.**, Investigation on the Microstructure and Electrical Properties of the Compositionally Modified PZT Ceramics Prepared by Mixed-Oxide Method, *Materials Sciences and Applications*, 4, 2013, pp.723-729
- [15] **K. Bounabe**, *Synthèse et Etude des propriétés Piézoélectriques de la solution solide  $Pb_{0.99}Ca_{0.01}(Zr_{0.53}, Ti_{0.46})(Mo_{1/3}, Sb_{1/3})O_3$* , mémoire de magistère en sciences des matériaux, Univ. Biskra (Algérie), 2004
- [16] **D. Ben Zbeiri**, Synthèse, étude structural et caractérisations des céramiques PZT de type pérovskite  $Pb_{1-x}Ca_x [(Zr_{0.53}, Ti_{0.47})_{0.75}Sb_{0.25}]O_3$ , mémoire de magistère en sciences des matériaux, Univ. Ourgla (Algérie), 2012
- [17] **L. Hamzioui**, *Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire:  $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$  effet du dopage*, Doctorat en science (Genie chimique), Univ. Biskra (Algérie), 2013
- [18] **A. Khreif**, *Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite  $Pb_{1-x}La_xCa_x [(Zr_{1-y}, Ti_{1-y})_{0.75} (Sb_{2/3})_{0.25}]O_3$* , mémoire de magistère en sciences des matériaux, Univ. Constantine, 2012
- [19] **V. M. Goldschmit**, *Geochem, Vert. Elem.*, 1927, pp.7, 8
- [20] **H. R. Rukmini, R.N.P. Choudhary, D. L. Prabhakara**, *Effect of Sintering temperature on dielectric properties of  $Pb_{0.91} (La_{1-z/3} Liz)_{0.09} (Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{0.9775}O_3$  ceramics*, Materials Letters, 44, 2000, pp. 96- 104
- [21] **P. Singh, S. Singh, J. K. Juneja, C. Parakach, K. K. Raina**, *Synthesis and ferroelectric of La- substituted PZFNT*, Physica B, 405, 2010, pp. 10- 14
- [22] **S. Dutta, R.N.P. Choudhary, P. K. Shina**, *Structural, dielectric and electrical properties of  $Al^{3+}$  modified PLZT ceramics*, Materials letters, 58, 2004, 2735- 2740
- [23] **P. Goel, K. L. Yadav**, *Substitution site effect on structural and dielectric properties of La- Bi modified PZT*, J. Mater Sci., 42, 2007, 3928- 3939
- [24] **L. Cuimin, S. Quingch, X. Mingxia**, *Effect of lead contents on the properties of PMSZT piezoelectric ceramics*, journal of Wuhan university of Technology- Mater. Sci. Ed., Vol. 22 (2), 2007, pp. 311- 314

- [25] **N. Amaouz**, Synthèse et caractérisation des matériaux à structure pérovskite complexes de type  $\text{Ca}(1-x)\text{AxTi}(1-y)\text{By}$  [A= Sr, B= Zr, ...], Thèse de doctorat en chimie des matériaux, Univ. Tizi Ouzou (Algérie), 2011
- [26] **P. Ari. Gur and L. Benguigui**, *Direct determination of coexistence region in the solide solutions  $P(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$* , J. Phys. D, 8, 1975, pp. 1856- 1862
- [27] **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
- [28] **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
- [29] **R. Yimniruna, S. Anantaa, P. Laoratanakulb**, *Dielectric and ferroelectric properties of lead magnesium niobate–lead zirconate titanate ceramics prepared by mixed-oxide method*, Journal of the European Ceramic Society, xxx, 2004, xxx–xxx
- [30] **R. Yimniruna, S. Anantaa, P. Laoratanakulb**, *Effects of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  mixed-oxide modification on dielectric properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  ceramics*, Materials Science and Engineering, B112, 2004, pp. 79- 86
- [31] **R. Yimniruna, S. Anantaa, P. Laoratanakulb**, *Dielectric and ferroelectric properties of lead magnesium niobate–lead zirconate titanate ceramics prepared by mixed-oxide method*, Journal of the European Ceramic Society 25, 2005, pp. 3235–3242
- [32] **R. D. Shannon, C. T. Prewitt**, Acta. crystallogr. Chem., B25, 1969, pp. 925- 946

## IV. 1. Introduction

Ce chapitre présente les différents résultats, obtenus sur les composés  $Pb_{0,95}(La_{1-z}Bi_z)_{0,05} [(Zr_{0,6}Ti_{0,4})_{0,95}(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0,05}]O_3$  avec  $z = 0.00, 0.02, 0.04$  et  $0.06$  étudié concernant :

- L'évolution de la permittivité et les pertes diélectriques en fonction de la température et la fréquence.
- Les grandeurs piézoélectriques des céramiques massives en fonction de la température.

## IV. 2. Caractéristiques diélectriques

### IV. 2. 1. Permittivité et perte diélectrique à la température ambiante

Le **Tableau IV.1** regroupe les valeurs de la constante diélectrique et des pertes diélectriques. Les mesures de ces valeurs ont été réalisées à une fréquence de 1 kHz sur tous les échantillons PLBZMST à la température ambiante pour (La/ Bi) variant de (100/ 0), (80/ 20), (60/ 40) à (40/ 60) et fritté à 1100, 1150 et 1180°C.

Dans chaque température de frittage, on remarque une augmentation de la permittivité avec l'augmentation du taux du Bismuth. La composition céramique à PLBZMST avec La/ Bi (60/40) fritté à 1180°C présente la valeur la plus élevée de la permittivité comparée à celle frittée de 1100 et 1150°C et cela peut être expliqué par la bonne condensation des matériaux élaborés.

**Tableau IV.1:** Constante diélectrique et perte diélectrique des céramiques PLBZMST à 1100,1150 et 1180°C

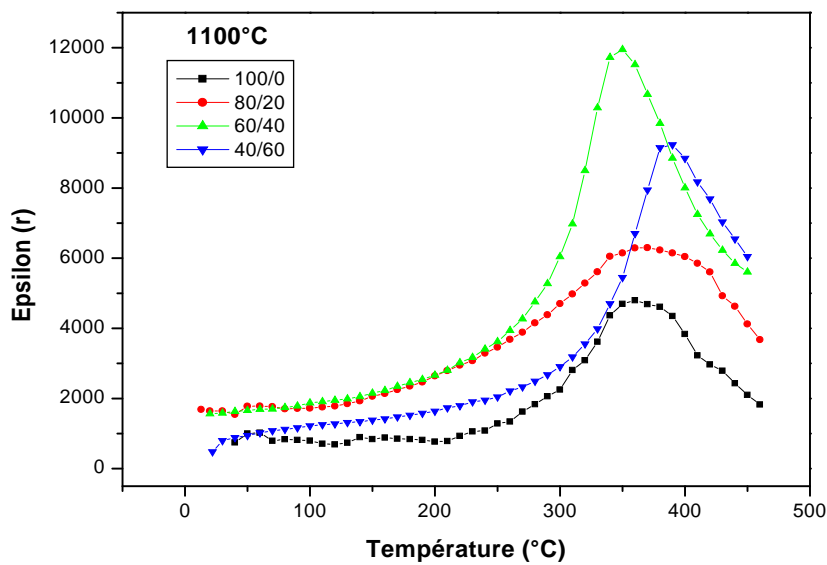
Compositions PLBZMST (La/ Bi)	Permittivité diélectrique			Perte diélectrique		
	1100°C	1150°C	1180°C	1100°C	1150°C	1180°C
(100/ 0)	960,929	1534,515	1539,978	0,224	0,168	0,0455
(80/ 20)	509,357	789,876	1686,809	0,476	0,476	0,0906
(60/ 40)	701,411	1131,799	1802,203	0,4107	0,2416	0,0903
(40/ 60)	1624,931	1121,75	----	0,142	0,191	-----

### IV.2.2. Permittivité des compositions PLBZST à température variable

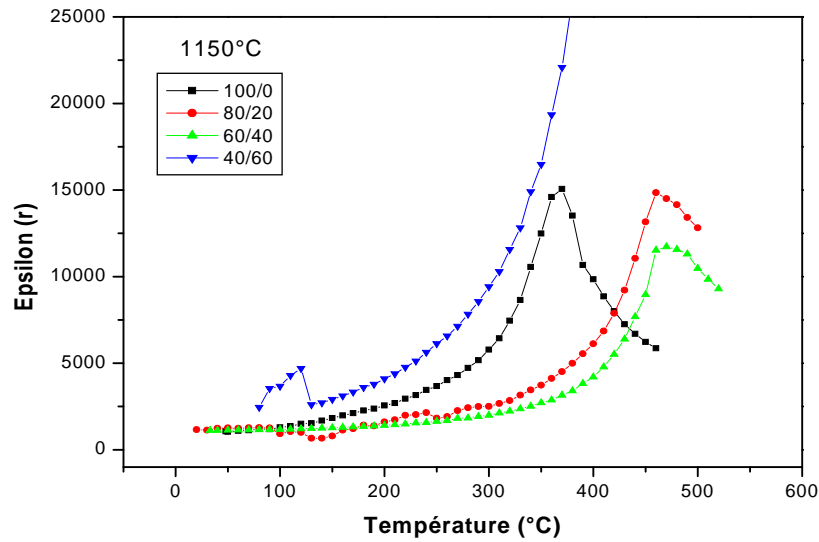
La mesure de la permittivité en fonction de la température apporte également beaucoup d'informations sur l'existence de la température des transitions de phase dans les matériaux ferroélectriques.

Les mesures de la permittivité et des pertes diélectriques ont été réalisées entre la température ambiante 25°C et 500°C.

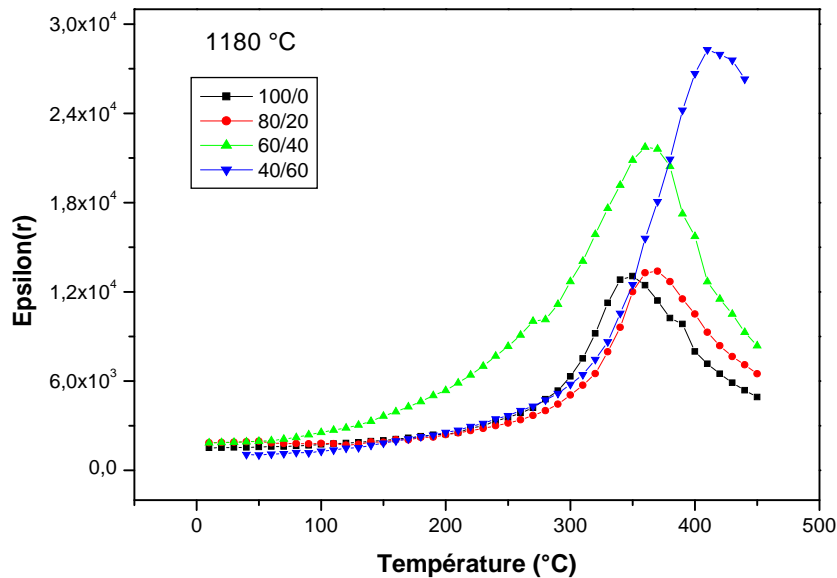
L'évolution thermique de la permittivité diélectrique des céramiques frittées à 1100, 1150 et 1180°C, sont représentées à la suite sur les courbes des **Figures IV.1, IV.2 et IV.3** suivantes.



**Figure IV. 1:** Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour les compositions PLBZMST frittées à 1100°C



**Figure IV. 2:** Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour les compositions PLBZMST frittées à 1150°C



**Figure IV. 3:** Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour les compositions PLBZMST frittées à 1180°C

Les céramiques PLZT dopées au Bismuth, l'antimoine et le manganèse, présentent une température de Curie ( $T_c$ ) plus élevée (350 °C jusqu'à 460°C), dans les trois températures de



frittage, comparé à celles dopées avec le Bismuth seulement (176°C- 297°C) [1]. Nos matériaux présentent un large pic de  $\epsilon''$  qui traduit une augmentation de la diffusion autour de la transition de phase.

L'ajout de Bismuth stabilise donc la phase tétragonale dans la solution solide PLBZMST et par conséquent le passage de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique devient plus lent et progressif.

On remarque aussi que les valeurs de la constante diélectrique relative  $\epsilon'$  et le maximum de la constante diélectrique  $\epsilon''_{\max}$ , à 1kHz et à différentes températures, du matériau dopé ont augmenté, par rapport à la composition non dopée au bismuth.

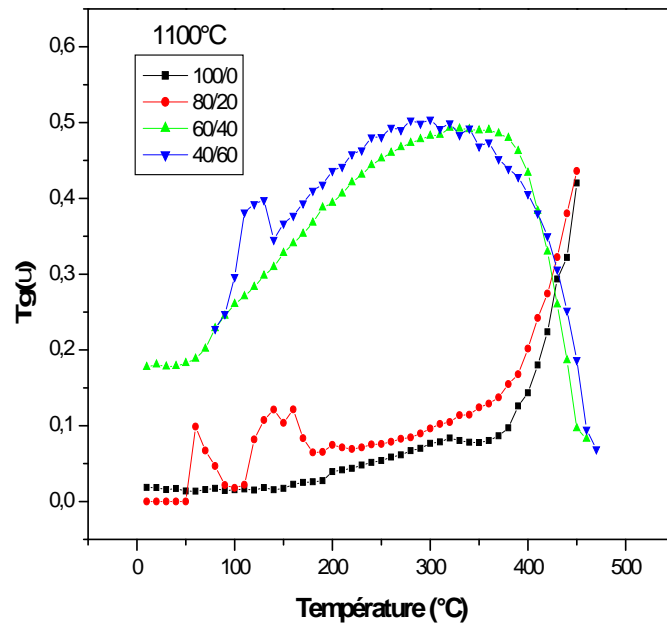
La variation de la permittivité diélectrique du PLZMST dopé au Bi peut être expliquée par la possibilité d'induire une stabilisation extrinsèque du matériau. Cette contribution extrinsèque est principalement due aux mouvements des parois de domaines [2]. Ces mouvements peuvent être des déplacements vers un nouvel état d'équilibre ou des rotations ou des vibrations autour d'une position d'équilibre [3].

#### IV.2.3. Perte diélectrique des compositions PLBZST à température variable

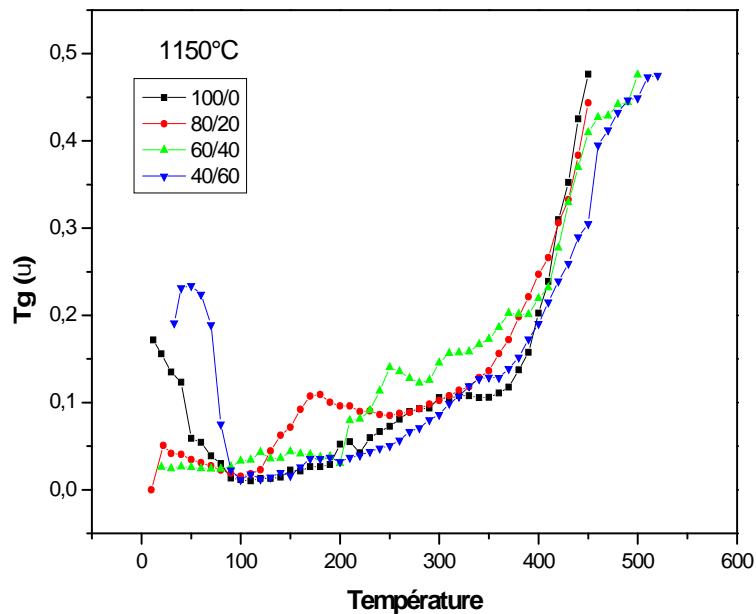
Les **Figures IV. 4, 5 et 6** présentent respectivement l'évolution des pertes diélectriques en fonction de la température pour les quatre échantillons frittés à 1100, 1150 et 1180°C.

On observe que les pertes diélectriques obtenues sont faibles à la température ambiante pour tous les échantillons, ce qui justifie une bonne densification des céramiques. On constate que les pertes diélectriques augmentent légèrement avec la température jusqu'à  $T_m$  mais après, l'augmentation est remarquable à des températures plus élevées. Ceci est relié à la transition de phase Ferroélectrique – Paraélectrique (FE-PE).

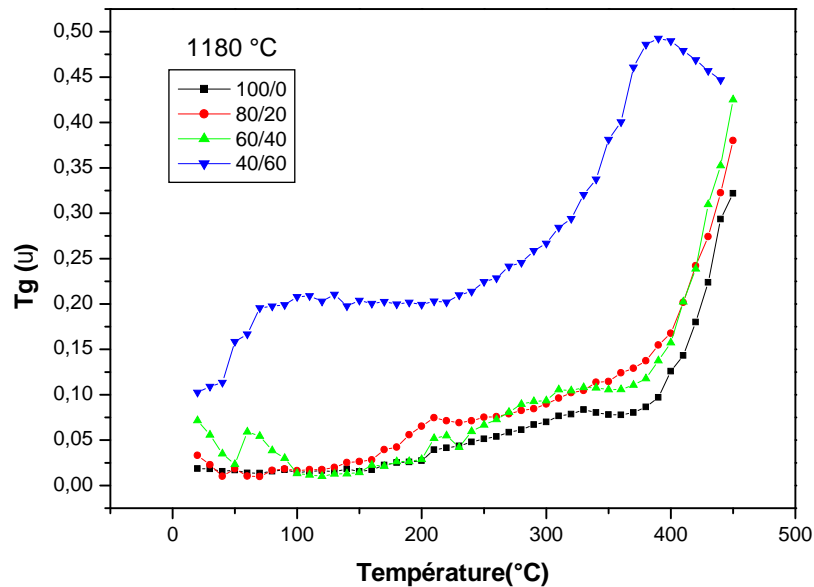
On remarque aussi que les pertes diélectriques des deux compositions PLBZMST (60/ 40 et 40/ 60) à la température de frittage 1100°C, ont une allure d'un ferroélectrique classique car il ya une augmentation des pertes diélectriques avec l'augmentation de la température jusqu'à  $T_c$  puis une diminution remarquable. On peut expliquer ce phénomène, qui est différent, comparé aux résultats diélectriques des autres compositions à différentes températures de frittage, par la présence du deuxième phase parasite (pyrochlore) avec un pourcentage plus élevé.



**Figure IV. 4:** Evolution de l'angle de perte diélectrique en fonction de la température pour les compositions PLBZMST frittées à 1100°C



**Figure IV. 5:** Evolution de l'angle de perte diélectrique en fonction de la température pour les compositions PLBZMST frittées à 1150°C



**Figure IV. 6:** Evolution de l'angle de perte diélectrique en fonction de la température pour les compositions PLBZMST frittées à 1180°C

Les pertes diélectriques varient notablement avec la température mais aussi en fonction de la fréquence, la polarisation du diélectrique est dite à relaxation, que l'on appelle plus communément polarisation thermique.

#### V.2.4. Etude du comportement relaxeur

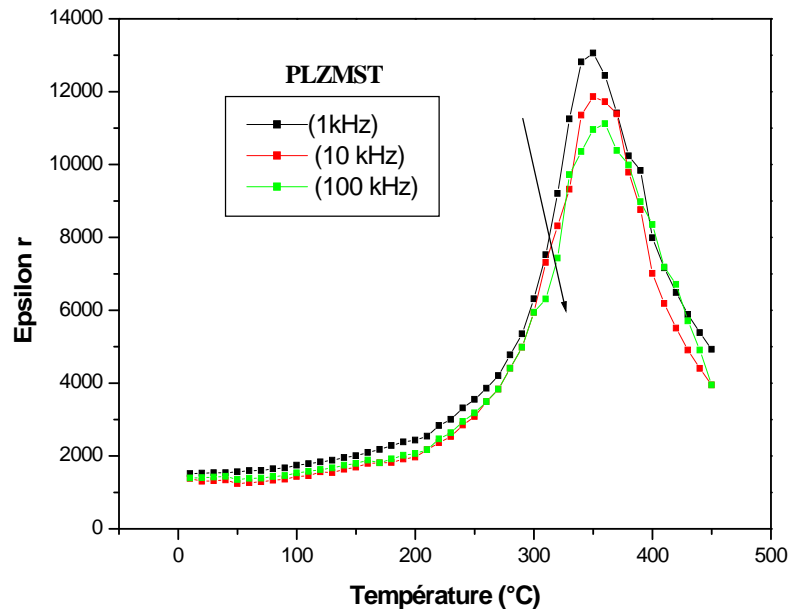
Les **Figures IV.7 et IV.8** présentent l'évolution de la permittivité relative, à la suite, PLZMST et PLBZMST (60/40) en fonction de la température à différentes fréquences (1, 10, et 100 kHz).

La courbe montre une dispersion en fonction de la fréquence. La valeur de la permittivité diélectrique au maximum de la courbe décroît lorsque la fréquence de mesure augmente et la température à laquelle il se produit est déplacée vers les hautes températures. Ce comportement est du même type que celui observé dans les matériaux relaxeurs tel le PMN.

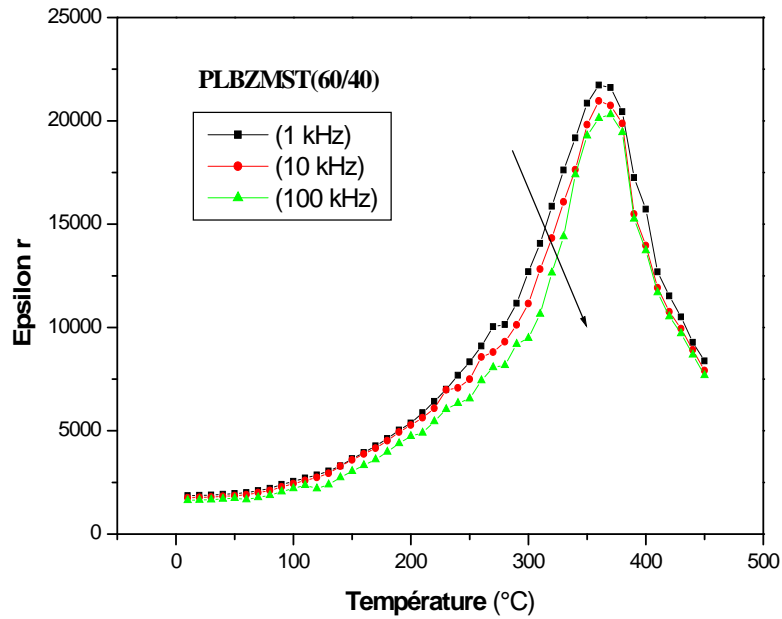
Les pertes diélectriques associées passent par un maximum dont la température est voisine de celle où la permittivité passe par le point d'inflexion du côté basse température ( $T_m$ ). Ce maximum est déplacé vers les hautes températures et sa valeur diminue quand la fréquence décroît. Il faut remarquer que les pertes diélectriques augmentent très fortement dès que la

température dépasse 350°C environ, signe d'un accroissement considérable de la conductivité électrique à partir de cette température. Cet ensemble de résultats correspond à un comportement de type 'relaxeur'. Son origine pourrait être vraisemblablement liée à deux causes principales [4] :

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



**Figure IV. 7:** Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de la composition PLZMST frittée à 1180°C et à différentes fréquences (1, 10, et 100 kHz)



**Figure IV. 7:** Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de la composition PLBZMST (60/40) frittée à 1180°C et à différentes fréquences (1, 10, et 100 kHz)

Par ailleurs, rappelons que les ferroélectriques relaxeurs sont connues par leurs deviation de la forme Curie- Weiss classique (**Eq.IV.1**) à la forme modifié par K. Uchino [5] (**Eq.IV.2**).

$$\frac{1}{\varepsilon_r} = \frac{T - T_c}{C} \quad \text{Eq. IV. 1}$$

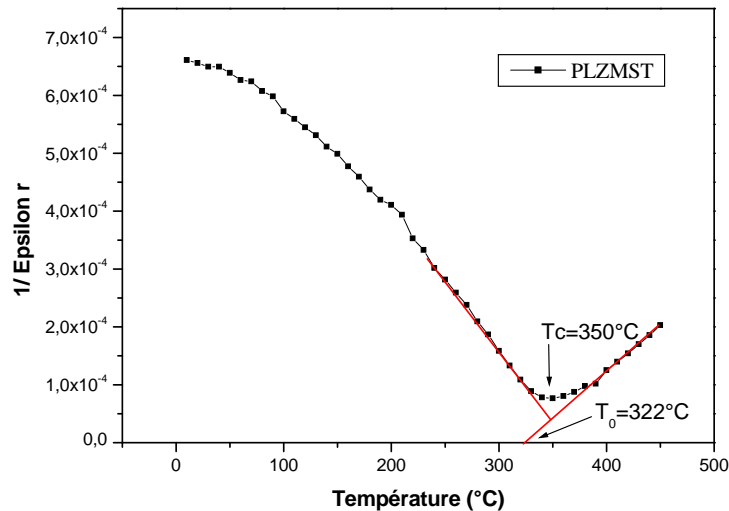
$$\frac{1}{\varepsilon_r} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \quad 1 \leq \gamma \leq 2 \quad \text{Eq. IV. 2}$$

Où  $\varepsilon_m$ ,  $C$  et  $T_c$  sont respectivement les constante et la température de Curie-Weiss. Le coefficient  $\gamma$  donne des informations sur la nature de transition de phase du matériau étudié ; Car

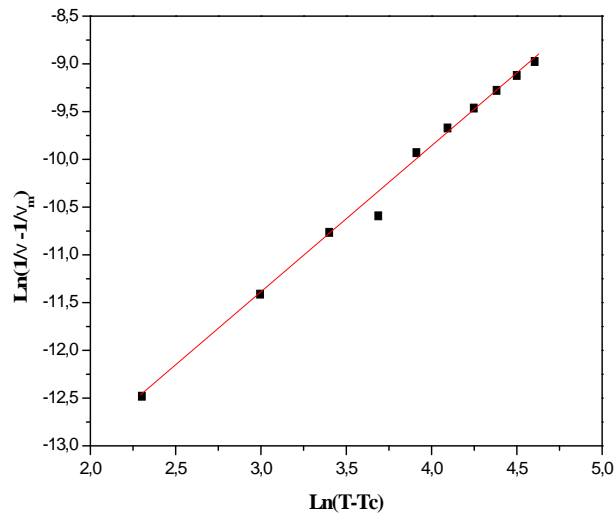
= 1 on obtient la loi de Curie Weiss normale (Transition de phase de 1<sup>er</sup> ordre pour un ferroélectrique normal)

= 2 décrit une transition de phase diffuse (Transition de phase de 2<sup>ème</sup> ordre pour un ferroélectrique relaxeur).

La **Figure IV. 9** représente la courbe de l'inverse de la permittivité en fonction de la température. D'après l'allure de la courbe et le (**Chapitre I, pp. 11,12**), on constate que la composition PLZMST a un comportement relaxeur. Mais le calcul de coefficient (la pente) va confirmer cette première déduction en traçant la courbe  $\ln(1/\epsilon_r - 1/m)$  en fonction de  $\ln(T-T_c)$  à 1 kHz (**Figure IV. 10**).



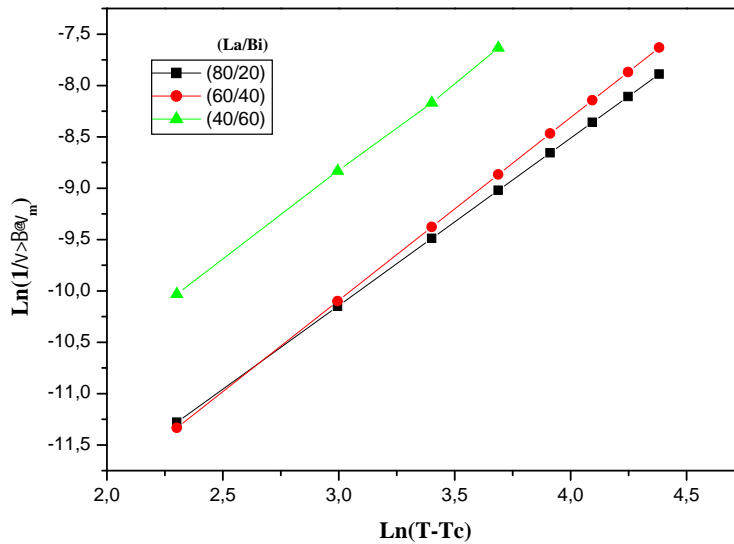
**Figure IV. 9 :** Inverse de la permittivité relative en fonction de la température de la composition PLZMST frittée à  $1180^\circ\text{C}$



**Figure IV. 10 :** Relation entre  $\text{Ln}(1/|Y_m|)$  et  $\text{Ln}(T-T_c)$  à 1kHz pour la céramiques PLZMST frittées à 1180°C

De la courbe **Figure IV. 10**, on observe une relation linéaire. La pente de cette courbe est égale à 1,59 ce qui confirme la transition de phase diffuse de la composition PLZMST.

La **Figure IV.11** représente les courbes de  $\text{Ln}(1/|Y_m|)$  en fonction de  $\text{Ln}(T-T_m)$  à 1kHz pour les céramiques PLBZMST.



**Figure IV. 11 :** Relation entre  $\text{Ln}(1/|Y_m|)$  et  $\text{Ln}(T-T_c)$  à 1kHz pour les céramiques PLBZMST (80/20, 60/40 et 40/60) frittées à 1180°C

Les valeurs de  $\epsilon'$  de ces droites sont énumérées dans le **Tableau IV.2**. On peut voir l'augmentation de la valeur de  $\epsilon'$  avec l'addition du  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ce qui indique une augmentation de la diffusivité.

On note que  $T_m$  c'est le degré de diviation de la loi de Curie –weiss (EqIV.1) car elle est la différence entre la température maximale du  $\epsilon''_{\text{max}}$  et la température de curie -weiss

$$T_m = T_m - T_0 \quad \text{Eq.IV.3}$$

**Tableau IV.2 :** les paramètres physiques des céramiques PLBZMST (100/0, 80/20, 60/40, et 40/60) frittées à 1180°C

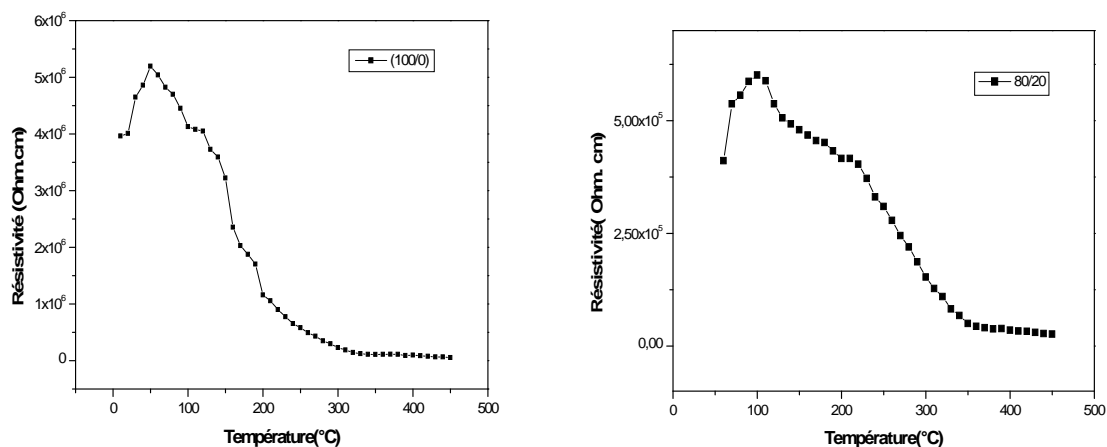
z %	Paramètres physiques			
	$m$	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	
0	13059.73	350	28	1.59
2	13275.19	360	26	1.63
4	21728.37	360	19	1.78
6	28272.79	410	42	1.73

#### IV.2.5. Résistivité, Conductivité électrique et Energie d'activation

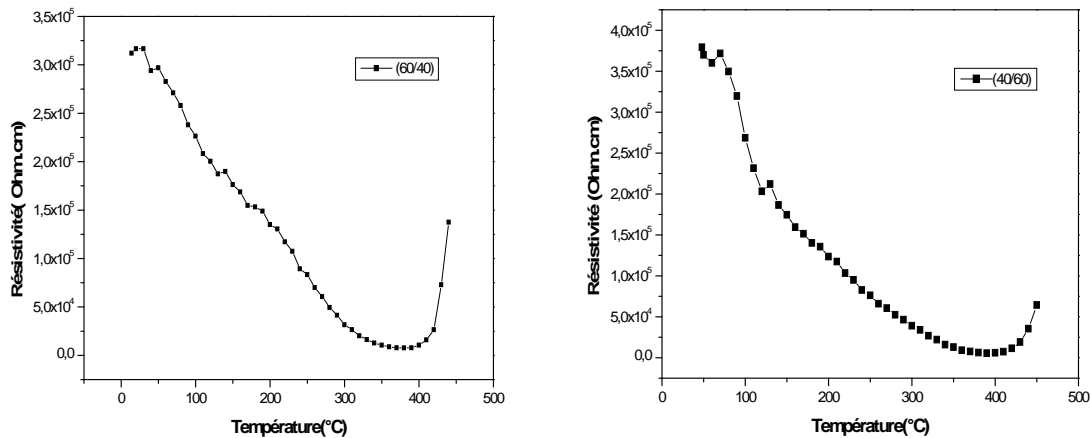
##### IV.2.5.a. Résistivité

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

Les courbes d'évolution de la résistivité en fonction de la température sont représentées sur la **Figure IV. 12**.







**Figure IV.12 :** Evolution de la résistivité en fonction de la température à 1kHz des compositions PLBZMST frittées à 1180°C

Rappelons que les composés diélectriques sont caractérisés par leurs mauvaises conductivités de l'électricité ( $\sigma_{dc} = \frac{1}{\rho_{dc}}$ ), par conséquent une grande résistivité électrique (résistivité supérieure à  $5 \cdot 10^6$  Ohm.cm) ce qui est confirmé par les **Figures IV.12** précédentes.

On remarque aussi que cette résistivité diminue en fonction de la température d'une part et en fonction de concentration de Bi dans nos compositions d'autre part.

#### IV.2.5.b. Conductibilité électrique

La conductivité a été calculée à partir des mesures effectuées de ( $R_p$  et  $C_p$ ) et grâce à la déduction de la relation **Eq.IV.4** suivante.

$$R_p = \left( \frac{1}{\sigma_{dc}} \right) \times \left( \frac{e}{S} \right) \quad \text{Eq. IV. 4}$$

**Avec :**

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

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

$\sigma_{dc}$ : Conductivité électrique (Siemence. cm<sup>-1</sup>)

$R_p$  : Résistance mesurée (Farad)

$$R_p = \frac{1}{w \cdot t g \delta \cdot c_p} \quad \text{Eq. IV. 5}$$

$w = 2\pi f$  (f : fréquence utilisé Hz)

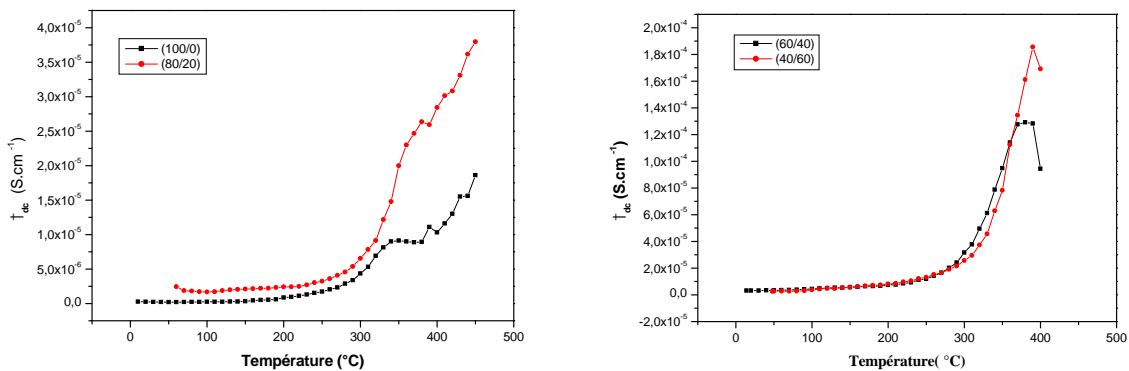
$R_p$  : résistance du matériau ( ).

$C_p$  : capacité du matériau (Farad).

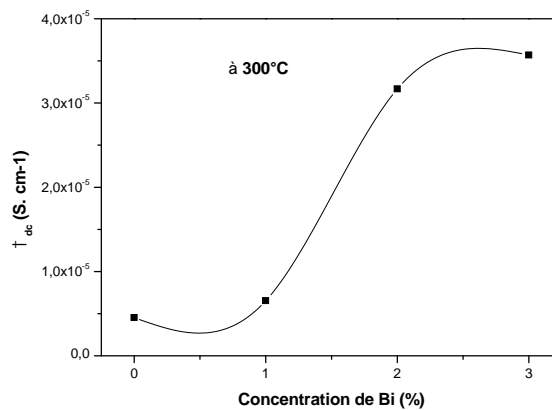
$$\sigma_{dc} = \left(\frac{e}{S}\right) \times (w \cdot c_p T g \delta) \quad \text{Eq. IV. 6}$$

$\sigma_{dc}$  : Conductivité électrique (Siemens.cm<sup>-1</sup> ou S. cm<sup>-1</sup>)

Les deux courbes de la figure IV.13 montrent l'évolution de la conductibilité en fonction de la température. On remarque bien que la conductivité électrique de nos échantillons accroît avec l'augmentation de la température et aussi avec le taux de Bismuth (exemple: **Figure IV.14** à 300°C).



**Figure IV.13** : l'évolution de la conductibilité en fonction de la température des PLBZMST à 1 kHz



**Figure IV.14** : Influence du taux de Bi% dans les compositions PLBZMST sur la conductibilité à 300°C et 1kHz

On peut expliquer l'augmentation de conductivité en fonction de Bi% dans les compositions par la conduction ionique qui est liée à la présence des défauts dans le réseau cristallin comme :

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

#### IV.2.5.c. Energie d'activation

On a vu précédemment, que la conductivité augmente avec la température cela signifie que la probabilité de transition de la bande de valence à la bande de conduction augmente en recevant une énergie thermique. La dépendance de la conductivité à la température est exprimée par l'équation d'Arrhenius [6] suivante :

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. IV. 7}$$

Avec :

$\sigma_0$ : Terme pré- exponentiel

$k_B$ : Constante de Boltzmann (  $k_B = 8,6173 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$  )

T : Température (K)

On utilisant la fonction logarithmique sur cette dernière équation, on peut calculer l'énergie d'activation, on trace la courbe  $\text{Ln}(\sigma_{dc}) = f(1/T)$  suivant l'équation Eq.IV.8

$$\text{Ln}(\sigma_{dc}) = \frac{-E_a}{k_B T} + C \quad \text{Eq. IV. 8}$$

On a utilisé cette dernière équation pour calculer l'énergie d'activation de nos échantillons PLBZMST fritté à la température optimale et la fréquence de 1kHz dans la zone ferroélectrique où les pertes diélectriques sont minimales.

On note que les mesures en dessous de 100 °C ne sont pas significatives, les valeurs étant trop aléatoires.

Les **Figures IV. 15,16, 17, et 18** montrent la linéarité de  $\text{Ln}(\sigma_{dc}) = f(10^3/T)$  et les valeurs d'énergie d'activation de chaque composition.

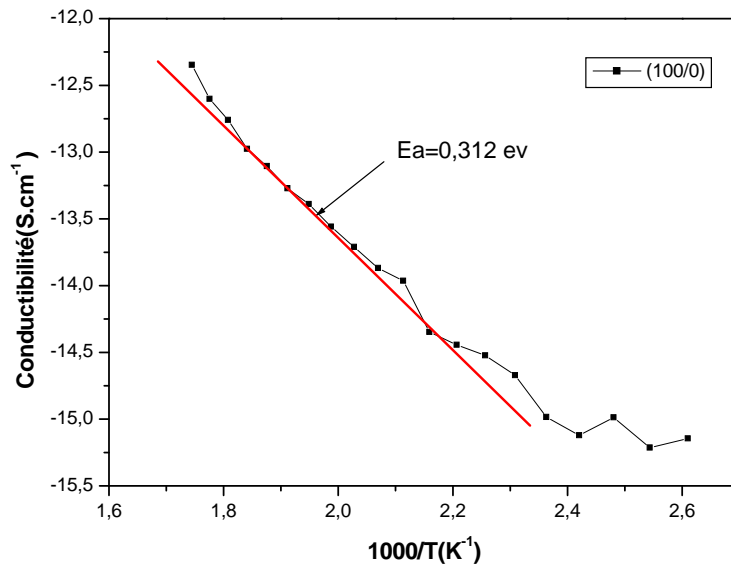


Figure IV.15 :  $\ln(\sigma_{dc}) = f(10^3/T)$  de la composition PLBZMST

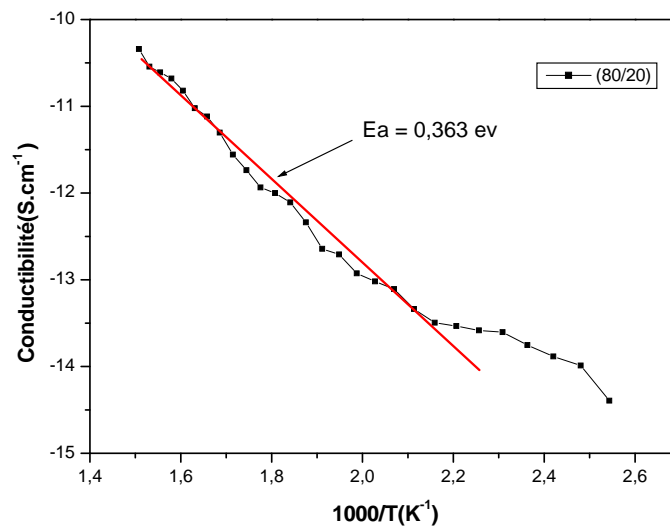


Figure IV.16 :  $\ln(\sigma_{dc}) = f(10^3/T)$  de la composition PLBZMST (80/20)

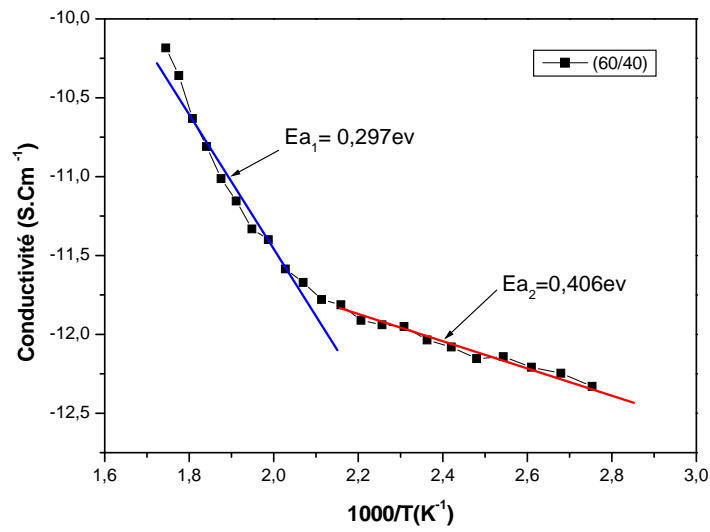


Figure IV.17 :  $\ln(\sigma_{dc}) = f(10^3/T)$  de la composition PLBZMST (60/40)

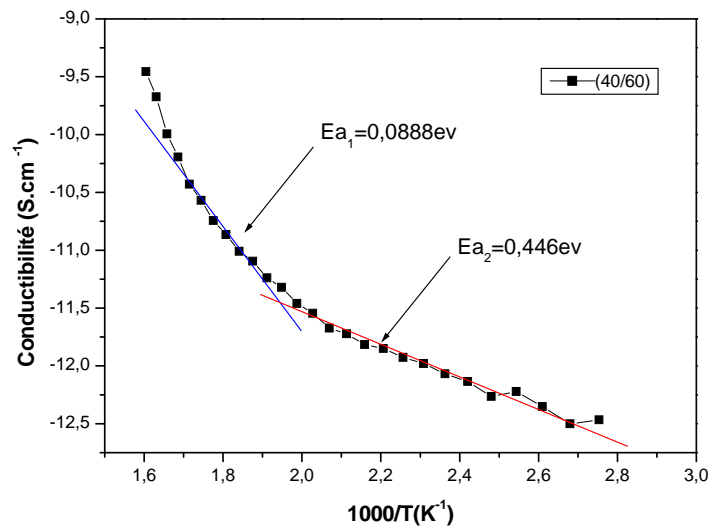


Figure IV.18 :  $\ln(\sigma_{dc}) = f(10^3/T)$  de la composition PLBZMST (40/60)

Tableau IV.3 : Les valeurs d'énergies d'activation des compositions PLBZMST frittés à 1180°C

Composition PLBZMST (La/Bi)	(100/0)	(80/20)	(60/40)	(40/60)
Ea (ev)	0,312	0,363	0,297	0,0888
			0,406	0,446

On remarque du **Tableau IV.3** que l'énergie d'activation augmente avec la croissance de la concentration de Bismuth dans nos compositions, car elle oscille dans le domaine [0,3-0,4] ev. Cette petite valeurs peut être absorbée par la bande de conduction créée par les dopants donneur et en parallèle accepteurs [7] sans oublier que la pérovskite peut se déformer dans l'un ou l'autre des états suivant (FE- PA).

#### IV.2.6. 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 [8, 9].

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

### IV.3. Caractéristiques piézoélectriques

Les propriétés piézo-électriques qui englobent le facteur de couplage planaire  $kp$ , la constante de charge piézoélectrique transversale  $d_{31}$ , le module de Young  $Y$  et la constante de tension piézoélectrique  $g_{31}$  peut être évaluées après l'opération de la polarisation des céramiques PLBZMST à l'aide du mesure des fréquences de résonance et anti-résonance. Mais malheureusement cette technique n'a rien donné pour les matériaux monophasiques à la température optimale et des résultats non significatifs pour les compositions bi-phasiques.

### IV.4. Conclusion

Les mesures des propriétés diélectriques (permittivité diélectrique et pertes diélectriques) ont été effectuées après métallisation des deux faces des échantillons céramiques monophasiques (à la température optimale) par la pate d'argent. L'évolution en fonction de la température a été effectuée entre 25°C et 500°C à différentes fréquences (1kHz, 10 kHz et 100 kHz). Cette étude a révélée que :

- La température de curie (maximum) qui correspond à la permittivité maximale augmente avec le taux de substitution par  $\text{Bi}^{3+}$ .

- La valeur de la permittivité diélectrique au maximum de la courbe décroît lorsque la fréquence de mesure augmente et la température à laquelle il se produit est déplacée vers les hautes températures

Le comportement relaxeur est confirmé par le calcul de coefficient de diffusivité ( ) qui donne ces valeurs de 1,59 jusqu'à 1,78, indiquant le degré de désordre dans le système PLZT dopé.

La céramique la plus dense de toutes les compositions est PLBZMST (60/40) illustre, à la température optimale et la fréquence de 1kHz, la permittivité relative maximale de 21728,37 plus grand comparé à celle de PLBZT synthétisé par R.N.P. Choudhary.

On a trouvé aussi que l'énergie d'activation augmente avec la croissance de la concentration de Bismuth dans nos compositions, car elle oscille dans le domaine [0,3- 0,4] eV et confirme la déformation de phase (FE-PE)

## Références bibliographiques

- [1] **S. Dutta, R.N.P. Choudhary, P. K. Sinha**, *Ferroelectric phase transition in Bi-doped PLZT ceramics*, Materials Science and Engineering, B98, 2003, pp. 74- 80
- [2] **Q. M. Zhang, H. Wang, N. Kim**, J. Appl. Phys., 71, 1994, pp.454
- [3] **M. C. Shin, S. J. Chung, S. G. Lee, R. S. Feigelson**, J. Crys. Growth., 236, 2004, pp. 412-
- [4] **P. Goel, K. L. Yadav, A. R. James**, *Double doping effect on the structural and dielectric properties of PZT ceramics*, J. Phys. D: Appl. Phys., 37, 2004, pp. 3174-3179
- [5] **K. Uchino, S. Nomura**, Ferroelectrics Lett., 44, 1982, pp. 55-
- [6] **V. Gurevich**, Electrical Conductivity of Ferroelectrics, Moskva, 1969, pp. 34- 37
- [7] **R. Raia, S. Sharmaa, R.N.P. Choudharyb**, *Structural and dielectric properties of  $Pb_{0.9}(La_{1-y}Sb_y)_{0.1}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{0.975}O_3$  ferroelectric ceramics*, Materials Letters, 57 , 2003, pp3574–3580.
- [8] **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.
- [9] **M. Abba**, *Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT:  $Pb_{1-y}La_y [Zr_x Ti_z ( Mo_{1/3} In_{2/3} )_{1-(x+z)} ]_{1-y/4} O_3$*  , Doctorat en sciences (Sciences des matériaux), Univ. Biskra (Algérie), 2013



Les matériaux ferroélectriques de type pérovskite  $ABO_3$  présentent un grand intérêt en raison de l'existence de phase ferroélectrique, de leur structure relativement simple et enfin leurs propriétés physiques, diélectriques, électro-optiques, et électroniques performantes.

Les familles de PZT ou PLZT ont fait l'objet de très nombreuses études, thèses et publications, en raison de leurs intéressantes propriétés électriques, piézoélectriques et électro optiques. Les propriétés de cette famille de pérovskite sont très sensibles au dopage sur le site A ou le site B dans le but d'améliorer les propriétés de ces matériaux en vue de leurs adaptations à des applications bien spécifiques.

Sur le même axe, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation structurale et physique des pérovskites de type  $Pb_{0.95} (La_{1-x}Bi_x)_{0.05} [(Zr_{0.6}Ti_{0.4})_{0.95}(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}] O_3$  avec  $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06$  et  $0.08$  (Abrégée PLBZMST 100/0, 80/20, 60/40, 40/60 et 20/80 selon La/Bi). L'intérêt de cette étude a été porté sur le rôle d'incorporation des dopants ( $Bi_2O_3$ ,  $MnO_2$  et  $Sb_2O_3$ ) dans la structure cristalline PLZT, et l'effet de la température de frittage sur la morphologie et les propriétés électriques des céramiques synthétisées.

Les solutions solides du PLBZMST ont été préparées par voie solide et les céramiques correspondantes sont obtenues par frittage naturel à différentes température 1100, 1150, 1180 et 1200 °C.

L'étude par diffraction des rayons X a permis de confirmer l'existence, à la température ambiante, d'une phase pérovskite à une symétrie tétragonale en parallèle à une autre phase parasite (pyrochlore). Cette phase pyrochlore accroît avec l'augmentation de bismuth et diminue avec l'augmentation de la température de frittage. On note aussi qu'on a pu la remarquer sur les micrographes de MEB sous forme octaédrique.

Les mesures des propriétés diélectriques (permittivité diélectrique et pertes diélectriques) ont été effectuées après métallisation des deux faces des échantillons céramiques monophasiques (à la température optimale) par la pate d'argent. L'évolution en fonction de la température a été effectuée entre 25°C et 500°C à différentes fréquences (1kHz, 10 kHz et 100 kHz).

Cette étude a révélée les points suivants :

- La température de curie (maximum) qui correspond à la permittivité maximale augmente avec le taux de substitution par  $\text{Bi}^{3+}$ .
- La valeur de la permittivité diélectrique au maximum de la courbe décroît lorsque la fréquence de mesure augmente et la température à laquelle il se produit est déplacée vers les hautes températures

Cet ensemble de résultats correspond à un comportement de type 'relaxeur'. Son origine pourrait être vraisemblablement liée à deux causes principales

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

Le comportement relaxeur est confirmé par le calcul de coefficient de diffusivité ( ) qui donne ces valeurs de 1,59 jusqu'à 1,78, indiquant le degré de désordre dans le système PLZT dopé.

La céramique la plus dense de toutes les compositions est PLBZMST (60/40) illustre, à la température optimale et la fréquence de 1kHz, la permittivité relative maximale de 21728,37 plus grand comparé à celle de PLBZT synthétisé par R.N.P. Choudhary.

On a trouvé aussi que l'énergie d'activation augmente avec la croissance de la concentration de Bismuth dans nos compositions, car elle oscille dans le domaine [0,3- 0,4] ev et confirme la déformation de phase (FE-PE)

Les points importants à développés et à améliorés dans les perspectives de ces travaux sont:

- Chercher le domaine de la phase morpho-tropique dans le système PLBZMST
- la détermination des caractéristiques électriques par des mesures complémentaires dans un plus large domaine de fréquence (jusqu'aux hyperfréquences).
- L'étude des propriétés ferroélectriques (cycles d'hystérésis) pour toutes les compositions du système étudié.
- L'étude des propriétés piézoélectriques et électromécaniques pour toutes les compositions du système étudié pré de la phase morpho-tropique.
- Les demandes concernant les nouveaux matériaux piézoélectriques exempts de plomb devenant puissantes, il semble naturel de se diriger également vers ces composés qui protègent l'environnement d'une part et avec les même dopants sous forme monocristalline ou de dépôt en couches minces d'autre part.
- .....

Ce travail concerne l'étude de  $\text{Pb}_{0,95}(\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x)_{0,05}[(\text{Zr}_{0,6}\text{Ti}_{0,4})_{0,95}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0,05}]\text{O}_3$  avec  $x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06$  et  $0.08$  appartenant à la famille de composé cristallin du type PLZT. Ces composés ont été synthétisés, par la voie solide, sous forme de poudre et céramique massive. Nous avons effectué des mesures diélectriques et de conductivité électrique qui démontrent le caractère ferroélectrique de ces composés.

L'étude par diffraction des rayons X a permis de confirmer l'existence, à la température ambiante, d'une phase pérovskite à une symétrie tétragonale en parallèle à une autre phase parasite (pyrochlore). Cette phase pyrochlore accroit avec l'augmentation de bismuth et diminue avec l'augmentation de la température de frittage qui varie entre  $1000^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$ . On note aussi qu'on a pu remarquer la phase pyrochlore sur les micrographes de MEB sous forme octaédrique.

Les mesures des propriétés électriques ont été effectuées sur les échantillons céramiques monophasiques et l'évolution de ces propriétés ont été étudiées en fonction de la température de  $25^\circ\text{C}$  jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  à différentes fréquences (1kHz, 10 kHz et 100 kHz).

Le comportement relaxeur est confirmé par le calcul de coefficient de diffusivité ( ) qui donne ces valeurs de 1,59 jusqu'à 1,78, indiquant le degré de désordre dans le système PLZT dopé. On a trouvé aussi que l'énergie d'activation oscille dans le domaine [0,3- 0,4] ev et confirme la déformation de phase (FE-PE).

**Mots clefs** : PLZT céramique, MEB, ordre-désordre, propriété diélectrique, diffusivité

---

This work deals with elaboration of  $\text{Pb}_{0.95}(\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x)_{0.05}[(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})_{0.95}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$  with  $x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06$  and  $0.08$  by high temperature solid-state reaction method in form of powders ceramics. Dielectric measurements confirmed the ferroelectric behaviors of these phases.

Preliminary X-ray structural analysis of the compounds shows the formation of tetragonal structure with minority of pyrochlore phase. The parasite phase values are found to increase with increasing Bi% but decrease with the increase in sintering temperature which varied between  $1000^\circ\text{C}$  and  $1200^\circ\text{C}$ . The pyrochlore phase is clearly present on the SEM micrographs as octahedric particulars.

Detailed studies of dielectric constant ( ) and tangent loss ( $\tan \delta$ ), of the compounds as a function of temperature at (1 kHz, 10 kHz, 100 kHz) show that the compounds have a diffuse ferroelectric phase transition. Diffusivity ( ) study of phase transition of these compounds provided its value from 1.59 to 1.78, and the activated energies give its value from 0,3 ev to 0,4 ev, indicating the degree of the disordering in the system and the transition phase (FE-PE).

**Keywords:** PLZT Ceramics; ordre- desordre; Dielectric Propertie; Diffusivity ( )

يرتكز هذا العمل  $\text{Pb}_{0.95} (\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x)_{0.05}[(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})_{0.95}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$  حيث  $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$  المنتمية لأسرة البلورية PLZT. هذه المركبات بالطريقة الكلاسيكية ( - ) في شكل مسحوق و سيراميك صلب. أجرينا قياسات الناقلية الكهربائية على العينات برهان الفي كهربائية لها.

حيود الأشعة السينية (DRX) البيروفسكيت  
يسمى ليبروكلور. الزيادة في شدة طور البيروكلور يتوازي مع زيادة Bi و يتناقص مع زيادة درجة ح البيروكلور بين  $1000^\circ\text{C}$  و  $1200^\circ\text{C}$ . نلاحظ أيضا الميكروسكوب SEM جه.

أجريت قياسات الخواص الكهربائية وتطورها العينات احادية الطور، بدلالة تغير درجة الحرارة ( 1kHz 10kHz 100kHz ).  
تأكيد relaxor ( ) للنفاذية قيمه بين 1,59 1,78، مما يدل على درجة PLBZMST. و أيضا قيم طاقة التنشيط [0,3- 0,4] ev مما يؤكد (فيرو- )

الخصائص العازلة، النفاذية - : السيراميك PLZT MEB

**Tableau 1** : Raies les plus intenses, pour chaque phase utilisées pour l'identification des phases initiales et apparaissant lors de la calcination du mélange initial<sup>1</sup>.

composé	Dhkl (A°)	$2\theta$	hkl
PbTiO <sub>3</sub>	2.84	31.50	(101)
	2.76	32.40	(110)
	3.90	22.80	(100)
	2.30	39.14	(111)
	1.61	57.20	(211)
	1.95	46.54	(200)
	4.15	21.40	(001)
	1.66	55.30	(112)
PbZrO <sub>3</sub>	2.92	30.60	(122)
	2.94	30.40	(200)
	1.69	54.16	(162)
	2.08	43.50	(240)
	2.39	37.60	(202)
	1.68	54.55	(044)
	2.05	44.15	(004)
	4.15	21.40	(120)
ZrO <sub>2</sub>	3.16	28.22	(-111)
	2.84	31.48	(111)
	2.62	34.20	(002)
	3.69	24.10	(011)
	1.82	50.08	(-220)
	1.85	49.20	(022)
	2.54	35.31	(200)
	3.64	24.44	(-110)
TiO <sub>2</sub>	3.25	27.42	(110)
	1.69	54.30	(211)
	2.49	36.00	(101)
	2.19	41.20	(111)
	1.62	56.80	(220)

<sup>1</sup> R. Mekhloufi, Etude de séquence réactionnelle de formation de la solution solide Pb<sub>0,95</sub>Ba<sub>0,05</sub>((Zr<sub>0,53</sub>Ti<sub>0,47</sub>)(Al<sub>0,5</sub>Sb<sub>0,5</sub>))<sub>0,05</sub>O<sub>3</sub>, Thèse de magistère, Univ. Biskra (Algérie), 2000

**( Pb<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub> ) ( Zr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub> ) O<sub>3</sub>**

Reference code: 00-046-0504

PDF index name: Lead Lanthanum Titanium Zirconium Oxide

Empirical formula: La<sub>0.10</sub>O<sub>3</sub>Pb<sub>0.90</sub>Ti<sub>0.70</sub>Zr<sub>0.30</sub>

Chemical formula: ( Pb<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub> ) ( Zr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub> ) O<sub>3</sub>

### Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal

Space group: P4/mmm

Space group number: 123

a (Å): 3,9826

b (Å): 3,9826

c (Å): 4,0521

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 7,99

Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 64,27

Z: 1,00

### References

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

### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	1	4,05000	21,929	16,0
2	1	0	0	3,98900	22,268	26,0
3	1	0	1	2,83800	31,498	100,0
4	1	1	0	2,81700	31,739	65,0
5	1	1	1	2,31200	38,923	24,0
6	0	0	2	2,02600	44,693	7,0
7	2	0	0	1,99120	45,518	17,0
8	1	0	2	1,80530	50,515	4,0
9	2	0	1	1,78680	51,076	6,0
10	2	1	0	1,78130	51,245	6,0
11	1	1	2	1,64510	55,840	14,0
12	2	1	1	1,63180	56,336	20,0
13	2	0	2	1,41970	65,719	6,0
14	2	2	0	1,40870	66,298	5,0
15	0	0	3	1,35060	69,548	1,0
16	2	1	2	1,33710	70,353	2,0
17	2	2	1	1,32990	70,791	2,0
18	3	0	0	1,32730	70,950	2,0
19	1	0	3	1,27930	74,045	2,0
20	3	0	1	1,26140	75,276	4,0
21	3	1	0	1,25900	75,445	4,0
22	1	1	3	1,21830	78,436	1,0
23	3	1	1	1,20220	79,694	2,0
24	2	2	2	1,15610	83,563	2,0
25	2	0	3	1,11780	87,121	1,0
26	3	0	2	1,11020	87,870	1,0
27	3	2	0	1,10450	88,441	1,0



## PbBiTiSbO<sub>7</sub>

Reference code: 00-043-0896  
 PDF index name: Lead Bismuth Titanium Antimony Oxide  
 Empirical formula: BiO<sub>7</sub>PbSbTi  
 Chemical formula: PbBiTiSbO<sub>7</sub>

### Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic  
 Space group: Fd3m  
 Space group number: 227

a (Å): 10,3900  
 b (Å): 10,3900  
 c (Å): 10,3900  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 8,26  
 Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 8,13  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 1121,62  
 Z: 8,00

### References

Primary reference: Sych, A., Garbuz, V., *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, **23**, 1123, (1978)

### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	3	1	1	3,13100	28,485	10,0
2	2	2	2	3,00700	29,686	100,0
3	4	0	0	2,60600	34,385	35,0
4	3	3	1	2,39200	37,572	10,0
5	5	1	1	2,00090	45,285	5,0
6	4	4	0	1,84480	49,360	42,0
7	5	3	1	1,75850	51,958	5,0
8	6	2	2	1,57000	58,765	42,0
9	4	4	4	1,50030	61,785	10,0
10	7	3	1	1,35400	69,348	1,0
11	8	0	0	1,29920	72,727	5,0
12	6	6	2	1,19230	80,491	12,0
13	7	5	3	1,14010	85,008	2,0
14	8	4	4	1,06060	93,152	9,0
15	10	2	2	1,00000	100,762	6,0

## PbLaTiSbO<sub>7</sub>

Reference code: 00-043-0897  
 PDF index name: Lead Lanthanum Titanium Antimony Oxide  
 Empirical formula: LaO<sub>7</sub>PbSbTi  
 Chemical formula: PbLaTiSbO<sub>7</sub>

### - Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic  
 Space group: Fd3m  
 Space group number: 227

a (Å): 10,4550  
 b (Å): 10,4550  
 c (Å): 10,4550  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 90,0000

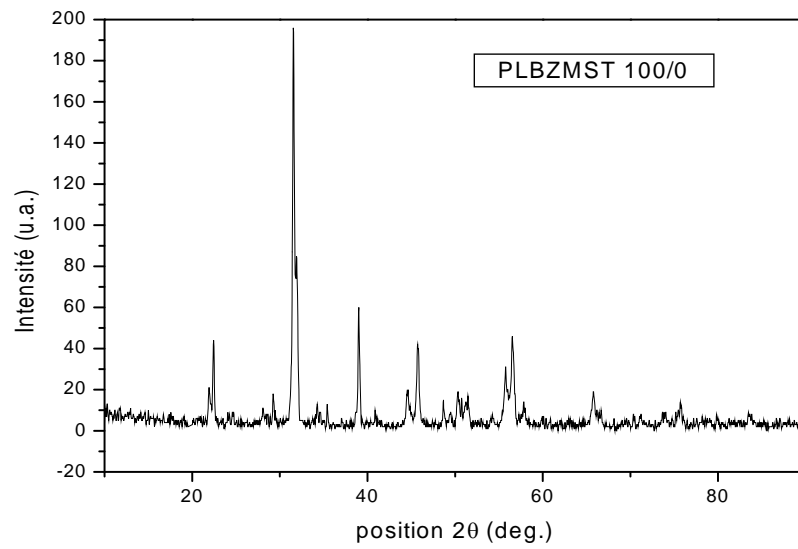
Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 7,32  
 Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 7,28  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 1142,80  
 Z: 8,00

### References

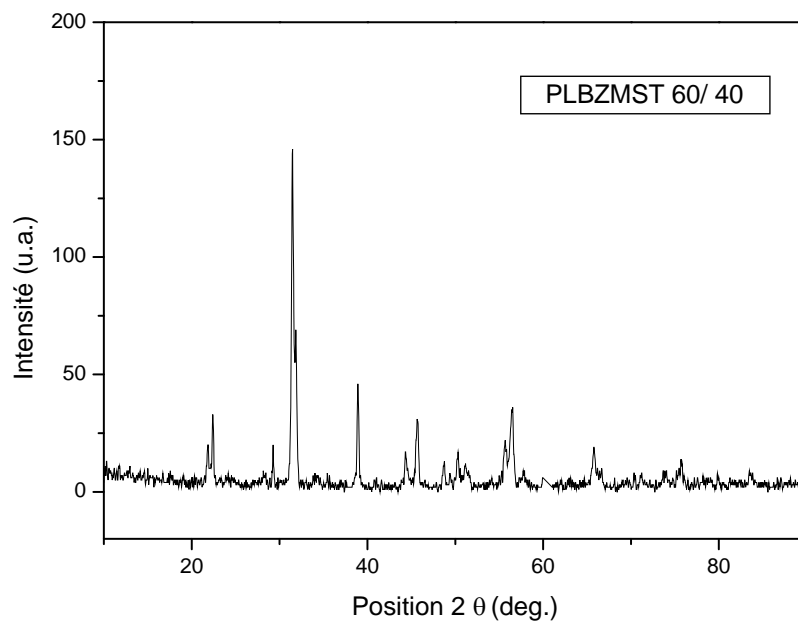
Primary reference: Sych, A., Garbuz, V., *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, **23**, 1123, (1978)

### Peak list

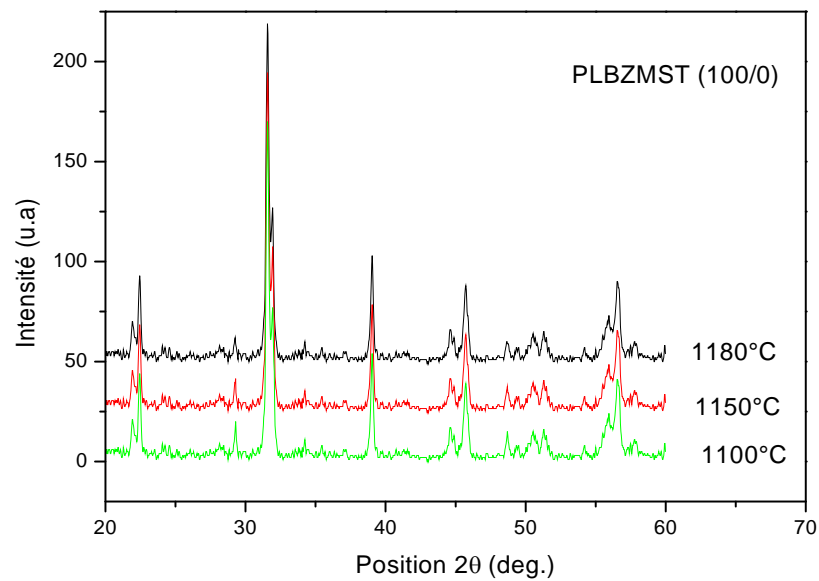
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	6,10000	14,509	6,0
2	3	1	1	3,14900	28,318	12,0
3	2	2	2	3,02800	29,475	100,0
4	4	0	0	2,62200	34,169	32,0
5	3	3	1	2,40600	37,345	8,0
6	4	4	0	1,85190	49,158	43,0
7	6	2	2	1,57770	58,450	38,0
8	4	4	4	1,51040	61,327	10,0
9	8	0	0	1,30810	72,154	5,0
10	6	6	2	1,19830	80,006	10,0
11	8	4	0	1,16780	82,541	10,0
12	8	4	4	1,06580	92,563	8,0
13	10	2	2	1,00380	100,239	7,0



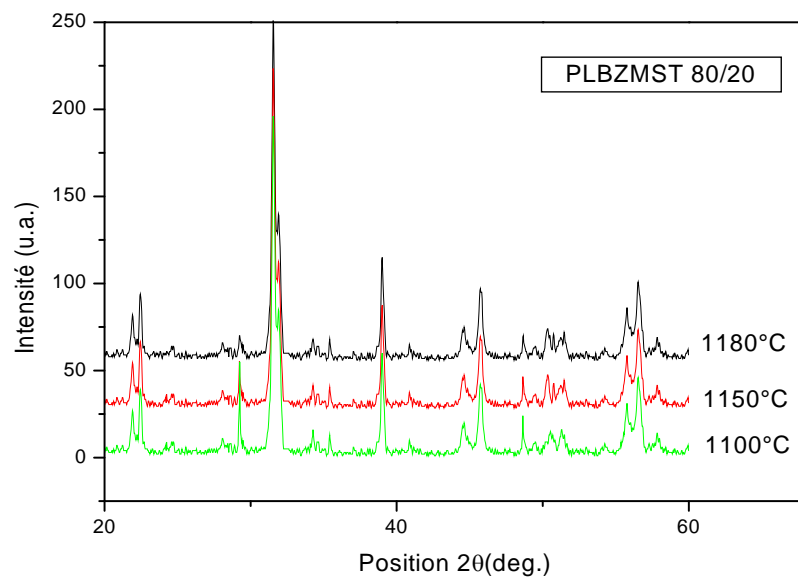
*diffractogramme de PLBZMST(100/0) à 1150°C*



*diffractogramme de PLBZMST (60/40) à 1150°C*



*diffractogramme de PLBZMST(100/0) à 1100, 1150 et, 1180°C*



*diffractogramme de PLBZMST(80/20) à 1100, 1150 et, 1180°C*