



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



UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DES SCIENCES  
DE LA NATURE ET DE LA VIE  
Département des sciences de la matière

N° d'ordre :

**THESE**

En vue de l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT EN SCIENCES**

**Option :**

Sciences des Matériaux

**Filière : Chimie**

Présentée par

**KRIBAA Oum keltoum**

*Thème :*

---

*Etude des caractéristiques microstructurales et électriques de la  
solution solide*

$Pb_{1-x-y}Sm_xNd_y[(Zr_{0.55},Ti_{0.45})_{1-z},z(Y_{2/3},Mo_{1/3})_{1/2},z(Y_{2/3},Ni_{1/3})_{1/2}]O_3$

*Dans le système quaternaire*

---

Soutenu le :

Mr. Mahmoud OMARI	Prof	Université de Biskra	Président
Mr. Ahmed BOUTARFAIA	Prof	Université de Ouargla	Rapporteur
Mr. Chaouki BOUDAREN	Prof	Université de Constantine	Examineur
Mr. Mehamed BOUDRAA	Prof	Université de Constantine	Examineur
M <sup>me</sup> Fahima BOUDJADA	Prof	Université de Constantine	Examineur
Mr. Djamel BARKAT	Prof	Université de Biskra	Examineur

# **Dédicace**

*Je dédie ce travail :*

*Au dieu*

*A mes chers parents que dieu les garde.*

*A mes chers frères et soeurs.*

*A mon marie Moumen.*

*A mes filles : Hadil, Zazan , Hibet ellah, Donia amel.*

*A tous mes amis.*

*A toute personne ayant contribué de près ou de loin à la*

*réalisation de ce travail.*

## REMERCIEMENTS

Le travail décrit dans cette thèse s'est déroulé au sein du laboratoire de chimie appliquée à 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 reconnaissance pour m'avoir accueillie dans le groupe céramique et verre de son laboratoire LCA, pour sa patience et son soutien sur tous les plans.

Je tiens à exprimer mes plus profonds et sincères remerciements à **Mr. Mahmoud OMARI**, Professeur à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je voudrais également remercier très sincèrement les autres membres du jury « **Pr. Chaouki BOUDAREN** », « **Pr. Mehamed BOUDRAA** », « **Pr. Fahima BOUDJADA** », « **Pr. Djamel BARKAT** » pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de participer au jury.

Un grand merci à l'ensemble des chercheurs doctorants de l'équipe de laboratoire LCA et mes collègues je citerai ; **Nora ABDSELAM**, Nadjette CHAOUCH , Faiza LEHRAKI, Zelikha NECIRA, , Karima BOUNAB ,.....

J'associe à ces remerciements l'ensemble de personnel des laboratoires ; de chimie, de physique, 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 ; Hayet Benmachiche, Saida , Nadia , Yassmina , fatima .....

Je remercie chaleureusement ma famille plus particulièrement mes parents, mon mari ABDELMOUMEN et mes filles (Hadil , Hiba , Donia et Razan) , mes sœurs ( Samra , Ourda , Sonia et Maissa) , mes frères ( Kheir , Saleh, Toufik) qui m'ont toujours aidé et encouragé. Enfin je remercie toutes personnes qui ont de près ou de loin contribué à ce résultat.

# *Résumé*

L'objectif principal de ce travail repose sur la synthèse, la caractérisation structurale et physique d'un nouveau matériau en céramique de type PZT et de structure pérovskite  $ABO_3$ . Nous nous sommes intéressés à l'étude du système quaternaire .

Deux séries d'échantillons ont été étudiés dans le but de trouver les compositions près de la frontière morphotropique de phase (FMP),

$Pb_{1-x-y}Sm_xNd_y[(Zr_{0.55},Ti_{0.45})_{1-z},z(Y_{2/3},Mo_{1/3})_{1/2},z(Y_{2/3},Ni_{1/3})_{1/2}]O_3$  notamment avec  $x=y=0.02$ ,  $z = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1$  pour la section **A** et  $z=0.01$ ,  $x=y=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1$  pour la section **B**.

Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par la méthode de synthèse par voie solide. Un traitement thermique a été appliqué sur ces compositions à différentes température :  $1100^\circ C$ ,  $1150^\circ C$ ,  $1180^\circ C$  successivement dans le but d'optimiser la température de frittage où la densité des échantillons est maximale (près de la densité théorique) et donc le produit est de meilleur qualité physique.

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées telles que : la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse spectroscopique (IRTF), l'Analyse spectrométrique dispersive en énergie (EDS) et l'analyse granulométrique laser.

Des mesures diélectriques et piézoélectriques, en fonction de la composition, la température et la fréquence faites pour les différents échantillons ont montré que la réponse est optimale pour les compositions inclus dans la zone morphotropique.

**Mots clés** : Céramique / PZT / La frontière morphotropique de phase (FMP) / Diffraction des rayons-X / Diélectrique / Piézoélectrique.

# Summary

The main objective of this work is about synthesis, structural and physical characterization of a new ceramics material PZT of perovskite structure  $ABO_3$ . We are interested in the study of the quaternary system, Two sets of samples were studied in order to delimiting the compositions near the morphotropic phase boundary (MPB),

$Pb_{1-x-y}Sm_xNd_y[(Zr_{0.55},Ti_{0.45})_{1-z},Z(Y_{2/3},Mo_{1/3})_{1/2},Z(Y_{2/3},Ni_{1/3})_{1/2}]O_3$ , in particular with  $z=0.01,0.03,0.05,0.07,0.1$  and  $x=y=0.02$  for **A** set and  $z=0.01$ ,  $x=y=0.01,0.02,0.03,0.05,0.1$  for **B** set.

The samples selected for this study were prepared by the method of synthesis with solid way. A thermal treatment was applied to these compositions at different temperatures: 1100 ° C, 1150 ° C 1180 ° C successively in order to optimize the sintering temperature where the density of ceramics is maximum (near theoretical density) and therefore the product is better physical quality.

Different techniques of characterization were used such as: scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) analysis, analysis spectroscopic (IRTF), analysis by spectrometric energy dispersive (EDS) and laser particle size analysis.

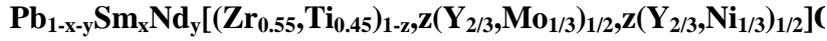
Dielectric and piezoelectric measurements, depending on the composition, temperature and frequency for different samples showed that the response is optimal for the compositions included in the morphotropic phase boundary.

**Keywords:** Ceramic / PZT / The morphotropic phase boundary (MPB) / X-ray diffraction Dielectric /Piezoelectric.

## المخلص

يرتكز الهدف الرئيسي لهذا العمل على اصطناع, تحديد الخصائص البنيوية و الفيزيائية لنوع جديد من السيراميك من فصيلة **PZT** ذو بنية البيروفسكيت **ABO<sub>3</sub>** اهتمنا بدراسة النظام الرباعي

سلسلتان من العينات تمت دراستها بهدف تحديد العينات القريبة من الحدود المورفوتروبية للطور (**FMP**)



تحديدا من اجل **A** بالنسبة للسلسلة  $x = y = 0.02, z = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1$

و **B** بالنسبة للسلسلة  $z = 0.01, x = y = 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1$

العينات المختارة لهذه الدراسة تم تحضيرها وفق الطريقة الصلبة للاصطناع و قد تم تعريض هذه الخلائط لدرجات حرارة مختلفة 1150-1100 و 1180 م° على الترتيب . لتحديد الحرارة المثالية التي تكون كثافة السيراميك عالية عندها ( قريبة من الكثافة النظرية) و بالتالي تكون خصائصها الفيزيائية جيدة .

طبقت عدة طرق من اجل الدراسة مثل : المجهر الالكتروني الماسح **MEB** , انعراج الاشعة السينية على المساحيق **DRX** , التحليل الطيفي بالاشعة تحت الحمراء **IR** و تحليل طيف التشتت **EDS** و تحليل حجم الجسيمات بالليزر.

القياسات الكهربائية و البيزوكهربائية بدلالة التركيبة الكيميائية , درجة الحرارة و الاهتزاز لمختلف العينات بينت ان الاجابة عالية بالنسبة للعينات التي تنتمي الى الحدود المورفوتروبية للطور

الكلمات المفتاحية: سيراميك / **PZT** / الحدود المورفوتروبية للطور **FMP** / انعراج الاشعة السينية على المساحيق / عازلة/بيزوكهربائية.

# Sommaire

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>Références bibliographiques</b>	

## **Chapitre I : Généralités Et Notions Fondamentales**

I.1. INTRODUCTION	3
I.2. PROPRIETES DES CERAMIQUES	
I.2.1. Propriétés Générales	4
a. <u>La microstructure</u>	4
b. <u>Liaison chimique</u>	4
I.3. PROPRIETES ELECTRIQUES DES MATERIAUX CERAMIQUES	6
I.3.1.les diélectriques	6
I.3.2.La diélectricité	7
I.3.3.propriétés diélectriques	7
I.3.3.1.Rigidité diélectrique	7
I.3.3.2. La résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité ( $\gamma$ ) électrique	8
I.3.3.3.La permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ )	8
I.3.3.3. L'angle de perte ( $\text{tg}\delta$ )	9
I.3.4.L'élasticité	9
I.3.5.Température de Curie	9
I.3.6.Transition de phase	10
I.3.7.La piézoélectricité	11
I.3.8.La pyroélectricité	13
1.3.9. Ferroélectricité	13

1.3.9.1. Cycle d'hystérésis	14
I.4. Les ZIRCONO-TITANATE DE PLOMB (PZT)	16
I.4.1. Introduction	16
I.4.2. Structure	16
I.4.3. Condition de stabilité structurale de la pérovskite	17
I-4.3.1. Condition d'électronneutralité	17
I-4.3.2. Condition stœchiométrique	18
I-4.3.3. Condition géométrique	18
I.4.4. Solution solide de type PZT	18
I.4.5. Diagramme de phase	19
I.4.6. Effet du dopage sur les propriétés piézoélectriques	21
I.4.6.1. Dopants de valence égale à celle de l'ion substitué	22
I.4.6.2. Dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué	22
I.4.6.3. Dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué	22
I.5. APPLICATION DES CERAMIQUES PIEZOELECTRIQUES	23

**Références bibliographiques**

**Chapitre II : Techniques Expérimentales De Synthèse**

**Et De Caractérisation**

II.1. INTRODUCTION	25
II.2. SYNTHÈSE PAR VOIE LIQUIDE	25
II.3. SYNTHÈSE PAR VOIE SOLIDE	25
II.4. CHOIX DE LA METHODE	26
II.5. PREPARATION DES ECHANTILLONS	27
II.5.1. Produits de départ	27
II-5-2- Elaboration	30
II.5.3. Pesée et mélange	33

II.5.4. Broyage	33
II.5.5. Mise en forme	33
II.5.6. Calcination	34
II.5.7. Frittage des échantillons compactés	35
II.6. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	37
II.6.1. Technique de Diffraction des Rayons X sur Poudres	37
II.6.1.1. Principe de la Méthode	37
II.6.2. Analyse par spectrométrie infrarouge (IR)	40
II.6.3. Analyse thermique	41
II.6.3. 1. Analyse thermique différentielle (ATD)	41
II.6.3.2. L'analyse Thermogravimétrique (ATG)	42
II.6.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)	43
II.6.5. Caractérisations diélectriques	45
II.6.5.1 Les mesures diélectriques	45
a. Mesure du constant diélectrique ( $\epsilon_r$ )	45
b. Mesure du facteur de dissipation ( $\text{tg}\delta$ )	47
c. Mesure de la résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité électrique	48
d. Mesure de la rigidité électrique (tension de claquage)	48
II.6.6. Caractérisations piézoélectriques	49
II.6.6.1 la polarisation	49
II.6.6.2. Mesure des facteurs piézoélectriques par la méthode de résonance – antirésonance.	50
II.6.7. Granulométrie Laser	53

**Références bibliographiques**

## Chapitre III : Etude Structurale Et Morphologique

### De La Solution Solide

III.1. INTRODUCTION	55
III.2. SYNTHÈSE	56
III.3. RESULTATS ET DISCUSSION	57
III.3.1. Etude morphologique des céramiques	57
III.3.1.1. La masse volumique	57
III.3.1.2. La porosité	59
III.3.1.3. Microstructure	60
a). La microscopie électronique à balayage (MEB)	60
b). Analyse spectrométrique dispersive en énergie (EDS)	63
c) la distribution granulométrique laser	64
III.3.2. Etude structurale	67
III.3.2.1. Analyses par diffraction des rayons X	67
III.3.2.2. Evolution des paramètres de maille	73
a). Evolution des paramètres de maille en fonction de la température de frittage	73
b). Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition	75
III.3.2.3. Analyse des phases par « IRTF »	78
III.4. CONCLUSION	81
<b>Références bibliographique</b>	

## Chapitre IV : Etude Physique De La Solution Solide

IV.1. INTRODUCTION	83
IV.2. LA PERMITTIVITE DIELECTRIQUE RELATIVE ( $\epsilon_r$ )	83
IV.2.1. Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température	83
IV.2.2. Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage	86
IV.2.3. Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence	88

IV.3.FACTEUR DE DISSIPATION (PERTES DIELECTRIQUES ( $\text{tg}\delta$ ))	90
IV.3.1 Evolution des pertes diélectriques ( $\text{tg}\delta$ ) en fonction de la température	90
IV.3.2 Etude du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage	91
IV.3.3 Etude du facteur de dissipation en fonction de la fréquence	92
IV.4 LA RESISTIVITE ( $\rho$ ) et LA CONDUCTIBILITE ELECTRIQUE ( $\gamma$ )	94
IV.4.1 Etude de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température	94
IV.4.2 Etude de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température de frittage	97
IV.4.3 Etude de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la Fréquence	99
IV.5. LA RIGIDITE ELECTRIQUE	99
IV.6. ETUDE DES PROPRIETES PIEZOELECTRIQUES	100
IV.6. 1.Le facteur de couplage électromécanique planaire $K_p$	101
IV.6. 1.1.Evolution de $K_p$ en fonction de la température de frittage	101
IV.6. 1.2.Evolution de $K_p$ en fonction de la composition	101
IV.6. 1.3.Evolution de $K_p$ en fonction de la température	102
IV.6. 2.Le coefficient piézoélectrique de charge $d_{31}$	103
IV.6.2.1.Variation de $d_{31}$ en fonction de la composition en Zr	103
IV.6.2.2.Variation de $d_{31}$ en fonction de la température de frittage	104
IV.6.2.3.Variation de $d_{31}$ en fonction de la température	105
IV.6. 3. La variation du coefficient piézoélectrique de tension $g_{31}$	106
IV.6. 3. 1. En fonction de la température de frittage et du taux de Zirconium	106
IV.6. 3. 2. En fonction de la température	108
IV.7. ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES	108
IV.7. 1. Le facteur de qualité mécanique $Q_m$	108
IV.7.1.1.Evolution de $Q_m$ en fonction de la température de frittage et du taux de Zirconium	108
IV.7.1.2.Evolution de $Q_m$ en fonction de la température	110
IV.7.2. Le module de Young $E$	110
IV.7.2.. 1.Variation de $E$ en fonction de la température de frittage	110

## *SOMMAIRE*

---

IV.7.2.2.Variation de E en fonction de la composition en Zr	111
IV.7.2.3.Variation de E en fonction de la température	112
V.8.CONCLUSION	113
<b>Références bibliographiques</b>	
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	

# Liste des figures

<b>Figure</b>	<b>page</b>
Figure I-1 : Classement des céramiques en science des matériaux.	3
Figure I-2 : Une microstructure typique	4
Figure I-3 : Illustration des différents types de liaisons, ainsi la zone des liaisons concernant les céramiques et les verres (zone en rouge).	5
Figure. I. 4 : La polarisation d'un matériau diélectrique.	7
Figure I.5 : Représentation de la polarisation d'un matériau diélectrique	9
Figure I.6 : Transition de phase de type displacif dans BaTiO <sub>3</sub> de structure pérovskite A= Ba, B=Ti.	10
Figure. I.7: Schématisation des effets piézoélectriques (direct et inverse).	12
Figure. I.8: représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité	13
Figure I.9: Evolution des orientations des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique	14
Figure. I.10: Cycle d'hystérésis de la polarisation d'un matériau ferroélectrique	14
Figure. I.11: Classement des classes cristallines selon leurs propriétés	15
Figure. I.12: Structure de la pérovskite.	17
Figure I.13: Diagramme de phase Pb (Zr <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> )O <sub>3</sub> la région grise est Phase	20

morphotropique

Figure I.14 : Les déformations possibles de la structure PZT	21
Figure I.15 : Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs.	23
figure II.1 : Principales étapes de synthèse des céramiques (PZT).	31
FigureII.2 : Presse hydraulique.	34
Figure II.3. Four utilisé pour la calcination	35
FigureII.4 : Schéma des cycles de caalcination.	35
Figure II.5: Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires(hkl).	38
Figure II.6 : principe du diffractometre a poudre.	39
Figure II.7 : Schema de principe du spectrophotomètre FTIR.	41
Figure II.8 : Dispositif ATD-ATG couplé	43
Figure.II.9 : Schema de la microscopie électronique a balayage MEB.	44
Figure II.10 : Schéma du dispositif de mesure de la permittivité diélectrique en fonction de la température	46
Figure II.11 : Angle de perte diélectrique.	47
Figure II.12 : Montage représentant la méthode de mesure de la tension de claquage d'un isolant.	49
Figure II. 13 : Schéma représentant le processus de polarisation	50

Figure II.14 : Schéma représentant le principe de la méthode résonance – antirésonance.	51
Figure II. 15: Schéma équivalent d'un matériau piézoélectrique.	52
Figure II. 16 : Granulomètre Laser	54
Figure III.1 : Evolution de la masse volumique en fonction de la température de frittage.	57
Figure III.2 : Evolution de la masse volumique en fonction de la température de frittage, pour la composition B3	58
Figure III.3 : Evolution de la masse volumique en fonction de la composition	59
Figure III.4 : Variation de la porosité en fonction de la température de frittage.	60
Figure III.5 : Les photographies prises par le microscope électronique à balayage pour la composition B2 : frittées à 1100,1150 et 1180 °C	61
Figure III.6 L'évolution de la taille des grains en fonction de la température de frittage pour la composition B2.	62
Figure III.7 L'évolution de la microstructure avec le pourcentage des dopants pour la compositionB2 Fritté à 1150°C .	62
Figure III.8 : Spectre du EDS pour la composition B5 fritté à 1180 °C .	63
Figure III.9 : Spectre du EDS pour la composition B2 fritté à 1180 °C .	64

Figure III.10 : courbe de distribution granulométrique des particules pour la composition B2 avant et après calcination à la température 800 °C et après frittage à la température 1180 °C.	66
Figure III.11 : Spectres de diffraction typiques des phases: a) phase T, b ) phase R et c ) phase T+R.	67
Figure III.12 : Différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R).	68
Figure III.13 :Les diagrammes de DRX des compositions :A1-A2-A3-A4-A5 frittés à 1180 °C	69
Figure III.14: les diagrammes de DRX de la composition « A1 » : fritté à 1100,1150,1180°C	71
Figure III.15 : Les diagrammes de rayons X des céramiques des compositions ; (B1) ,(B2,(B3, (B4, (B5) frittée à 1180 °C.	72
Figure III.16 : Evolution des paramètres de maille de la composition : $Pb_{1-0.04}Sm_{0.02}Nd_{0.02}[(Zr_{0.55}, Ti_{0.45})_{1-0.02}, 0.01(Y_{2/3}, Mo_{1/3}), 0.01(Y_{2/3}, Ni_{1/3})] O_3$ en fonction de la température de frittage.	75
Figure III.17: Evolution du rapport de distorsion de l'échantillon« A1 » en fonction de la température de frittage.	75
Figure III.18 : Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction de la composition de la solution solide : (section B)	76
Figure III.19 : Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction de la composition de la solution solide : (section A) frittés à 1150 °C En fonction de la composition	77

Figure III.20 : Spectrophotomètre de type Shimadzu FTIR-8400S PC	78
Figure III.21 : Spectres d'absorption infrarouge de la composition A1 calciné à 750°C	79
Figure III.22: Spectres d'absorption infrarouge de la composition A1 calciné à différentes températures .	80
Figure IV.1 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour L'ensemble des échantillons : a) 1100 °C, b) 1180 °C.	84
Figure IV.2 : Evolution de la température de Curie en fonction de la composition Figure	86
Figure IV.3 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage.	87
Figure IV.4: Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence.	89
Figure IV.5 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la température	90
Figure IV.6 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage.	92
Figure IV.7 : Evolution de l'angle des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour tous les échantillons.	93
Figure IV.8 : Variation de la résistivité en fonction de la température.	96
Figure IV.9 : Variation de la conductibilité en fonction de la température pour la composition A3 à différentes températures de frittage.	97
Figure IV.10 : Variation de la résistivité : (a) et de la conductibilité (b) pour la composition A5 en fonction de la température de frittage	98
Figure IV.11 : Variation de la résistivité en fonction de la fréquence.	99
Figure IV.12 : Variation du facteur de couplage en fonction de la température de frittage.	101

Figure IV.13 : Evolution du facteur de couplage en fonction de la composition ( taux de Zr (%)).	102
Figure IV.14 : Evolution du facteur de couplage en fonction de la température.	103
Figure IV.15 : Variation du coefficient de charge en fonction de la composition en Zr.	104
Figure IV.16 : Variation du coefficient de charge en fonction de la température de frittage.	105
Figure IV.17 : Variation du coefficient de charge en fonction de la température pour la composition A4(47.3/52.7).	106
Figure IV.18 : Evolution du coefficient de tension en fonction de la température de frittage	107
Figure IV.19 : Evolution du coefficient de tension en fonction de la composition en Zr (%).	107
Figure IV.20 : Evolution du coefficient de tension en fonction de la température pour La composition A4 (47.3/52.7).	108
Figure IV.21 : Evolution du facteur de qualité mécanique en fonction de la température de frittage,	109
Figure IV.22 : Evolution du facteur de qualité mécanique en fonction de la composition en Zr (%).	109
Figure IV.23 : Evolution du facteur de qualité mécanique en fonction de la température pour la composition A4.	110
Figure IV.24 : Variation du module de Young en fonction de la température de frittage.	111
Figure IV.25 : Variation du module de Young en fonction de la composition en Zr.	112

Figure IV.26 : Variation du module de Young en fonction de la température pour la composition A4.

112

# Liste des Tableaux

<b>N° tableau</b>	<b>pages</b>
<b>Tableau I.1</b> : Propriétés des céramiques en fonction de liaison iono-covalente	<b>6</b>
<b>Tableau II.1</b> : Caractéristiques des précurseurs de synthèse.	<b>28</b>
<b>Tableau III.1</b> : Différentes compositions préparées pour notre étude et leur facteur de tolérance. Section « A » et Section « B »	<b>56</b>
<b>Tableau IV.2</b> : Région de coexistence des phases Tétragonale-Rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant	<b>68</b>
<b>Tableau III.3</b> : Nature des phases cristallographiques à température de frittage 1180 °C pour la section A	<b>70</b>
<b>Tableau III.4</b> : Nature des phases cristallographiques de la composition « A1 » à température de frittage 1100 ,1150 et 1180°C.	<b>70</b>
<b>Tableau III.5</b> : Nature des phases cristallographiques à température de frittage 1180 °C pour la section B	<b>73</b>
<b>Tableau IV.1</b> : Valeurs de la rigidité électrique des différents échantillons frittés aux différentes températures	<b>100</b>

# ***INTRODUCTION GENERALE***

## INTRODUCTION GENERALE

Les céramiques piézoélectriques **PZT** de structure pérovskite sont des matériaux inorganiques élaborés à haute température par une technologie particulière appelée technologie céramique. Utilisant des oxydes comme matière première. Ces céramiques sont des matériaux durs et réfractaires, ils sont devenus ces dernières années indispensables dans de nombreux domaines de haute technologie, tels que les industries aéronautiques et spatiales, électriques et électroniques. On rencontre également les céramiques dans l'industrie chimique, en particulier comme supports de catalyseurs et dans la vie courante, comme par exemple dans les articles d'électroménager. La production de céramique est en pleine croissance : c'est un domaine prometteur qui donne lieu à de nombreuses recherches [1].

Parmi tous les matériaux ferroélectriques les titanate zirconate de plomb  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ont été les plus importants dû à leurs constantes diélectriques et piézoélectriques hautes au voisinage de la frontière morphotropique de phase où coexistent les deux phases rhomboédrique et tétragonale [2].

Les caractéristiques de ces matériaux dépendent de leur microstructure qui, elle-même, est entièrement déterminée par la composition chimique et par le procédé d'élaboration. Ces caractéristiques sont généralement améliorées par l'ajout d'un ou plusieurs cations qui vont se substituer au  $\text{Pb}^{2+}$  en site (A) et/ou au couple ( $\text{Zr}^{4+}/\text{Ti}^{4+}$ ) en site (B) de la pérovskite. Ainsi le bon choix de matières premières des aditifs et l'optimisation de certaines conditions de formation des poudres de PZT et notamment le processus de calcination sont primordiaux.

L'objectif de ce travail consiste à la synthèse de la solution solide, d'étudier la caractérisation morphologique et structurale du système quaternaire et l'étude des propriétés diélectriques et piézoélectriques de cette solution solide.

Il se compose de quatre chapitres :

Le premier chapitre, nous avons tenté de faire une introduction sur les céramiques puis, après dans la seconde partie, nous présentons quelques notions de base relative à la piézo-électricité et la ferroélectricité de ces matériaux. On y aborde notamment les propriétés diélectriques. Nous présentons également une partie sur les céramiques piézo-électriques de Zircono-Titanate de Plomb notés (PZT) de structure pérovskite en particulier.

Le deuxième chapitre est consacré aux techniques de synthèse des matériaux solides et la caractérisation structurale des composés synthétisés basée sur la diffraction des rayons X, La caractérisation morphologique par la microscopie électronique à balayage (MEB), l'Analyse spectrométrique dispersive en énergie (EDS), la distribution granulométrique laser et des différents montages électriques pour les mesures diélectriques.

Le troisième chapitre consiste à la présentation des étapes de travail expérimental: la synthèse par voie solide avec calcination, et les résultats expérimentaux obtenus par l'étude morphologique et structurale du système quaternaire **PSNZTYNM**. Au moyen de la diffraction des rayons X, la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF), Analyse spectrométrique dispersive en énergie (EDS), microscopie électronique à balayage (MEB) et la distribution granulométrique laser,

Le quatrième chapitre présente également l'étude des propriétés diélectriques et piézoélectriques, des **PSNZTYNM**, avec l'influence de la composition, la température, la température de frittage et la fréquence sur le comportement des différents facteurs électriques

Nous terminons enfin cette présente thèse par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

## ***Références bibliographiques***

---

### ***Références bibliographiques***

[1] **F.Jean-Marie HAUSSONNE**, céramique pour composants électroniques, Technique de l'ingénieur E 1820, (1996).

[2] **L.B.Kong, J.Ma, H.T.Huang, W.Zhu et O.K.Tan.** « « Lead zirconate titanate ceramics derived from oxide mixture treated by a high-energy ball milling process » », Elsevier Science , pp.129-133 , (2001).

*CHAPITRE I*

*Généralités Et Notions  
Fondamentales*

## I.1. INTRODUCTION

Le terme céramique échelonné souvent des objets rustiques comme les argiles, les briques et les tuiles mais le terme de céramique signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir des poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage) [1,2].

Les céramiques selon l'Académie des sciences des Etats-Unis sont donc des matériaux non métallique et non organique obtenue par cuisson, frittage ou calcination des composés au moins de deux éléments et souvent d'avantage [3].

Pour la British Ceramic Society (1979), les céramiques sont des matériaux ni métalliques ni organiques et qui font appel à des traitements thermiques pour l'élaborer [3].

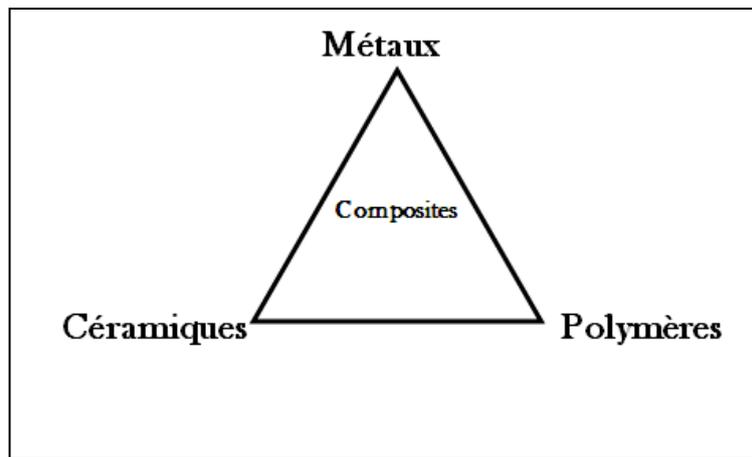


Figure I-1 : Classement des céramiques en science des matériaux.

On distingue trois types de céramiques [4] :

**-Les céramiques traditionnelles (ou vérifiées) :**

Les céramiques traditionnelles sont obtenues par une mise en forme à l'état plastique auquel on additionne de l'eau, puis il est soumis à une cuisson.

**Exemples :** Briques, Carreaux, ...etc.

**-Les céramiques techniques :**

Les céramiques techniques se distinguent des céramiques traditionnelles par une température de mise en forme plus élevée.

**Exemples :**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alumine), oxyde de titane  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$ , PZT, ...etc.

**-Les céramiques naturelles :**

Déjà leur nom les précise. On citera les silicates et l'aluminosilicate.

## I.2. PROPRIETES DES CERAMIQUES

Les propriétés des céramiques dépendent de la structure du matériau (nature des atomes et de type de liaison) et de la méthode de leur fabrication.

### I.2.1. Propriétés Générales

#### a. La microstructure

On définit la microstructure d'un matériau par la distribution et l'arrangement des phases comportant un grand nombre de microstructure bien ordonnées (grains) qui sont reliés entre eux par des zones moins ordonnées (joint de grains) (**figure I-2**). Ainsi, il existe toujours une proportion plus ou moins importante de porosité, ce dernier qui est une discontinuité dans les matériaux, est responsable en parti de leur fragilité.

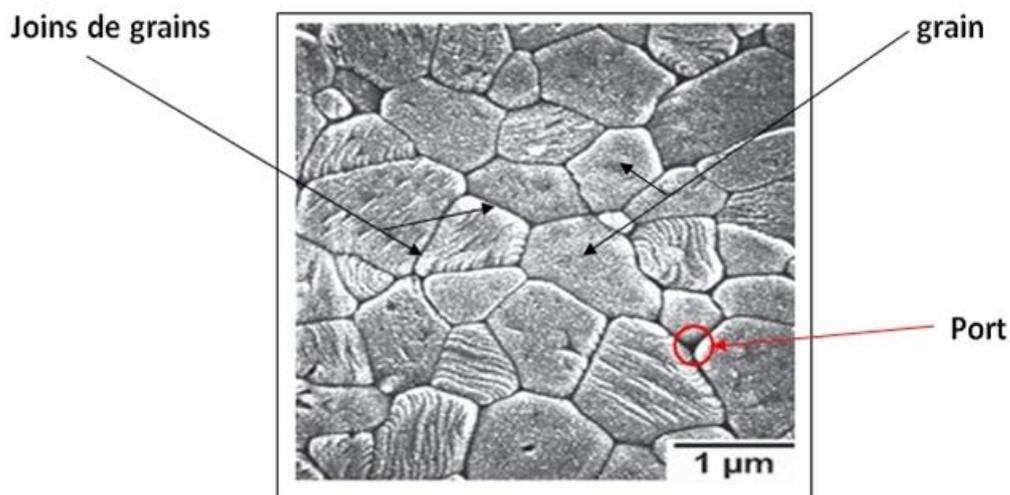


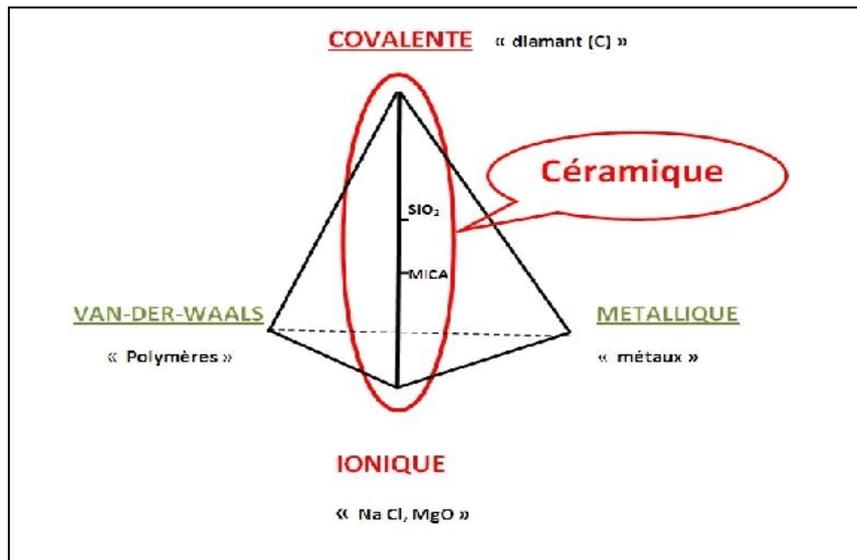
Figure I-2 : Une microstructure typique [5].

#### b. Liaison chimique

On différencie les céramiques à caractère majoritairement covalent et celles à caractère majoritairement ionique dans leurs liaisons atomiques. Donc on a une

association de deux liaisons ioniques et covalentes dit : liaisons iono-covalentes (figure I-3).

En général, une céramique est constituée d'un métal associé à un non-métal par exemple :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  ...etc. Quelques exceptions cependant sont à relever certaines céramiques constituées de deux non-métaux, exemples :  $\text{SiC}$ ,  $\text{BN}$ ...etc.



**Figure I-3 : Illustration des différents types de liaisons, ainsi la zone des liaisons concernant les céramiques et les verres (zone en rouge).**

Les céramiques iono-covalentes, montre une bande de valence remplie et une bande de conduction entièrement vide, d'où leur propriétés d'isolants.

Les liaisons iono-covalentes sont des liaisons particulièrement stables et fortes, ce qui rend les températures de fusion des céramiques très élevées.

Le schéma ci-dessous présente le développement de quelques propriétés des céramiques qui dépendent de la liaison forte de type iono-covalente, comme le montre **tableau I.1. [4.5]**.

### Covalente et\ou ioniques fortes

- |                    |                                      |
|--------------------|--------------------------------------|
| • Dureté ↗         | • Transition fragile ductile ↗       |
| • Fragilité ↗      | (à HT)                               |
| • M. Young ↗       | • Fluage HT                          |
| • T fusion ↗       | • Dilatation Thermique( $\alpha$ ) ↘ |
| • Isolant elect. ↗ | • Résistance corrosion ↗             |
| • Isolant ther. ↗  | oxydation ↗                          |

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

## I.3 PROPRIETES ELECTRIQUES DES MATERIAUX CERAMIQUES

### I.3.1.les diélectriques

Les matériaux diélectriques sont des substances qui ont une conductivité électrique faible. Cette définition nous permet donc de considérer comme synonyme les deux mots diélectrique et isolant. On distingue deux types de diélectriques.

#### a- Les diélectriques idéaux

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

#### b- Les diélectriques réels

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

### I.3.2. La diélectricité

Un matériau est dit diélectrique lorsque celui-ci se polarise quand il est placé dans un champ électrique, c'est-à-dire, qu'il se comporte comme une collection de dipôles élémentaires qui s'orientent suivant le sens du champ électrique. A la différence d'un ferroélectrique, le diélectrique parfait voit sa polarisation s'annuler lorsqu'il n'y a plus de champ électrique (**fig. I.4**). [33].

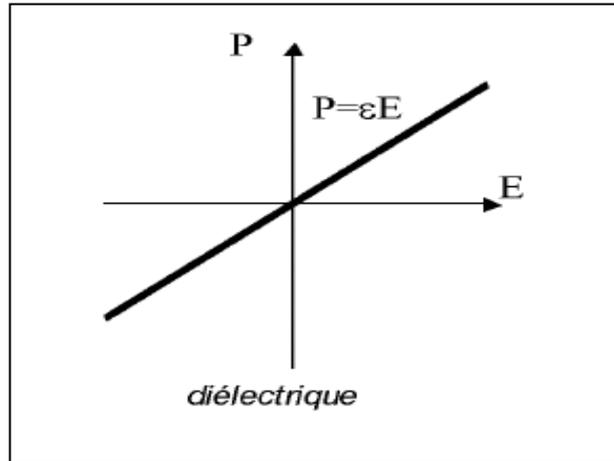


Figure I.4 : La polarisation d'un matériau diélectrique.

### I.3.3. propriétés diélectriques

Les qualités électriques des céramiques sont liées aux propriétés suivantes ou à leurs combinaisons [6-7] :

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

#### I.3.3.1. Rigidité diélectrique

Tout matériau diélectrique soumis à un champ électrique perd, d'une manière définitive ses propriétés d'isolation, si le champ dépasse une valeur critique, à laquelle correspond une tension de claquage. Le paramètre correspondant est donc le gradient de tension de claquage, appelé rigidité diélectrique et exprimé comme une tension par unité de longueur [8].

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

rigidité diélectrique dépend de nombreux facteurs tels que la porosité, la taille et l'homogénéité des grains.

### I.3.3.2. La résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité ( $\gamma$ ) électrique

Les isolants électriques, appelés également diélectrique sont des matériaux dont la résistivité est extrêmement élevée. Elle peut diminuer jusqu'à des valeurs très basses sous l'effet du dopage, de la température, ... etc.

La conductibilité ou la conductivité électrique n'est que l'inverse de la résistivité [9].

### I.3.3.3. La permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ )

La constante diélectrique  $\epsilon_r$  représente la potentialité du matériau à opposer des charges fixes à celles d'un champ électrique (**Figure I.5**). En opposant ces charges, le matériau offre une plus grande permittivité au champ appliqué [10].

La capacité de ce condensateur est exprimée par la relation :

$$C = \epsilon(S/d)$$

Dans cette expression,

**S** : représente la surface des armatures et **d** : la distance entre celles-ci.

Cette capacité est comparée à celle d'un condensateur où le diélectrique est le vide, de constante diélectrique  $\epsilon_0$  ( $8,8534 \cdot 10^{-12}$  F/m) et donc de capacité :

$$C_0 = \epsilon_0(S/d)$$

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

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

La constante diélectrique  $\epsilon_r$  symbolise la propriété du matériau à s'opposer au passage d'un courant électrique. Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique et plus son constant diélectrique est élevée. Mais tous les diélectriques ne sont pas parfaits et il reste des charges libres sur les armatures des condensateurs. Alors, il convient d'exprimer la constante diélectrique relative sous la forme complexe suivante :  $\epsilon_r^* = \epsilon_r' + i \cdot \epsilon_r''$ . Où  $\epsilon_r'$  et  $\epsilon_r''$  sont, respectivement, la partie réelle (que l'on appellera constante diélectrique) et la partie imaginaire de la permittivité relative du milieu.  $\epsilon_r''$  traduit la conductivité du milieu et est donc à l'origine des pertes diélectriques. On quantifie les pertes par la tangente de perte  $\tan \delta$ .

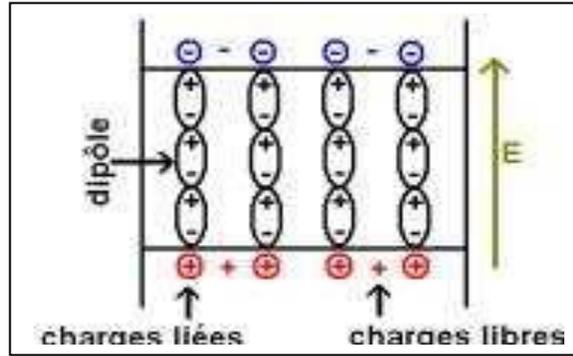


Figure I.5 : Représentation de la polarisation d'un matériau diélectrique.

### I.3.3.L'angle de perte ( $\text{tg}\delta$ )

On appelle pertes diélectriques la partie de l'énergie électrique qui se transforme en chaleur dans les milieux diélectriques. Une partie de ces pertes, due au courant momentané est dite ohmique, l'autre partie associée au déplacement des charges est dite pertes diélectriques.

### I.3.4.L'élasticité

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

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

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

### I.3.5.Température de Curie

Les ferroélectriques possèdent une température de transition pour laquelle la permittivité diélectrique passe par un maximum appelée point de Curie ( $T_c$ ), est la température pour laquelle le matériau passe d'une phase ferroélectrique à une autre est dite température de transition [11, 12].

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

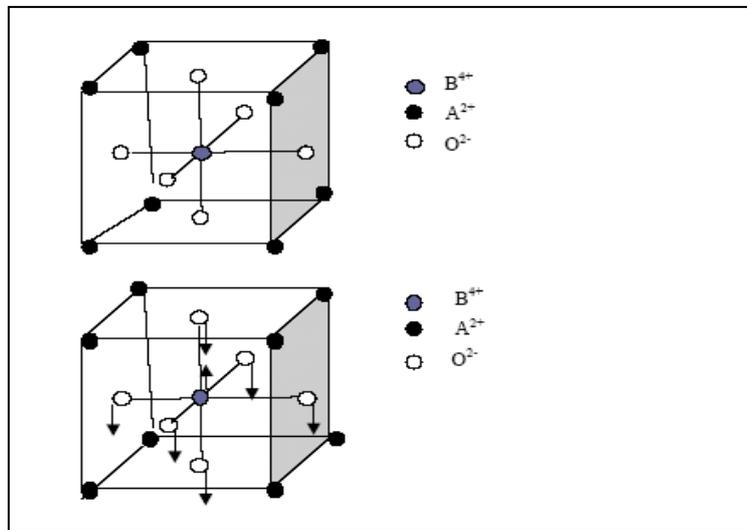
$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{(T - T_0)}$$

Où  $\epsilon$  : la permittivité diélectrique du matériau,  $\epsilon_0$  : la permittivité diélectrique du vide,  $C$  : la constante de Curie et  $T_0$  : est la température de Curie - Weiss. La température de Curie- Weiss est souvent différente du point de Curie  $T$  (température pour laquelle  $\epsilon$  est maximale).

Pour les transitions de premier ordre,  $T_0 < T_c$  alors que pour des transitions de second ordre,  $T_0 = T_c$  [13].

### I.3.6. Transition de phase

Dans la plupart des cas, les matériaux ferroélectriques ont une température de transition appelée le point (ou température) de curie  $T_c$ , au-delà de laquelle le matériau n'est plus ferroélectrique. En diminuant la température, les matériaux subissent une transition de phase qui se traduit par le passage d'une phase non-ferroélectrique à une phase ferroélectrique, cette transition de phase qui s'est produite peut être de type ordre- désordre et/ou de type displacif (**Figure I.6**).



**Figure I.6 : Transition de phase de type displacif dans  $BaTiO_3$  de structure pérovskite  $A = Ba$ ,  $B = Ti$ .**

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

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

Les transitions de phase ferroélectrique – paraélectrique peuvent être mises en évidence par nombreuses techniques [14] :

- mesures pyroélectriques (maximum du courant pyroélectrique en fonction de la température).
- mesures diélectriques (maximum de  $\epsilon_r$  en fonction de la température, cycle d'hystérésis polarisation-champ électrique et disparition de  $P_s$  au point de Curie)

- diffraction des rayons X (discontinuité thermique des paramètres et changement du groupe ponctuel).
- Analyse thermique différentielle.
- mesures piézoélectriques.
- microscopie (disparition des domaines ferroélectriques).
- mesures optiques (biréfringence).

### I.3.7. La piézoélectricité

#### a. Historique

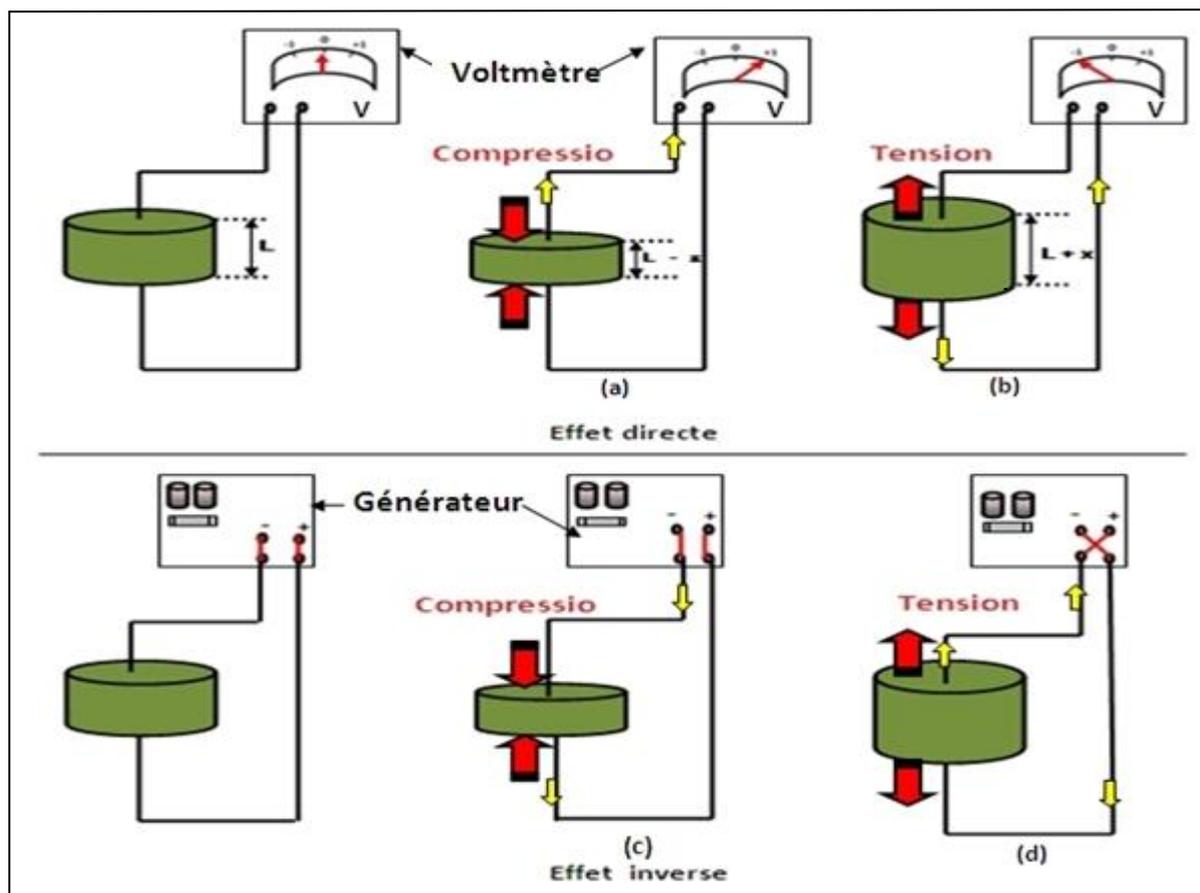
Le phénomène de la piézoélectricité a été découvert et quantifié en 1880 par les frères Pierre et Jacques Curie [15] dans le sel de la rochelle, la blende (ZnS) et le quartz. En 1881, W. Hankel suggère le terme de piézoélectricité. Le préfixe piézo vient du verbe grec qui signifie "presser" ou "serrer".

Les premières applications industrielles apparaissent pendant la première guerre mondiale avec le générateur d'ondes ultrasonores pour la mesure et la détection sous-marine mis au point par P. LANGEVIN. A partir de 1943 les progrès technologiques permettent l'élaboration des premiers matériaux piézoélectriques sous forme de céramiques de titanate de baryum.

Quelques années plus tard, des céramiques formées de solutions solides de Zircono -Titanate de Plomb de formule de base  $Pb (Zr_{1-x}, Ti_x) O_3$  furent mises au point. Aujourd'hui les céramiques de types PZT sont utilisées dans de nombreuses applications telles que les générateurs d'impulsions, les capteurs, les actionneurs...etc.

#### b. Définition

La piézoélectricité peut être définie comme étant la propriété qu'ont certains corps à se charger en surface lorsqu'on leur applique une contrainte, c'est l'effet piézoélectrique direct. La réciproque ou effet piézoélectrique inverse existe également : le même corps se déforme sous l'application d'un champ électrique (**figure I.7**). Ces propriétés sont anisotropes et impaires (une inversion du sens du champ électrique entraîne l'inversion du sens de la déformation piézoélectrique).



**Figure I.7 : Schématisation des effets piézoélectriques (direct et inverse). [16]**

Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale pour l'existence ou non de la piézoélectricité. Tout corps présentant un centre de symétrie ne peut pas être piézoélectrique alors que les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent l'être (**figure . I.7**) [17].

En effet, en regardant la structure symétrique du cristal représenté à la **figure I.8.a** on peut voir que, si l'application d'une contrainte engendre une déformation du matériau, elle n'induit pas le déplacement des barycentres des charges positives et négatives, la polarisation résultante est donc nulle. Au contraire, dans le cristal de la **figure I.8.b** la déformation entraîne un déplacement des barycentres et une polarisation apparaît [19, 18,17].

.a Cristal possédant un centre de symétrie. .b ne possédant pas de centre de symétrie

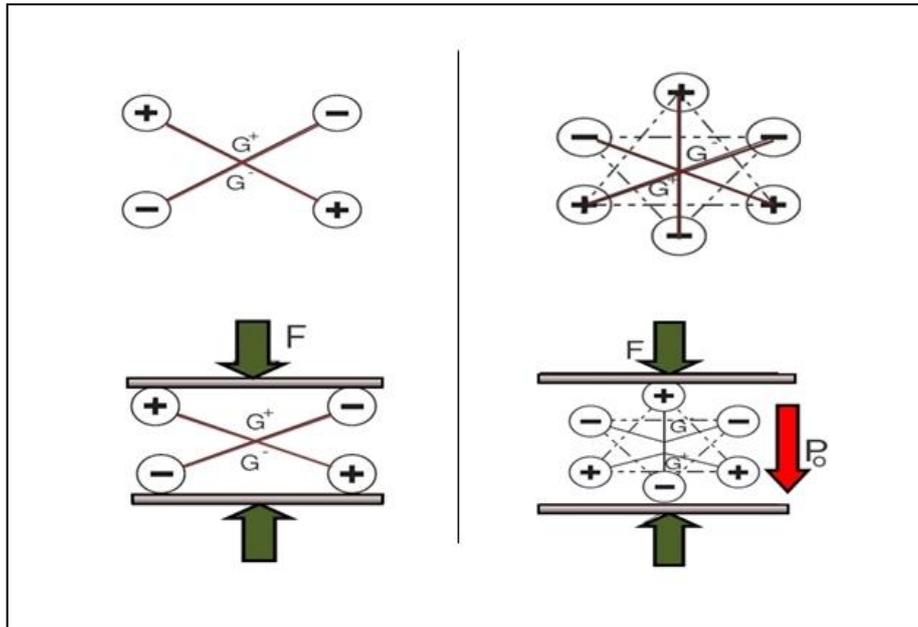


Figure. I.8: représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité

### 1.3.8. La pyroélectricité

L'effet pyroélectrique a été découvert la première fois dans la tourmaline par Théophraste et ainsi appelé par Brewster en 1824 [20]. Les cristaux dont les mailles primitives naturelles, qui ont un moment dipolaire non nul, sont dits pyroélectrique [21].

L'effet pyroélectrique peut être décrit en terme de coefficient pyroélectrique. Un petit changement de la température, dans un cristal, d'une façon progressive, mène à un changement du vecteur spontané. Donc l'effet pyroélectrique était une production de moment électrique par la chaleur.

### 1.3.9. Ferroélectricité

La classe des ferroélectriques est constituée de cristaux dont la polarisation spontanée des domaines microscopiques peut être réorientée voir même s'inverser si le champ électrique (extérieur) est suffisamment intense (figure I. 9). [18].

La plupart des matériaux ferroélectriques sont fabriqués sous forme de céramique polycristalline ou sous forme des couches minces mais il est possible d'obtenir ces matériaux sous forme de monocristaux par des techniques plus coûteuses. [22].

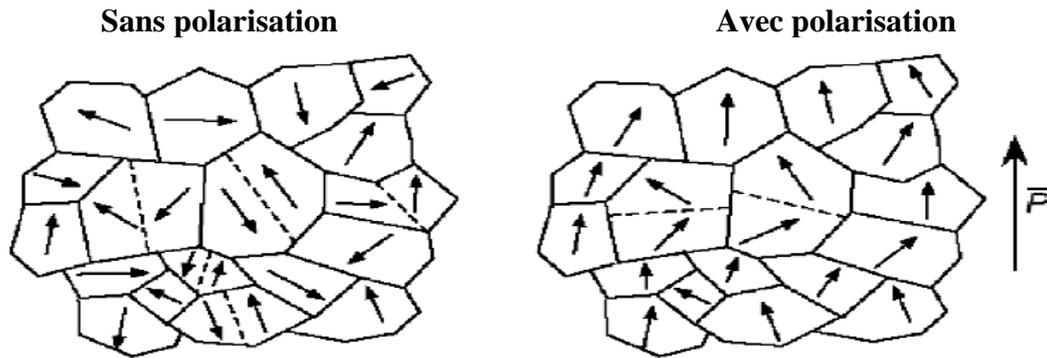


Figure I.9 : Evolution des orientations des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique. [19].

### 1.3.9.1. Cycle d'hystérésis

L'état de polarisation du matériau est donc hystérétique. C'est-à-dire qu'on peut le caractériser par un cycle d'hystérésis  $P = f(E)$  (figure 1-10). [23]. La polarisation est saturée à  $\pm P_s$  pour des valeurs de champ importantes (supérieures au champ coercitif  $E_c$ ) et la polarisation rémanente  $P_r$  correspond à la disparition du champ.

Le cycle d'hystérésis est la preuve du caractère ferroélectrique d'un matériau.

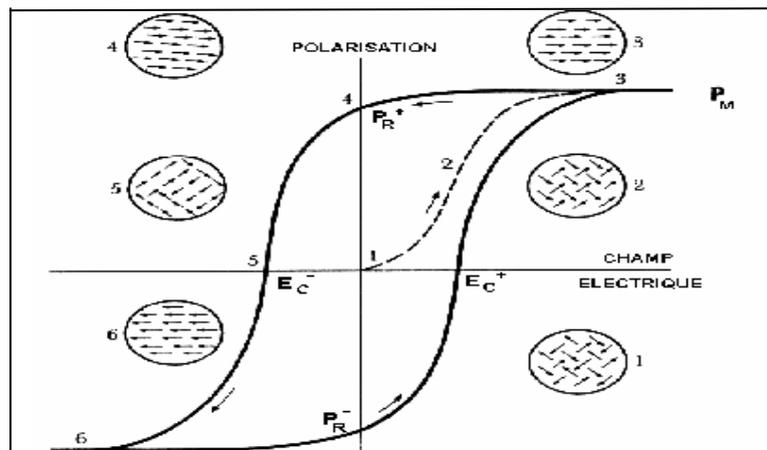


Figure 1-10 : Cycle d'hystérésis de la polarisation d'un matériau ferroélectrique

- $P_M$  : 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.

Sur les 32 classes cristallines, il en existe 21 non centrosymétriques, dont 20 sont piézoélectriques et dont 10 possèdent une polarisation électrique en l'absence de champ électrique appliqué et sont dites pyroélectriques (leurs moments dipolaires étant sensibles à la température). Parmi les cristaux pyroélectriques on peut distinguer les cristaux ferroélectriques. **La figure I.11.**

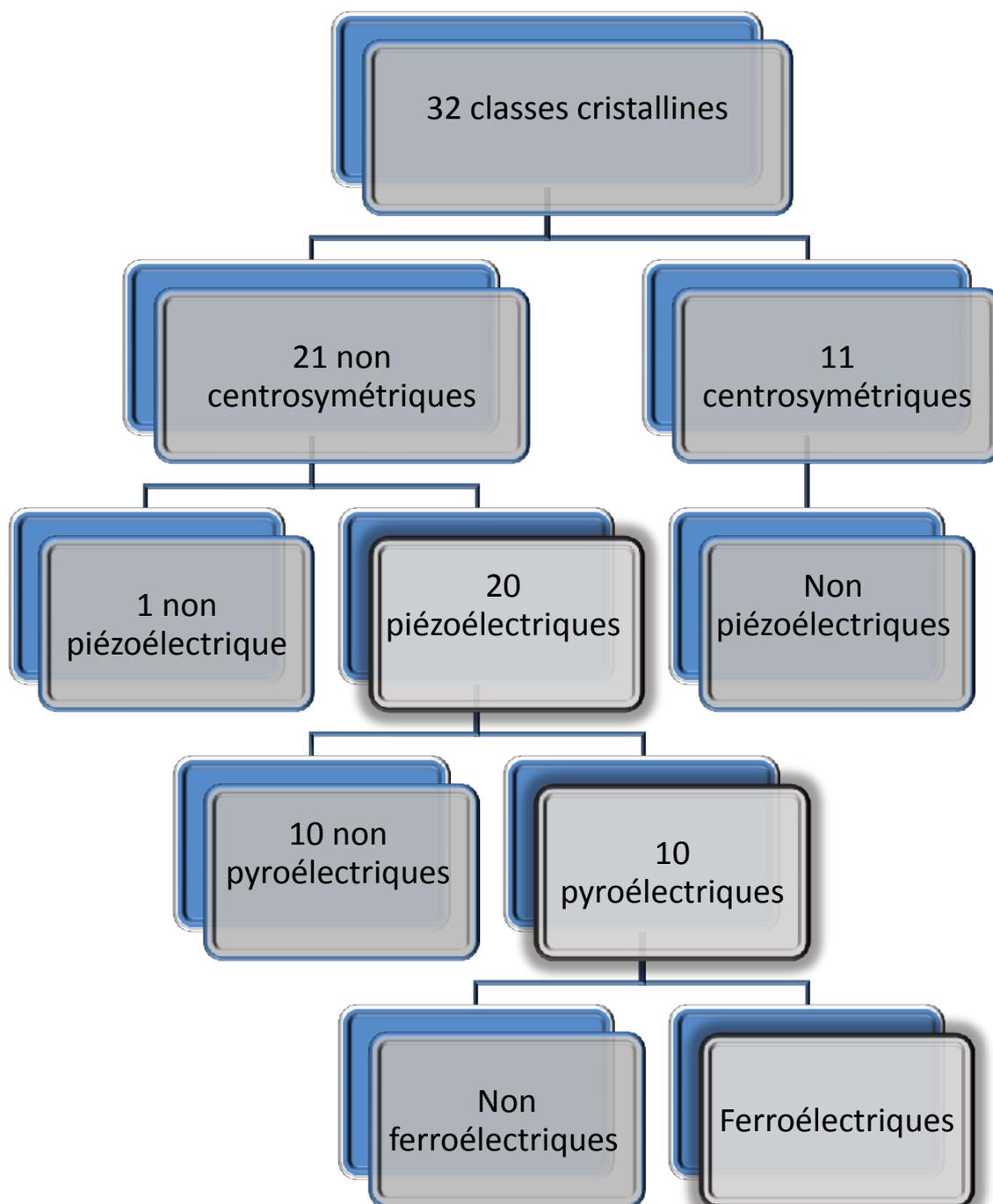


Figure I.11 Classement des classes cristallines selon leurs propriétés [18].

## I.4. Les ZIRCONO-TITANATE DE PLOMB (PZT)

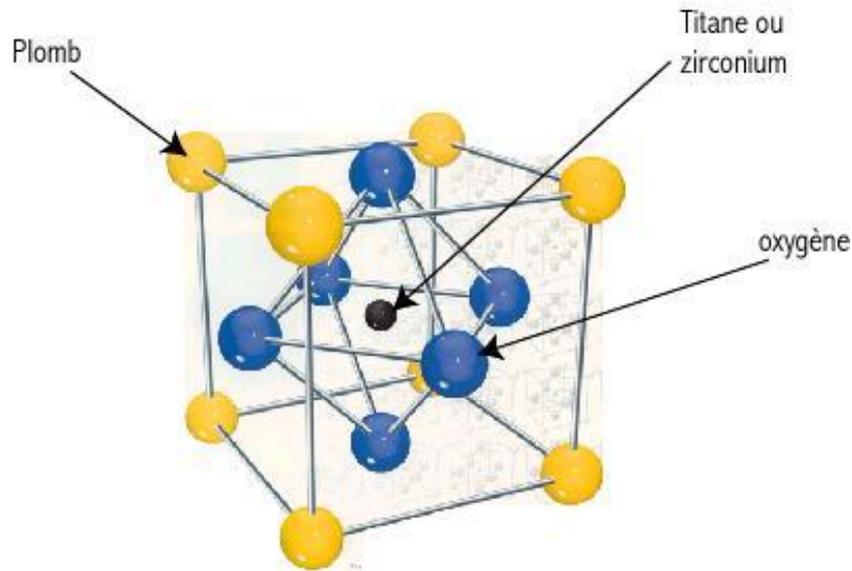
### I.4.1. Introduction

Parmi les matériaux ferroélectriques se trouve la famille des structures pérovskites. Il existe notamment les matériaux ferroélectriques à base de zirconate titanate de Plomb de formule chimique de forme  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  appelée plus communément PZT, les premiers matériaux ont été élaborés en 1954, des excellentes propriétés piézoélectriques de ces céramiques ont été mise en évidence par **Jaffe, Roth et Mazello** [24, 25,26]. Aujourd'hui les PZT entrent dans la fabrication de nombreux transducteurs ferroélectriques. En effet, parce que plus performant, ils ont remplacé dans de nombreux cas les céramiques de titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$  [27].

### I.4.2. Structure

Le Zircono-Titanate de Plomb PZT possède une structure semblable à la structure de  $\text{CaTiO}_3$ , donc elles sont apparentées à la pérovskite. La maille prototype contient une seule molécule  $\text{ABO}_3$ , ou les cations A sont situés aux sommets du cube, les cations B au centre du cube et les atomes d'oxygène au centre des chacune des faces. La valence des cations du site A ( $\text{Pb}^{2+}$ ) est comprise entre +1 et +3 et de coordination 12, et celles des cations du site B (le couple  $\text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$ ) entre +3 et +6 et de coordination 6.

La **figure I-12** est une représentation de la maille pérovskite cubique avec le plomb à l'origine. Dans ce système, l'ion B se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygènes  $\text{BO}_6$ . Ces derniers sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel d'octaèdres  $\text{BO}_6$ .



**Figure I-12 : Structure de la pérovskite.**

Le rayon ionique de l'ion A est toujours supérieur à celui de l'ion B, dans le cas des PZT :

**A** :  $\text{Pb}^{2+} = 0,132 \text{ nm}$ , **B** :  $\text{Ti}^{4+}$  ou  $\text{Zr}^{4+} = 0,068 \text{ nm}$  et  $0,08 \text{ nm}$  respectivement.

#### **I.4.3. Condition de stabilité de la structure pérovskite**

Pour qu'un composé de formule générale  $(A_1A_2A_3\dots A_n) (B_1B_2B_3\dots B_m) X_3$ , dont la plus simple est  $ABX_3$ , possède la structure type pérovskite, il doit satisfaire trois types de conditions.

##### **I-4.3.1. Condition d'électronéutralité**

$$\sum X_{Ai} Z_{Ai} + \sum X_{Bj} Z_{Bj} = 3 |q|$$

Où :

$X_{Ai}$  et  $Z_{Ai}$  étant la fraction de moles et la charge des cations  $A_i$  respectivement.

$X_{Bj}$  et  $Z_{Bj}$  étant la fraction de moles et la charge des cations  $B_j$  respectivement.

$q$  étant la charge de l'ion X ( $q = -2$  pour  $X = O$ ,  $q = -1$  pour  $X = F$ ).

**I-4.3.2. Condition stœchiométrique**

$$\sum_{i=1}^n X_{A_i} = 1 \quad \text{Avec} \quad 0 < X_{A_i} < 1 \quad \text{et} \quad \sum_{j=1}^m X_{B_j} = 1 \quad \text{avec} \quad 0 < X_{B_j} < 1$$

**I-4.3.3. Condition géométrique**

Supposons que tous les ions sont des sphères rigides (**figure I.12**), le paramètre du réseau  $a$  de la pérovskite cubique idéale (sans aucune distorsion) est donné par la relation suivante :

$$a = 2 (\bar{R}_A + R_X) / \sqrt{2} \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{Ou} \quad a = 2 (\bar{R}_B + R_X) \quad \dots\dots\dots(2)$$

La stabilité de la structure pérovskite peut être décrite géométriquement comme le rapport d'équations (1) / (2) et est défini par le facteur de tolérance  $t$ .

$$t = \frac{\bar{R}_A + R_X}{\sqrt{2} (\bar{R}_B + R_X)}$$

Où  $\bar{R}_A = \sum_{i=1}^n X_{A_i} \times R_{A_i}$  moyenne des rayons des ions A.

$\bar{R}_B = \sum_{j=1}^m X_{B_j} \times R_{B_j}$  moyenne des rayons des ions B.

**I.4.4. Solution solide de type PZT**

Les zircono-titanates de plomb (PZT) sont élaborés à partir d'un mélange binaire de  $\text{PbTiO}_3$  abrégé PT et de  $\text{PbZrO}_3$  abrégé PZ. En effet le mélange de  $\text{PbTiO}_3$  ferroélectriques et de  $\text{PbZrO}_3$  antiferroélectrique, miscibles en toutes proportions, forme des solutions solides de PZT ( $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ) dont les caractéristiques piézoélectriques et diélectriques sont nettement supérieures à celles des composés initiaux [28].

Les propriétés de ces PZT sont optimales au voisinage de :

$\text{PbZrO}_3$  52% /  $\text{PbTiO}_3$  48% qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques.

Bien que le PT est ferroélectrique à la température ambiante et de structure quadratique (moins symétrique), cette quadraticité augmente avec la diminution de la température. La transition de la phase ferroélectrique vers la phase para-électrique est de 490°C, il devient alors cubique.

Le PZ est de structure rhomboédrique à la température ambiante, présentent une transition de la phase à 230°C, au dessus de cette température il devient para-électrique avec une structure cubique.

#### I.4.5. Diagramme de phase

La figure I.13, montre le diagramme binaire de phase du  $\text{PbTiO}_3$  et  $\text{PbZrO}_3$  proposé par **Jaffe** en fonction de pourcentage et de la température [28,26]. La maille pérovskite peut être varié suivant la température et le rapport Zr/Ti. Au dessus de la température de Curie, c'est dans la phase cubique quelque soit la composition, la ligne de  $T_c$  représente la frontière entre la phase paraélectrique cubique de groupe ponctuelle  $m\bar{3}m$  et la phase ferroélectrique où le PZT possède un moment dipolaire permanent, ces distorsions dans la structure sont schématisées sur la figure I.14. Nous pouvons classer cette phase en fonction du taux de zirconium noté  $x$  dans la formule générale :  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  [24, 27, 29,30].

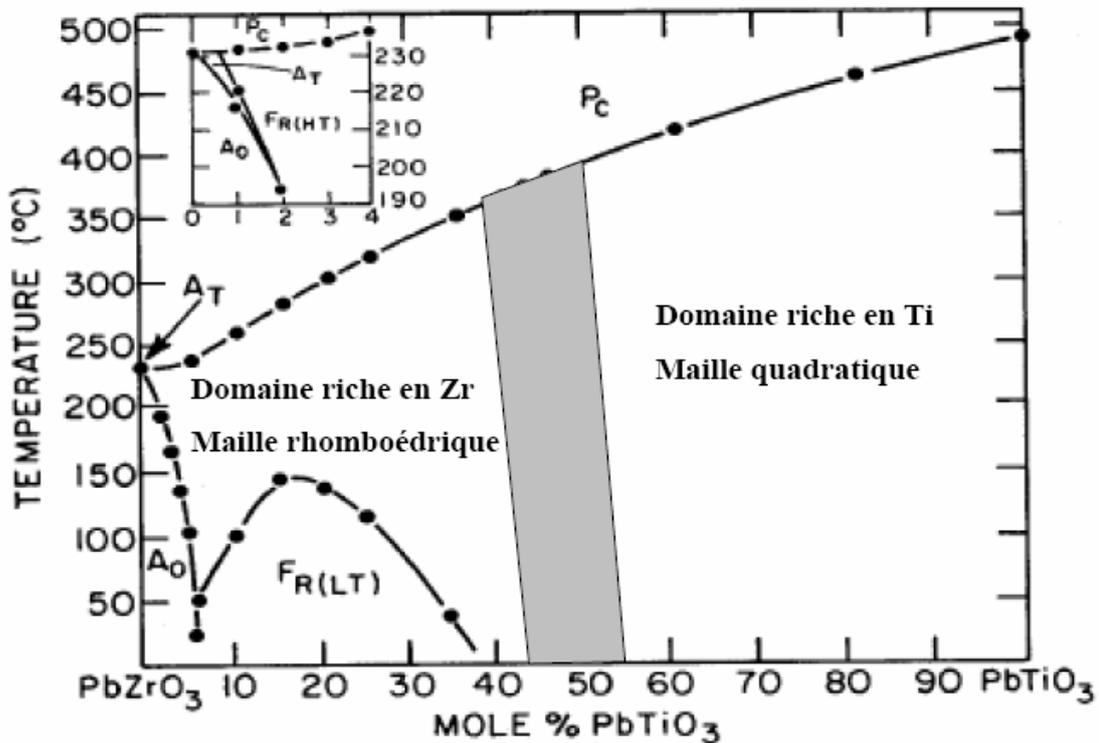


Figure I.13: Diagramme de phase  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  la région grise est la Phase morphotrope [5].

\*Pour  $x > 0.55$ , nous sommes dans le domaine riche en zirconium et la phase de cristallisation présente une structure rhomboédrique de groupe ponctuel: ( $R3m$ ).

\*Pour  $x < 0.45$ , nous sommes dans le domaine riche en titane et cette fois la phase de cristallisation présente une structure quadratique de groupe ponctuel: ( $P4mm$ ).

\*Pour une valeur de  $x$  entre 0.45 et 0.55 nous avons un mélange des deux structures (quadratique/rhomboédrique) qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques, cette phase se nomme la frontière phase **morphotrope (FPM)**. C'est dans cet intervalle que les propriétés piézoélectriques du PZT sont les meilleures, et cette frontière dépend du procédé d'élaboration [5, 26, 28].

Dans la région où  $\text{Zr}/\text{Ti}$  est compris entre 100/0 et 94/6; la solution solide adopte une symétrie orthorhombique, cette phase ne présente pas l'effet piézoélectrique.

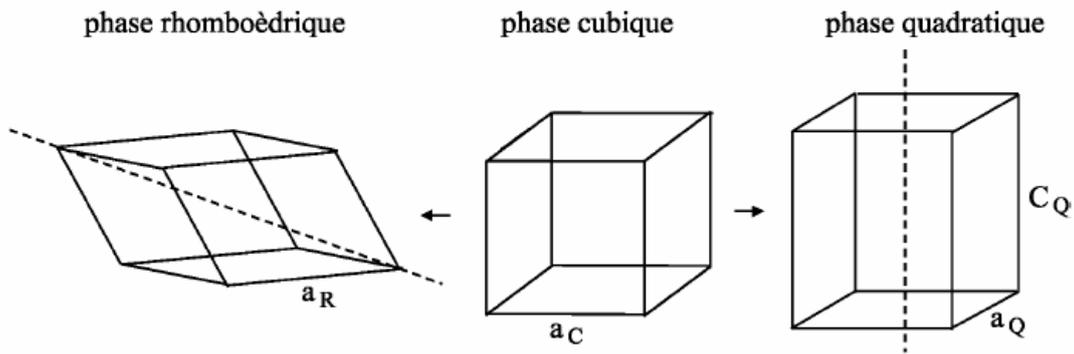


Figure I.14 : Les déformations possibles de la structure PZT [5,26].

#### I.4.6. Effet du dopage sur les propriétés piézoélectriques

Dans les PZT sans dopant, l'effet piézoélectrique maximum est obtenu pour un rapport  $Ti/Zr = 48/52$ . En pratique, on n'utilise jamais le Zircono-Titanate de Plomb pur. Les compositions  $Pb (Zr_{1-x}, Ti_x)O_3$  sont souvent modifiées par adjonction d'un ou de plusieurs cations qui vont se substituer au  $Pb^{2+}$  en site A de la pérovskite ou au couple  $(Zr^{4+} / Ti^{4+})$  en site B. Ces substitutions modifient considérablement le comportement et les caractéristiques piézoélectriques des solutions solides de PZT. En Général les dopants sont classés en trois catégories [26].

Le rayon ionique du dopant doit être voisin de celui de l'ion auquel il se substitue. Les dopants sont généralement classés en trois catégories selon leurs valences et celle de l'ion substitué :

- dopants de valence égale à celle de l'ion substitué (dopants isovalents)
- dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué (dopants accepteurs), les PZT ainsi dopées sont dites '**dures**' ,
- dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué (dopants donneurs), les PZT ainsi dopées sont dites '**douces**' .

L'influence des divers types de dopants peut être résumée dans ce qui suit .

**I.4.6.1. dopants de valence égale à celle de l'ion substitué (dopants isovalents)**

L'utilisation des dopants isovalents comme  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  en sites- A et  $Ce^{4+}$  en sites- B de la pérovskite n'a pas été très développée dans les études portant sur le dopage des PZT.

Néanmoins, il est à noter que ces dopants augmentent le caractère ionique de la maille, ce qui se traduit par une diminution du point de Curie et une augmentation de la permittivité diélectrique du PZT à température ambiante [31].

**I.4.6.2. Dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué (dopants accepteurs)**

Les additifs accepteurs sont communément appelés dopants durs. On peut citer  $K^+$  et  $Na^+$  en site A et  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  et  $Sc^{3+}$  en site B de la structure pérovskite.

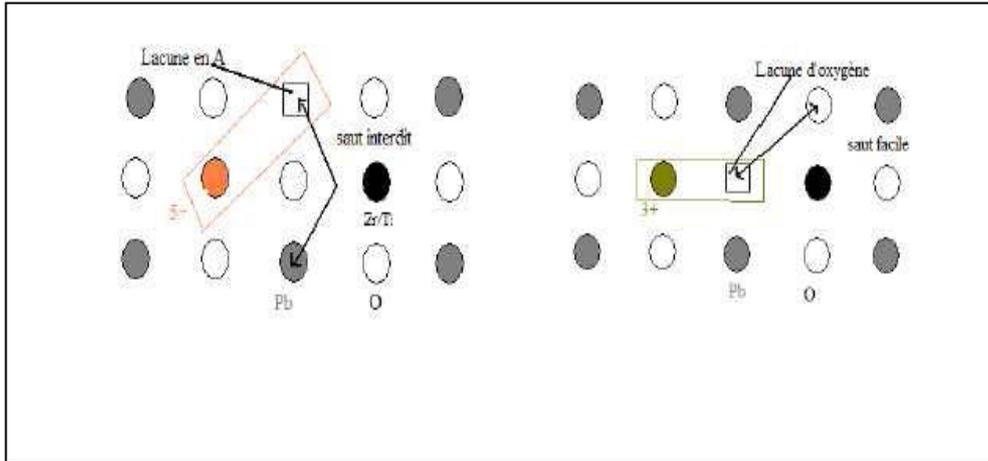
Cependant, l'électroneutralité des PZT est assurée par l'apparition de lacunes d'oxygène qui rendent le matériau non stœchiométrique.

**I.4.6.3. Dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué (dopants donneurs)**

Les additifs donneurs ou dopants doux, sont des ions dont la valence est supérieure à celle de l'ion substitué. Parmi les dopants doux, on peut citer  $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$  et d'autres terres rares en site A, ainsi que  $Nb^{5+}$ ,  $Sb^{5+}$  et  $W^{6+}$  en site B. Cependant, l'excès de charge positive apporté par les dopants donneurs est compensé par des lacunes cationiques comme des lacunes de plomb, ou un changement de valence de  $Ti^{4+}$  en  $Ti^{3+}$  [31.26].

Le choix du dopant est donc lié principalement au domaine d'application visé pour le matériau. Lorsqu'un accepteur remplace un ion de valence supérieure, des lacunes d'oxygène créées sont souvent mobiles grâce à un mécanisme de saut facile pour les atomes d'oxygène. Cette mobilité des lacunes d'oxygène permet une stabilisation des murs de domaines qui se trouvent ancrés dans ces lacunes, expliquant ainsi la diminution des pertes mécaniques. Dans le cas d'un donneur, ce sont des lacunes en site A qui sont créées. La distance entre ces lacunes et les sites A est

tellement importante que le saut est interdit sans apport d'énergie. D'autre part le mouvement des murs de domaines, limité dans le cas des matériaux dopés par des accepteurs ne sont pas affecté pour ceux dopés par des donneurs. **La figure I.15** est un schéma explicatif de la mobilité des lacunes d'oxygène dans le matériau dopé. [31,32].



**Figure I.15** : Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs.

## I.5. APPLICATION DES CERAMIQUES PIEZOELECTRIQUES

Les applications des matériaux piézoélectriques se divisent habituellement en cinq catégories:

- .les capteurs piézoélectriques : ils sont innombrables et existent dans des domaines très variés (acoustique, médical, automobile...).
- Une pression mécanique ou acoustique est convertie par le capteur en signal électrique. Ce sont généralement des détecteurs de contrôle ou des compteurs.
- Les générateurs d'impulsions haute tension : ils sont très réponsus pour les allume-gaz, les briquets et les mise à feu des explosifs.
- Les transducteurs émetteurs: les hauts parleurs, les buzzers et les générateurs d'ultrasons.

- Les transducteurs émetteurs / récepteurs piézoélectriques: la prise en compte des effets direct et inverse de la piézoélectricité a développé leur emploi dans les domaines maritime et aérien (sonar), dans le contrôle non destructif en médecine (sondes échographie).
- Les actionneurs piézoélectriques: ce sont par exemple des moteurs piézoélectriques ou des contrôleurs de mouvement.

**Références bibliographiques**

- [1] Les céramiques industrielles applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes. Rapport. Octobre( 1999).
- [2] Les céramiques techniques. Rapport .Avril (2002).
- [3] **W.D.KINGREY, H.K.BOWEN and D.R UHLMN** «Introduction To Ceramics» 2<sup>nd</sup> Ed, John Willey, and sons .New York p : 540-560 (1975).
- [4] **S.SOMIYA, F.ALDINGER, N.CLAUSSEN, R. SPRIGGS, K. UCHINO.** Handbook of Advanced Ceramics: Processing and their Applications, Elsevier. Vol.II p. 511, (2003).
- [5] **F.JAMES SHACKELFORD, H. ROBERT, S.DOREMU.** Ceramic and Glass Materials Structure, Properties and Processing, Springer, .p209. (2008).
- [6] **R. GUO, C-A. WANG and A. K. YANG,** Effects of pore size and orientation on dielectric and piezoelectric properties, of 1–3 type porous PZT ceramics, J. Europ. Ceram. Soc, Vol 31, p 605–609, (2011).
- [7] **G. ALIPRANDI,** Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Edition Septima, Paris, (1979).
- [8] **J. M. HAUSSONNE,** Céramique pour l'électronique et l'électrotechnique, presses polytechniques et universitaires Romandes, p.36 , (2002).
- [9] **R. BOUAZIZ,** Synthèse, caractérisation et étude des propriétés piézoélectriques dans le système :  $x\text{PbZrO}_3 - y\text{PbTiO}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ , Mémoire magister, université Frères Mentouri-Constantine, (2002).
- [10] **K. M. RALLS, T. H. COURTNEY and J. WULFF,** Introduction to materials science and engineering, Wiley, New York, (1976).
- [11] **JIANHUA. YIN and WENWU. CAO,** Domain configurations in domain engineered  $0.955\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.045\text{PbTiO}_3$  single crystals, J. Appli. Phys, Vol 87, No10, p. 7438 – 7441,(2000).
- [12] **B. NOHEDA, D. E. COX, G. SHIRAN, J. A. GONZALO, L. E. CROSS and S-E.PARK,** A monoclinic ferroelectric phase in the  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  solid solution, appli. Phys. Lett, Vol 74, p 2059 - 2061, (1999).
- [13] **M. SHUAIB and D. A. HALL,** Influence of atmospheric annealing on the conductivity of Mn-doped PZT ceramics, Key. Engineering. Materials, Vol 442, p 415 – 421, (2010).

- [14] **A. BENAYAD**, Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique : élaboration, caractérisation et application, thèse doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, (2005).
- [15] **P. CURIE, J. CURIE**. Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémicèdres à faces inclinées. C.R. Acad. Sci, Paris, Tome 91, p.294 (1880).
- [16] **A.J.MOULSON AND J.M.HEBERT**. Electroceramics materials, properties, applications. Edition chappman and Hall, (1990).
- [17] **STÉPHANIE DEVEMY**. Synthèse de céramiques PZT à microstructure contrôlée. Thèse de Doctorat, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, (2008).
- [18] **ARNAUD PARENT**, Apport des nouveaux matériaux piézoélectrique dans le domaine des micro-gyromètres vibrants. Thèse de Doctorat, Université de Paris-sud, (2008).
- [19] **ERIC BOUCHER**, Elaboration et caractérisation de céramique PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique. Thèse de Doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, (2002).
- [20] **S.B. LANG**, Source book of pyroélectriciy, New York, (1974).
- [21] **D. BERLINCOURT**, H. H. Krueger. Domain processes in lead titanate zirconate and barium titanate ceramics. J. Appl. Phys, Vol 30, (1959).
- [22] **A. BENAYAD**, matériaux, monocristallins a forte activité piézoélectrique, élaboration, caractérisation et application, Thèse de Doctorat, lyon (2005)
- [23] **DIOUMA KOBOR**. Synthèse. Dopage et Caractérisation de Monocristaux Ferroélectriques Type PZN-PT par la méthode de Flux .Thèse doct. 15 décembre (2005).
- [24] **BENOIT GUIFARD** . Elaboration et caractérisation de céramique ferroélectrique de type PZT Flouré. Thèse doct . (1999).
- [25] **THOMAS SCHNEIDER**. Élaboration, étude et analyse par spectroscopie m-lines de guide d'onde composites multicouches .Thèse doct. ( 2006).
- [26] **ZAHIRA GHALMI** . Contribution au développement d'un capteur ultrasonique pour mesurer l'épaisseur de la glace. Thèse.doct. (2006).

- [27] **Eric Boucher**. Elaboration et caractérisation de céramique PZT BI-Substituée et Modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique. Thèse doct.13 Décembre (2002).
- [28] **JAFFE, B.** Piezoelectric ceramics. London : Academic Press, p 317. (1971).
- [29] **LAM KWOK HO** .Study of Piezoelectric Transducer in Smart Structure Application Thèse Doct. August (2005).
- [30] **M.R. SOARES, A.M.R. SENOS , P.Q. MANTAS**. Phase coexistence region and dielectric properties of PZT ceramics. Journal of the European Ceramic Society. p.321-334 ,(1999).
- [31] **L. EYRAUD, P. EYRAUD AND B. CLAUDEL**, Influence of simultaneous heterovalent substitutions in both cationic sites on the ferroelectric properties of PZT type ceramics, J.Sol. St. Chem., Vol. 53, p.266-272. (1984).
- [32] **D. BERLINCOURT**, Piezoelectric ceramics compositional development, J. Acoust. Soc. Am, Vol 91, No 5, p 3034 - 3040, (1992).
- [33] **T. RICHTER, C. SCHUH, E. SUVACI and R. MOOS**, Single crystal growth in PMNPT and PMN-PZT, J. Mater. Sci, Vol 44, p1757 – 1763, (2009).

*CHAPITRE II*

*Techniques Expérimentales*

*De Synthèse*

*Et De Caractérisation*

## II.1. INTRODUCTION

Ce chapitre décrit les différentes techniques expérimentales adoptées. L'optimisation des paramètres d'élaboration, les caractérisations physico-chimiques et électromécaniques des céramiques piézoélectriques étudiées sont d'une importance primordiale puisqu'on doit aboutir à des matériaux suffisamment denses avec des propriétés raisonnables.

Le terme céramique ne recouvre pas un type de composition chimique mais un matériau généralement polycristalline et très bien densifié obtenu suivant une méthode d'élaboration particulière, il est souvent synonyme dans le public d'objets usuels : carrelages, sanitaires, vaisselle etc..., dans le cas des céramiques techniques notamment pour l'électronique, il y a plusieurs méthodes pour élaborer ces matériaux.

La fabrication de la poudre céramique fait intervenir de nombreux procédés d'élaboration peuvent être classé en deux catégories :

- Les procédés d'élaboration par voie liquide (chimiques).
- Le procédé connu par la voie solide.

## II.2. SYNTHÈSE PAR VOIE LIQUIDE

Le procédé par voie liquide ou chimique est connu par sa fiabilité concernant l'homogénéité chimique. La poudre de PZT, obtenue dès 600°C est homogène et formée de grains de faible taille ayant une distribution granulométrique étroite. Les principales techniques de fabrication apparentée à cette méthode sont énumérées ci-dessous.

- Synthèse par voie hydrothermale.
- Synthèse par atomisation « spray dring » et par lyophilisation « freeze dring ».
- Synthèse par « spray pyrolysis ».
- Méthode du Sels fondu.
- Procédé sol-gel.

## II.3. SYNTHÈSE PAR VOIE SOLIDE

L'élaboration par voie solide est un procédé facile à mettre en oeuvre et peu coûteux. C'est la méthode la plus directe [1] pour la préparation des solutions solides

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

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. Il peut se décomposer en trois étapes capitales : le mélange, broyage et la calcination.

Les précurseurs solides sont mélangés et broyés dans les conditions stœchiométriques du composé que l'on veut préparer. Le broyage se fait à l'aide d'un broyeur mécanique ou manuellement dans un mortier constitué par un matériau dur pour éviter l'abrasion par les précurseurs. On utilise souvent un mortier en porcelaine ou en verre mais il est préférable d'utiliser, malgré cher, un mortier en agate, minéral naturel de la famille du quartz constitué majoritairement de silice et de haute dureté .

#### II.4. CHOIX DE LA METHODE

Dans les paragraphes précédents nous avons présentés les méthodes de synthèse principales de la poudre de matériau PZT. Donc pourtant la synthèse par voie solide avec calcination présente quelques inconvénients, mais dans ce travail c'est cette méthode qu'on va utiliser pour élaborer la poudre de PZT, parce que c'est une méthode directe, plus simple, les matières premières et les moyennes utilisés sont peu-couteux. [2.3].

Dans sa forme la plus simple, la méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides (produits de départ) pour les faire réagir et former ainsi le produit désiré.

Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire [4].

La méthode céramique est caractérisée par le fait que les solides ne sont pas portés à leur température de fusion et les réactions s'effectuent à l'état solide. Une telle réaction ne se produit qu'à l'interface entre les grains des solides. Lorsque la couche de surface a réagi, la réaction ne peut se poursuivre que si les réactifs diffusent depuis le coeur vers l'interface. L'élévation de la température accélère la réaction car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'à température ordinaire.

Malgré cela, la diffusion est souvent l'étape limitant. En dépit d'une utilisation très répandue, la simple méthode céramique présente plusieurs inconvénients [4-5] :

- Elle met en jeu de hautes températures qui nécessitent de grandes quantités d'énergie.
- La lenteur des réactions à l'état solide : le temps de réaction se mesure en heures, et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique (vitesse d'échauffement et le temps de maintien).
- L'hétérogénéité de composition du produit final obtenu : souvent, connue sous le nom de fluctuation de composition ou la composition du produit final diffère de la composition voulue (stœchiométrie des réactifs).

Afin d'éviter ces inconvénients et synthétiser un produit avec la composition désirée (dépourvu de fluctuation de composition), il est donc important que les produits de départ soient bien broyés pour réduire la taille des particules et qu'ils soient très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximale et réduire la distance de diffusion des réactifs, et souvent, le mélange réactionnel est prélevé après une calcination préliminaire et rebroyé à nouveau pour renouveler les surfaces en contact et ainsi accélérer la réaction.

## II.5. PREPARATION DES ECHANTILLONS

### II.5.1. Produits de départ

Les Oxydes de base sont des poudres commerciales, dont les puretés données par les fournisseurs sont rassemblées dans le **tableau II.1**.

**tableau II.1 : Caractéristiques des précurseurs de synthèse.**

Produit	Masse molaire (g/mol)	Pureté chimique (%)	Fournisseur
$Pb_3O_4$	685.57	99.9	Accros
$ZrO_2$	123.224	98.5	Alfa Aesor
$TiO_2$	79.9	99	Riedel-de haën

<b>Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>348.72</b>	<b>99.6</b>	<b>Alfa Aesor</b>
<b>Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>336.48</b>	<b>99</b>	<b>Alfa Aesor</b>
<b>NiO</b>	<b>74.6934</b>	<b>99.6</b>	<b>Alfa Aesor</b>
<b>MoO<sub>3</sub></b>	<b>143.94</b>	<b>99.6</b>	<b>Alfa Aesor</b>
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>225.82</b>	<b>99.6</b>	<b>Alfa Aesor</b>

## OXYDES

### **Tétraoxyde de Plomb Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

C'est une poudre rouge qui se comporte chimiquement comme un mélange de PbO et de PbO<sub>2</sub>. Sa température de fusion est d'environ 880 °C (une transition de l'oxyde rouge au jaune aura lieu à 587 °C). Il présente une structure quadratique [6].

### **Dioxyde de Titane TiO<sub>2</sub>**

C'est une poudre amorphe et blanche à froid. Il possède une température de fusion de 2000 °C. Le rutile TiO<sub>2</sub> est de structure quadratique et de paramètre a = 4.59Å et c = 2.96 Å. [10].

### **L'Oxyde de Zirconium ZrO<sub>2</sub>**

Zirconia (Oxyde de Zirconium) de couleur blanche [7]. Il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion, une conductivité thermique basse et un coefficient de frottement bas [8].

La structure est de type fluorine. La maille est monoclinique de paramètres a = 5.14Å, b = 5.20Å et c = 5.21Å, β = 80.45°. Sa température de fusion est de 2700 °C.

### **L'oxyde de nickel NiO**

Il cristallise dans la structure-type NaCl, les ions Ni(II) et O(-II) occupant des sites octaédriques. Il est obtenu par la pyrolyse de composés du nickel divalent comme Ni(OH)<sub>2</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ou NiCO<sub>3</sub>. Comme c'est le cas pour de nombreux oxydes de métaux divalents, NiO est très fréquemment non-stœchiométrique (le rapport Ni/Oest légèrement différent de 1) a= 424 pm., volume de la maille :V = 7,62 10<sup>-29</sup> m<sup>3</sup>.sa température de fusion est d'environ 2852 °C.[9]

### L'oxyde d'yttrium(III) $Y_2O_3$

Est un composé chimique de formule  $Y_2O_3$ . Il s'agit d'un solide blanc cristallisé et stable à l'air libre. C'est le plus important composé de l'yttrium du point de vue industriel. [10], Les céramiques en  $Y_2O_3$  offrent des applications potentielles dans la réalisation de lasers à phase solide. Les réalisations incorporant de l'ytterium comme dopant permettent ainsi un fonctionnement en mode continu et en mode pulsé. [11]. Sa température de fusion est de  $2425^\circ C$ .

### le dioxyde de molybdène $MoO_3$

Il s'agit d'un solide de couleur violette et est un conducteur métallique. Il cristallise dans un système monoclinique, et a une forme rutile déformée,. Le collage est complexe et implique une délocalisation de certaines des électrons Mo dans une comptabilité de bande de conduction de la conductivité métallique. Sa température de fusion est de  $795^\circ C$ [12]

### L'Oxyde de néodyme $Nd_2O_3$

est le composé chimique composé de néodyme et de l'oxygène avec la formule  $Nd_2O_3$ . Il fait gris-bleu très clair hexagonales cristaux. [13], se compose en partie de néodyme (III) oxyde. [14], Sa température de fusion est de  $2233^\circ C$ . Utilisé dans des condensateurs céramiques, tubes de téléviseurs couleur, des glaçures à haute température, le verre coloriage, des électrodes de carbone arc-légers, et les dépôts sous vide.

### L'Oxyde de Samarium $Sm_2O_3$

L'Oxyde de Samarium est une poudre jaune pâle, il possède une température de fusion très élevée  $T_f = 2335^\circ C$ . Le champ d'application possible de l'Oxyde de Samarium est extrêmement vaste, parmi ces applications, il est utilisé:[15]

- Comme composant d'un aimant permanent
- Comme capteur de neutrons
- Dans les condensateurs céramiques
- Comme verre absorbant l'infrarouge
- Comme catalyseur pour la déshydratation d'éthanol en éthène
- Comme bouclier de protection céramique

### II.5.2.Elaboration (Préparation de la céramique)

La mesure des propriétés diélectriques et piézoélectriques des matériaux céramiques de type PZT demande une préparation spéciale qui permet d'obtenir des échantillons denses, homogènes, dépourvus de casseurs et présentant des faces bien lisses. La fabrication des céramiques se fait en plusieurs étapes comme en peut voir sur la (**Figure II.1**)

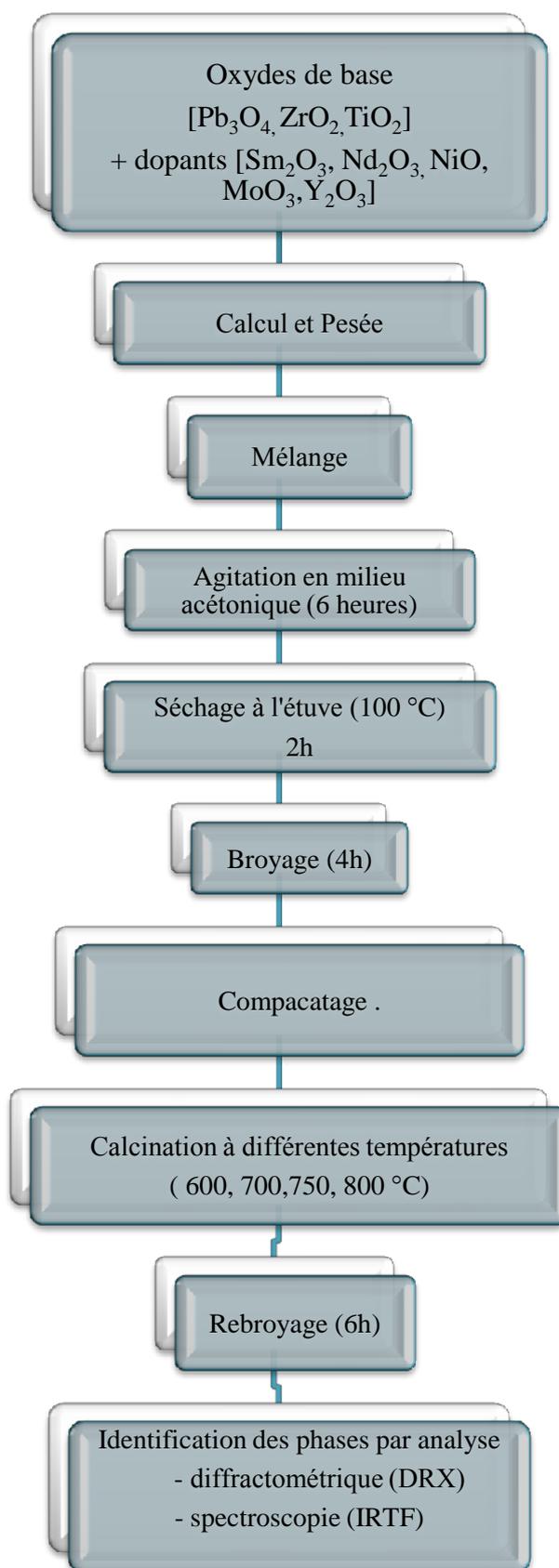
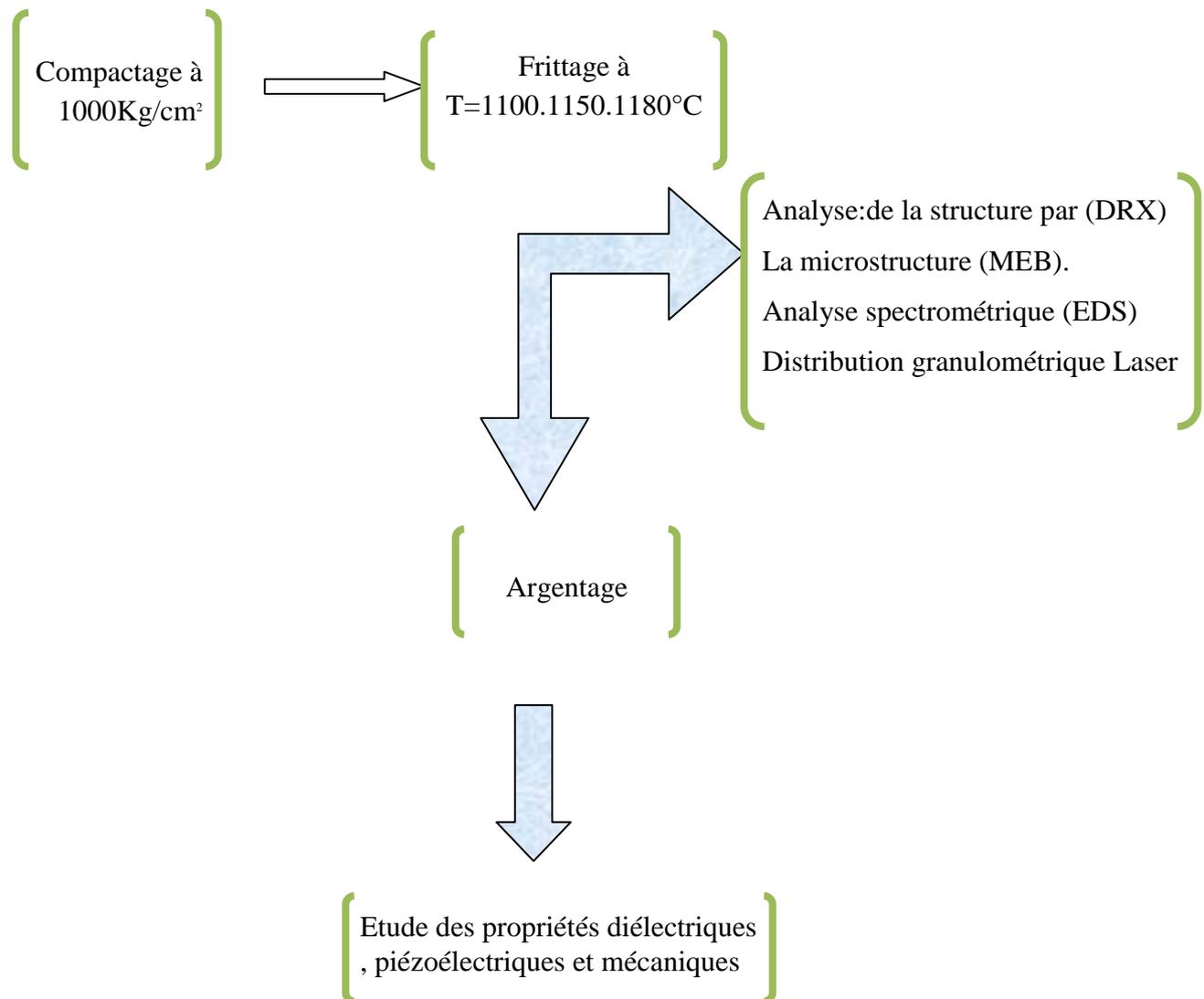


figure II.1 : Principales étapes de synthèse des céramiques (PZT)

Pour l'étude structurale et des propriétés électriques , les étapes sont les suivantes , après le deuxième broyage



### II.5.3. Pesée et mélange

Après pesée des produits selon les compositions voulues, les produits de départ sont mélangés intimement, en milieu acétonique dans un bécher par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique facilitant l'étape d'homogénéisation de la poudre du mélange et cela pendant 6 heures du temps. Puis, la pâte obtenue, est séchée à 100 °C dans une étuve pendant 2 heures. Enfin, la poudre est broyée dans mortier en verre pour obtenir une granulométrie la plus fine possible. Il faut noter que notre choix de l'acétone s'est basé sur le fait que ceci possède un point d'évaporation basse, ce qui facilite le séchage, et ainsi l'acétone ne réagit pas avec aucun produit du mélange.

### II.5.4. Broyage

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'une céramique. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction. L'échantillon de référence de masse comprise entre 2 et 5g est broyé manuellement dans un mortier . La suspension ainsi obtenue est séchée dans une étuve à 100°C pendant plusieurs heures. La poudre est ensuite mise sous la forme d'une pastille de diamètre 12 mm et de 2 mm d'épaisseur environ en utilisant une pastilleuse et une presse.

### II.5.5. Mise en forme

Comme mentionné précédemment, pour faciliter les réactions à l'état solide, nos mélanges sont compactés à l'aide d'une presse manuelle avec un moule qui donne la forme cylindrique aux pastilles de diamètre fixe (12 mm) et d'épaisseur variable selon la force appliquée **Figure II.2** . Il faut noter qu'on peut ajouter si nécessaire quelques gouttes d'eau bidistillée à la poudre dans le moule de la presse pour faciliter le compactage.



**FigureII.2** : Presse hydraulique.

### II.5.6. Calcination

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

La calcination se fait dans des fours (Nabertherm-D 2804-Lilientha/Bremenau) à régulation programmables permettant d'ajuster les principaux paramètres du traitement qui sont la vitesse chauffage, la température, la durée du palier thermique, la rampe de refroidissement ainsi que la composition de l'atmosphère du four.

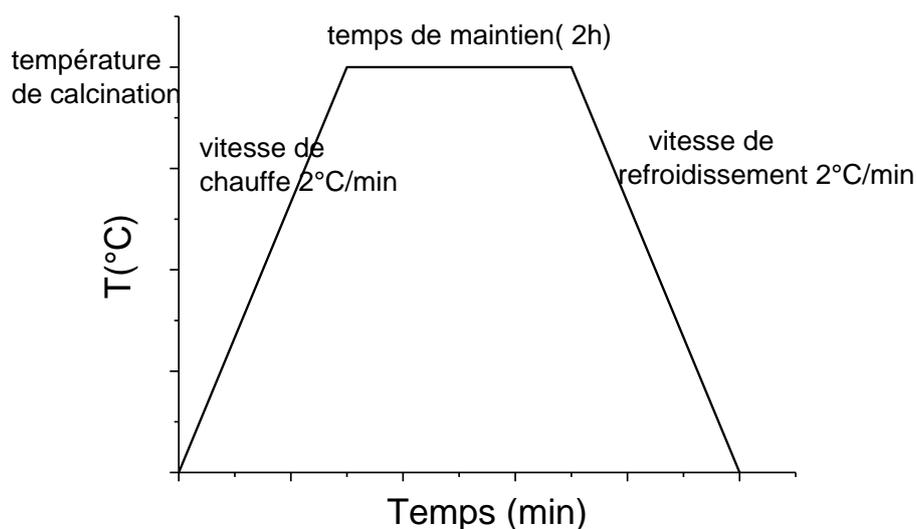
La poudre précurseur subit ensuite un traitement thermique de calcination dans un four à moufle sous air **Figure II.3**. Plusieurs températures de calcination comprises entre 600°C et 800°C seront étudiées au cours de l'étude. **FigureII.4** décrit le cycle de calcination pour une température de pallier de 800°C.



Four programmable

Programmeur

Figure II.3. Four utilisé pour la calcination



FigureII.4 : Schéma des cycles de calcination.

### II.5.7. Frittage des échantillons compactés

Ce traitement thermique a pour but de terminer la formation de la phase cristalline et de permettre la densification de la céramique. Cette opération consiste à chauffer le matériau à haute température mais au-dessous de la température de fusion. Il s'agit de faire croître des liaisons entre les grains, ce qui se traduit par une consolidation et une diminution du volume.

La première étape du frittage correspond à la formation de ponts entre les grains. A l'issue de cette étape, la pièce présente une certaine tenue mécanique et l'ensemble des grains forment un squelette traversé de pores ouverts vers l'extérieur. Au cours de l'étape suivante, les grains grossissent et les porosités ouvertes sont éliminées. Les mécanismes de densification mis en jeu au cours de cette étape sont nombreux et complexes. Ils nécessitent des déplacements de matière qui se font soit par diffusion en volume soit par diffusion en surface des grains. Enfin, lors de la dernière étape, les joints de grains se déplacent et le volume des grains augmente [16]. Donc le frittage peut être défini comme étant la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants [17]. Le frittage des échantillons est une opération délicate. Elle dépend essentiellement du profil thermique (vitesse de montée et palier) et de l'atmosphère de frittage. Ces deux paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau [18]. La température de frittage choisie est de : 1100 °C, 1150 °C, 1180 et 1200 °C, avec une vitesse de chauffage 2 °C/min, pendant deux heures.

Il est connu que l'ajout de petites quantités d'excès de PbO, PbTiO<sub>3</sub>, PbZrO<sub>3</sub> a pour effet l'augmentation de la densité des céramiques, et par conséquent l'amélioration des propriétés diélectrique du produit final [19-20].

Lors du frittage de la céramique PZT, le problème majeur est la volatilité de l'oxyde de Plomb PbO. Il doit être effectué sous atmosphère relativement riche en PbO pour minimiser leur volatilisation qui rend le matériau non stoechiométrique. L'atmosphère de PbO dans l'enceinte de frittage est établie en introduisant une pastille d'oxyde mixte (PbZrO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, PbO ou PZT) dont la masse dépend de la taille du brut. On préfère utiliser une poudre de PbZrO<sub>3</sub> car son activité du PbO est plus grande que celle du PbTiO<sub>3</sub> et du PZT

Les échantillons à fritter sont placés dans un creuset fermé par un couvercle en alumine. Une petite tranche de PbZrO<sub>3</sub> est introduite à l'intérieur de creuset qui contient la poudre en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. On isole la tranche de PbZrO<sub>3</sub> de la pastille à fritter pour éviter la diffusion des ions titane du PZT vers PbZrO<sub>3</sub>. La poudre en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui entoure les échantillons à frités sert également un rôle tampon thermique pendant le refroidissement naturel du four. Après l'étape de frittage, nous avons pris uniquement les échantillons dont les pertes ou les gains en poids ne dépassent pas les 2%.

## II.6. TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION

### II.6.1. Technique de Diffraction des Rayons X sur Poudres

La découverte des **rayons X** a été faite par **W. C. RONTGEN en 1895**. Ce moyen de caractérisation est souvent utilisé afin de connaître le degré de cristallinité d'un matériau et pouvoir montrer une orientation préférentielle des grains constituant la matière.

La diffraction des **rayons X** par des échantillons polycristallins est probablement la technique de caractérisation la plus utilisée dans le domaine de la science des matériaux. La connaissance des propriétés structurales et microstructurales des échantillons pulvérulents ou polycristallins s'avèrent, en effet, nécessaire dans de nombreuses applications. C'est ainsi que la diffraction par les poudres joue un rôle primordial dans l'étude des propriétés physiques, mécaniques et chimiques des matériaux.

La technique de caractérisation dans notre cas est la diffraction des **rayons X** sur poudre. Dans un premier temps, celle-ci nous permet de vérifier, dans le cas des poudres, l'état d'avancement de la réaction et la pureté de nos matériaux. L'objectif final étant la détermination structurale.

#### II.6.1.1. Principe de la Méthode

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et structure des produits cristallisés. En effet cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, argiles...) présentant des caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui désignés par leurs cordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres) des produits cristallisés. Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Les plans contiennent des atomes : certains plans contiennent plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du minéral. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal ou du minéral considéré.

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires. Cette réflexion est d'autant plus intense que le plan est dense c'est-à-dire riches en atomes.

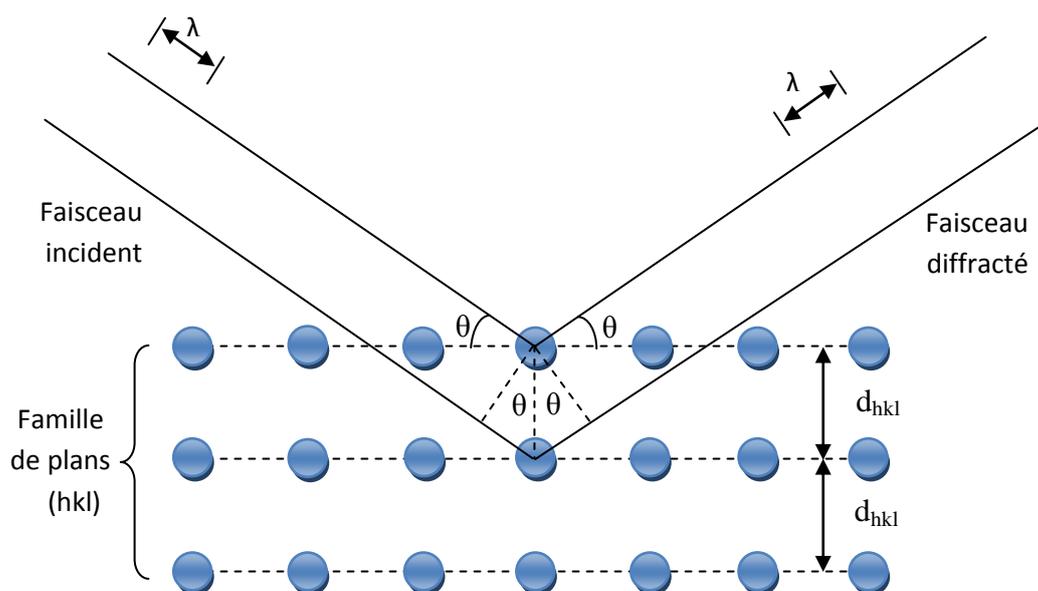
Un faisceau de rayon X incident de longueur d'onde  $\lambda$  ne sera réfléchi par une famille de plan (h, k, l) (**figure II.5**) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle  $\theta$  dit angle de **Bragg** tel que :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin(\theta) \quad (\text{II. 1})$$

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

$\theta$  : Angle de diffraction.

$d_{hkl}$  : Distance interréticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h,k,l...      n : Nombre entier .



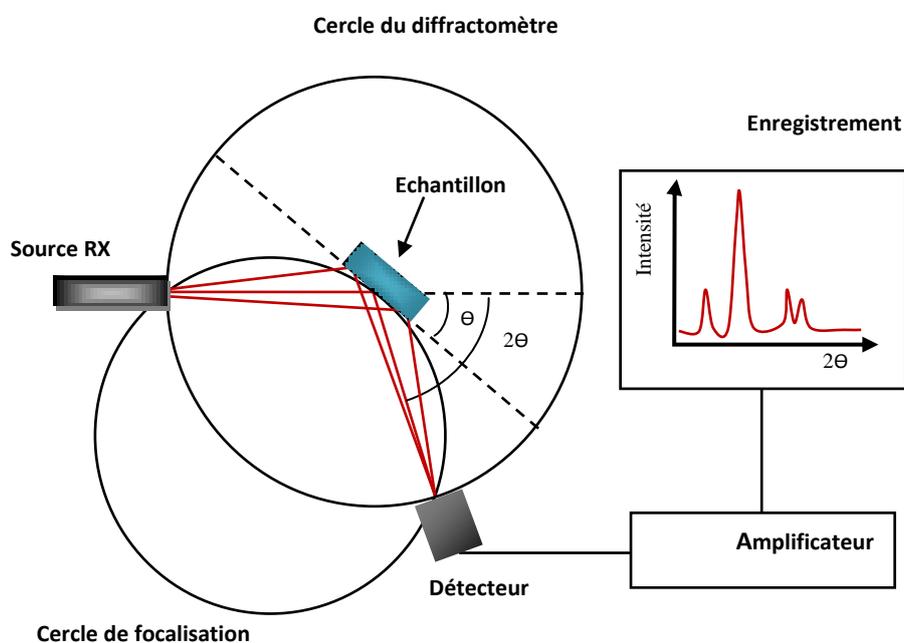
**Figure II.5 : Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires(hkl).**

La poudre se définit de façon plus précise en cristallographie comme un échantillon polycristalline qui par définition est formé d'un grand nombre de cristallites orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres. Chaque cristallite est une entité monocristalline.

La préparation de l'échantillon pour l'acquisition des données est une étape délicate pour l'obtention des meilleurs résultats possibles.

La **figure II.6**, offre une représentation schématisée d'un diffractomètre à poudre avec un montage en réflexion dit de Bragg-Brentano, appareil servant à mesurer les angles auxquels la diffraction se produit dans le cas des échantillons pulvérisés. Un échantillon en forme de plaque unie repose sur un point d'appui de façon à pouvoir tourner sur son axe qui est perpendiculaire au plan de la page.

Un faisceau de rayons X monochromatiques est projeté à partir de la source RX, puis l'intensité des faisceaux diffractés est mesurée à l'aide d'un détecteur. L'échantillon, la source de rayons X et le détecteur sont tous coplanaires.



**Figure II.6: principe du diffractomètre a poudre.**

La méthode de poudres fournit une liste de valeurs ( $d_{hkl}$ ,  $I_{hkl}$ ) caractéristique d'une espèce cristalline :

- La liste de  $d_{hkl}$  est spécifique du réseau ; les paramètres de maille et les angles entre les axes de la maille.

- La liste de  $I_{hkl}$  est spécifique de la structure ; nature et arrangement des atomes dans la maille.

Une banque de donnée nommée « Fiches JCPDS-ICDD : Joint Committee on Powder Diffraction Standards» est accessible et donne les intensités des rayons diffractés en fonction de  $2\theta$  de la plupart des composés organiques et inorganiques [21-22].

Le principe de la poudre a été pris pour ne pas privilégier une famille de plans hkl par rapport à une autre. En effet, l'intensité des rayons diffractés est proportionnelle aux nombres de plan qui diffractent. Dans un cristal, une orientation préférentielle est souvent observée, elle se traduit par une intensité plus importante d'un plan de diffraction par rapport à celle de la fiche JCPDS de la poudre (l'intensité étant normalisée)

Les diffractogrammes de poudre ont été enregistrés, à température ambiante, sur un diffractomètre à poudre automatique *Bruker D8* équipé d'un système goniométrique ( $\theta / 2\theta$ ) et muni d'un monochromateur arrière permettant d'éliminer la raie  $K_{\beta}$  de l'anticathode de cuivre. La radiation utilisée correspond à la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). La tension est fixée à 40 kV et le courant à 40 mA. L'acquisition des données a été effectuée selon la technique de Bragg Brentano.

Les échantillons ont été tassés sur le porte échantillon. Les logiciels Eva Data Collector et Crystal impact search sont utilisés respectivement pour l'enregistrement et l'analyse des diagrammes de diffraction. Les phases sont ensuite identifiées par interrogation de la base de données ICDD PDF-2 du programme Match .

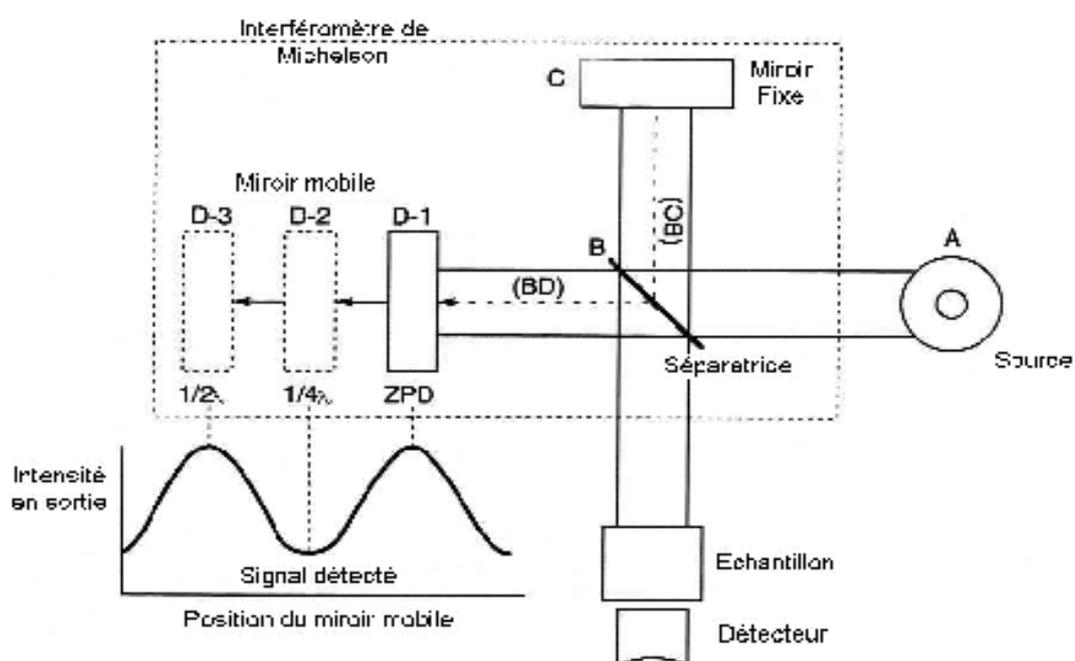
## II.6.2. Analyse par spectrométrie infrarouge (IR)

La spectroscopie Infrarouge a transformée de Fourier ( ou FTIR : fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé **Figure II.7**.

Dans les solides inorganiques, l'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge permet d'identifier certains groupements, dans notre cas (oxydes) les bondes B-O et O-B-O de la structure  $ABO_3$  [21], apporte des informations structurales a partir de leurs propriétés vibrationnelle.

En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques, la comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient.

L'analyse de poudre nécessite la formation de pastilles contenant la poudre à analyser et une grande quantité de KBr. Le mélange ( 0.001g de l'échantillon et 0.2g de KBr) est ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille translucide. Enfin, les pastilles sont analysées à l'aide d'un spectromètre à Transformée de Fourier de type **FTR-8400S SHIMADZU** entre  $4000\text{cm}^{-1}$  et  $400\text{cm}^{-1}$ .



**Figure II.7 : Schéma de principe du spectrophotomètre FTIR.**

### II.6.3. Analyse thermique

C'est l'œuvre de Le chatelier en 1887, avec ces recherches sur les argiles, qui attire l'attention générale sur l'intérêt de l'analyse thermique.

L'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie permettent l'étude du comportement thermodynamique des matériaux, par la mesure d'une propriété d'un échantillon lorsque sa température croît linéairement.

#### II.6.3. 1. Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle (ATD) repose sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques qu'elle subit. On enregistre, au cours d'un cycle thermique à vitesse contrôlée, la différence de température entre l'échantillon et un matériau de référence thermiquement inerte, du moins dans le domaine de température balayé. Tout changement de phases, cristallisation ou réaction chimique qui consomme ou libère de la chaleur au sein de l'échantillon fait apparaître une différence entre la température de celui-ci et celle de la référence. Cette différence atteint son maximum lorsque la vitesse de consommation ou de libération de la chaleur par l'échantillon cesse d'être supérieure à la vitesse d'échange de chaleur entre cet échantillon et son environnement. La différence diminue ensuite plus ou moins lentement, jusqu'à ce que l'équilibre des températures soit de nouveau atteintes [22].

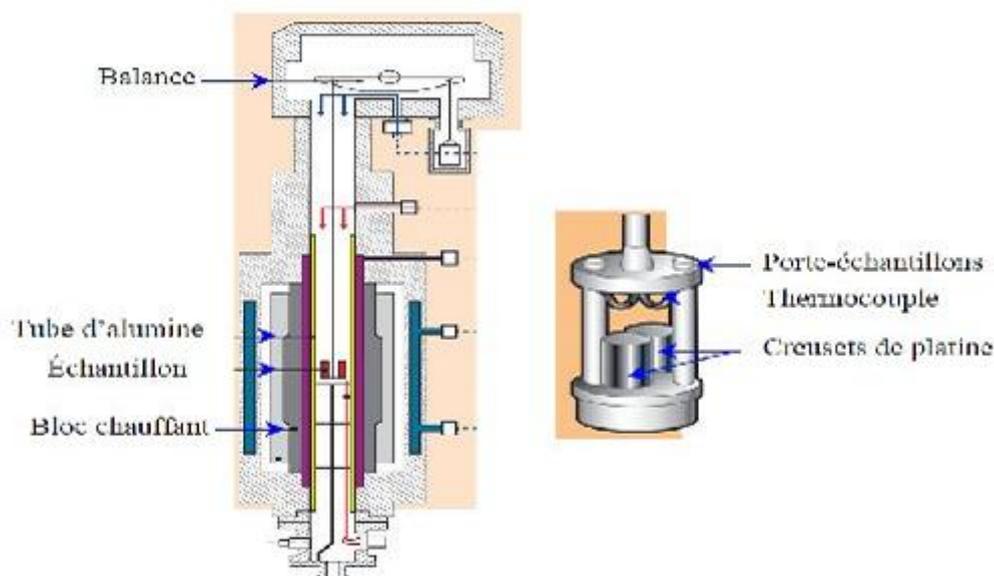
L'ATD est donc une technique adaptée pour la caractérisation des phénomènes endothermique ou exothermiques, à cinétique rapide, propres aux minéraux et autres constituants des matériaux argileux, sachant que seuls sont caractérisables les phénomènes brutaux (non diffusifs). Les résultats des analyses ATD ne dépendent que de la seule nature minéralogique des constituants. Ils sont aussi influencés par l'atmosphère de chauffage, la conductivité thermique de l'échantillon et celle de la référence, la nature du thermocouple, la vitesse de chauffe, la taille des particules et bien d'autres facteurs [22—23].

### **II.6.3.2. L'analyse Thermogravimétrique (ATG)**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) quant à elle consiste à enregistrer les variations de masse au cours d'un cycle thermique, liées à des réactions chimiques ou à des départs de constituants volatils adsorbés ou combinés dans un matériau. Les températures où interviennent ces pertes de masses constituent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD pour l'identification des phénomènes physico-chimiques impliqués, les deux caractérisations sont souvent effectuées simultanément dans le même appareil.

La décomposition thermique de nos poudres de précurseurs qui conduit à la formation de la phase PZT a été effectuée donc simultanément entre 15°C et 1100 °C sous balayage d'air par analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à une analyse calorimétrique différentielle (ATD) avec une vitesse de montée en température de 10 et 5°C.

Les mesures d'analyses thermiques différentielles et gravimétriques ont été faites à l'aide d'un dispositif ATD-ATG couplé Linseis 2400 (**figure II-8**) qui peut atteindre 1200°C.



**Figure II.8 :** Dispositif ATD-ATG couplé[24]

#### II.6.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage **Figure.II.9** est une technique complémentaire d'analyse et de caractérisation des échantillons en chimie du solide. Lors du balayage de l'échantillon par le faisceau d'électrons, plusieurs interactions se produisent : absorption et perte d'énergie des électrons, diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires, d'électrons Auger et de photons, etc.....Chacun de ces effets peut être exploité pour l'imagerie, en utilisant une technique de détection adéquate qui peut transformer en signal électrique le résultat de l'interaction électrons – matière. Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise principalement l'analyse des électrons secondaires qui est d'habitude couplée à celle des électrons rétrodiffusés pour obtenir des «images» de l'échantillon. En mode électrons secondaires, les informations obtenues concernent la topographie de l'échantillon tandis que en mode électrons rétrodiffusés on obtient des informations sur la variation de la composition. Très souvent le MEB est couplé à un dispositif d'analyse EDX (X-ray Energy Dispersion) qui utilise les rayons X émis par

l'échantillon et qui sont caractéristiques de chaque élément présent. Dans le cadre de notre travail, les observations ont été effectuées sur la plate-forme technique de l'ICMMO, par l'intermédiaire de Monsieur Christian Haut. Nous avons utilisé un microscope de type LEO 260 couplé avec la microanalyse EDX. Les électrons sont accélérés à l'aide d'une tension de 15 kV. Le détecteur de rayons X (Si-Li NORAN), est muni de fenêtres organiques minces qui permettent l'analyse des éléments de numéro atomique pouvant descendre jusqu'à  $Z=4$ .

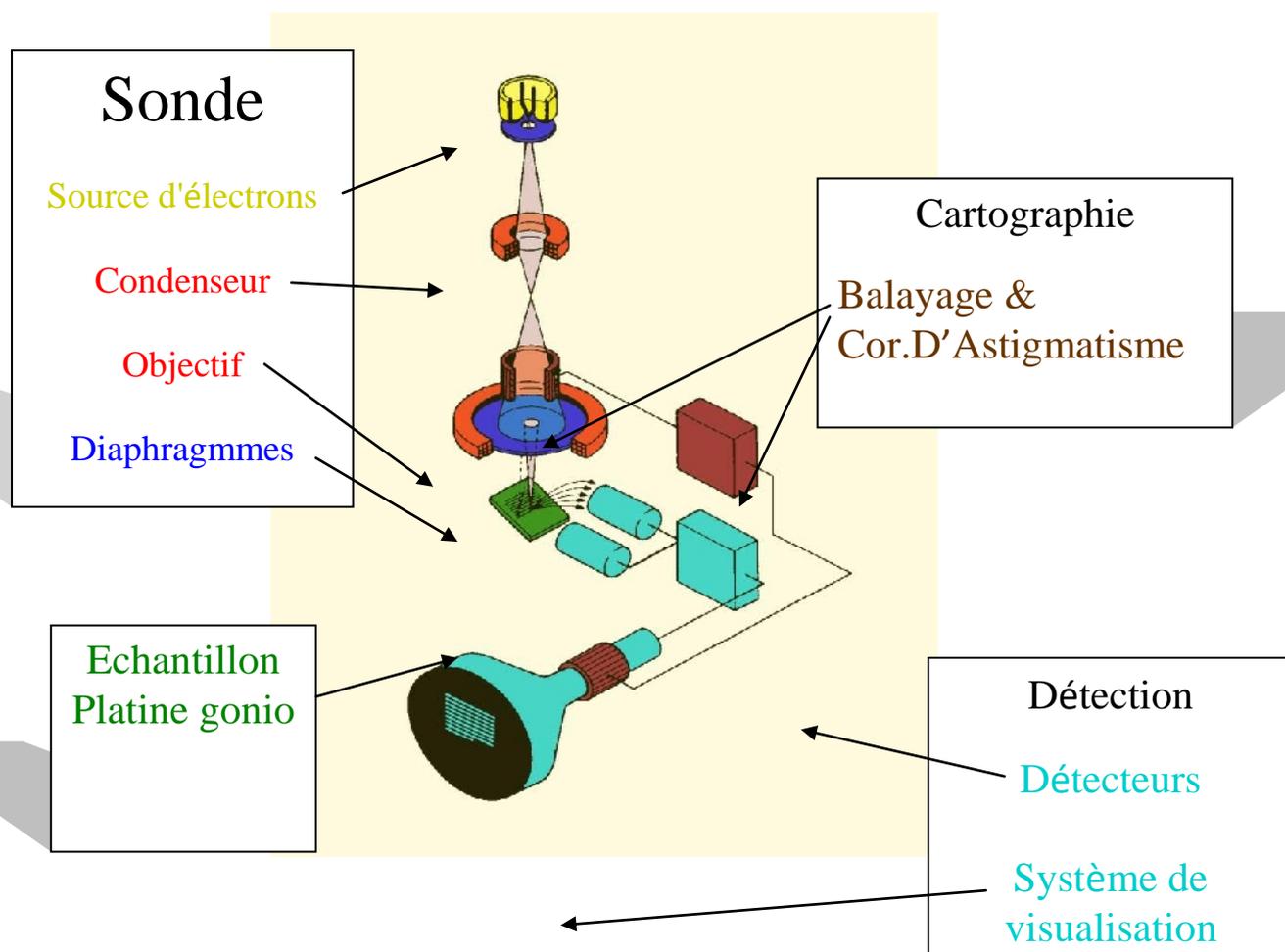


Figure.II.9 : Schema de la microscopie électronique a balayage MEB.

### II.6.5. Caractérisations diélectriques

Avant de commencer les mesures, il faut tout d'abord réaliser une étape importante qui est l'argentage. En fait, afin d'assurer un meilleur contact avec les électrodes (appareil de mesure), les pastilles sont métallisées par une couche mince de pâte d'argent sur les deux faces. Cette pâte est préparée selon la composition des constituants suivants [25] : Ag<sub>2</sub>O (96.3%), Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1.5%), Colophane (2.2%), en ajoutant l'eau bidistillée. Après séchage, les pastilles métallisées vont subir une calcination à 750°C pendant trente minutes pour assurer la fusion et l'accrochage de la pâte. Le contrôle de vitesse est nécessaire afin d'éviter le bullage, la carbonisation des composants organiques de la pâte d'argent et avoir des pastilles non poreuses.

#### II.6.5.1 Les mesures diélectriques

La mesure des facteurs diélectriques tels que la constante diélectrique  $\epsilon_r$ , le facteur de dissipation  $\tan\delta$ , et la résistivité  $\rho$ , pour une fréquence de mesure de 1 kHz, est basée sur l'étude de la variation de la capacité et de la résistivité du condensateur chargé par le diélectrique à étudier.

##### a. Mesure du constant diélectrique ( $\epsilon_r$ )

Cette mesure peut être effectuée par deux méthodes :

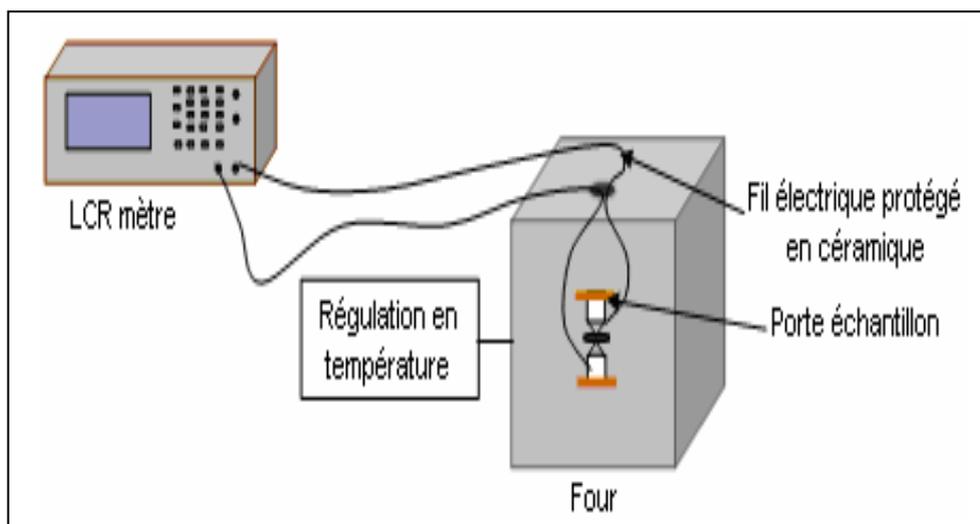
- Mesure indirecte (pont de Schering).
- Mesure directe (LCR mètre).

##### a.1- Mesure directe : LCR mètre

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

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

Le schéma synoptique du montage expérimental est illustré sur la **figure II. 10**.



**Figure II.10 :** Schéma du dispositif de mesure de la permittivité diélectrique en fonction de la température.

Le principe de mesure est de suivre l'évolution des caractéristiques diélectriques des pastilles frittées à différentes températures de frittage en fonction de la température en balayant la gamme de 25 à 400 °C avec une vitesse de chauffage 5 °C/min.

Pour calculer la constante diélectrique, nous avons mesuré la capacité de l'échantillon (pastille) en fonction de la température. Les valeurs de cette dernière sont prélevées directement de l'appareillage utilisé (LCR mètre) à une fréquence de 1kHz et sous faible niveau d'excitation (1V). La valeur du constant diélectrique relatif est donnée par la formule suivante :

$$\epsilon_r = \frac{C_x}{C_v}$$

Où :

$C_x$  : Capacité de l'échantillon (F).

$C_v$  : Capacité de vide (F).

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

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

S : Surface de la pastille ( $m^2$ ).

e : Epaisseur de la pastille (m).

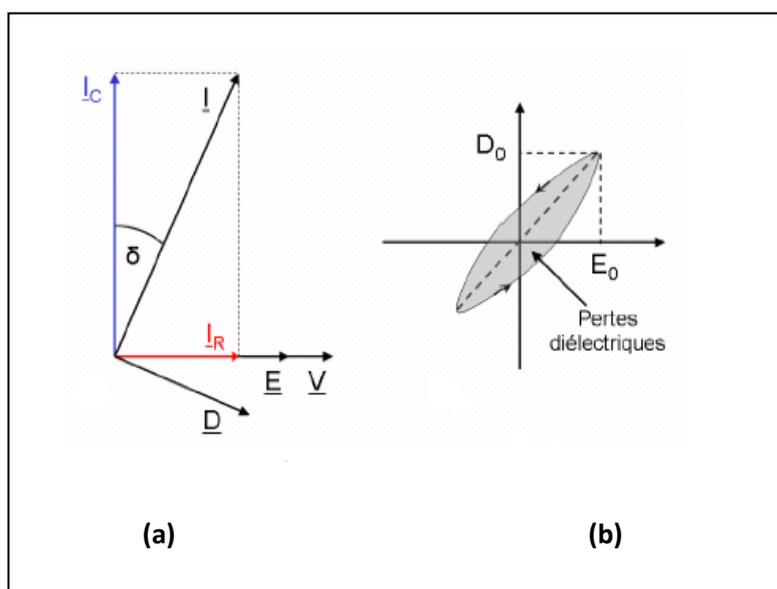
Cette dernière relation peut être simplifiée comme suit :

$$C_v = 0,695 \cdot \frac{\phi^2}{e} \text{ pF}$$

$\phi$  : Diamètre de l'échantillon en (cm).

### b. Mesure du facteur de dissipation ( $\text{tg}\delta$ )

Un condensateur plan avec un diélectrique imparfait et alimenté par une tension sinusoïdale, dissipe une puissance active qui correspond à une composante du courant absorbé en phase avec la tension (**figure II.11.a**). Au sein du matériau électroactif, cet angle de perte  $\text{tg}\delta$  correspond à un retard de l'induction électrique D sur le champ électrique E [26-27], donc, un cycle d'hystérésis dans le plan champ/déplacement. L'énergie dissipée correspond alors à l'aire balayée par le point de fonctionnement (E, D) (**figure II.11.b**).



**Figure II.11 : Angle de perte diélectrique.**

Un condensateur réel comporte par construction une résistance série  $R_s$  (électrodes et fils de connexion) et une résistance parallèle  $R_p$  (isolement du

diélectrique et résistivité de matériau) [28]. Le courant qui traverse le condensateur et la résultante d'un courant en phase (pertes diélectriques) et d'un courant dû à la capacité ( $C_p$ ) pure.

L'angle de perte est calculé par la relation suivante [29] :

$$\text{Tg}\delta = 1/ R_s C_p \omega$$

$C_p$  : Capacité du matériau (F).

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

$\omega$  : Pulsation =  $2\pi f$  (f : fréquence de mesure).

Les pertes diélectriques des différents échantillons choisis pour cette étude sont mesurées en utilisant le montage représenté dans la **figure II. 10**. En fait, en mesurant la résistance  $R_s$  et la capacité ( $C_p$ ) de l'échantillon à l'aide d'un RCL mètre digital à 1,10, 20,30,40, 50, 60 et 100 KHz. L'angle de perte  $\text{tg}\delta$  varie en fonction de la fréquence, de la température et du champ électrique [30].

### c. Mesure de la résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité électrique

Nous avons mesuré la résistivité de tous les échantillons frittés à différentes températures de frittage (1100, 1150 et 1180 °C) à partir de la mesure de leur résistance à l'aide du même appareillage (LCR mètre et four) décrit précédemment. La résistivité  $\rho$ , intrinsèque au matériau, est liée à la résistance  $R$  du matériau par la relation suivante [31] :

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

Où :

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

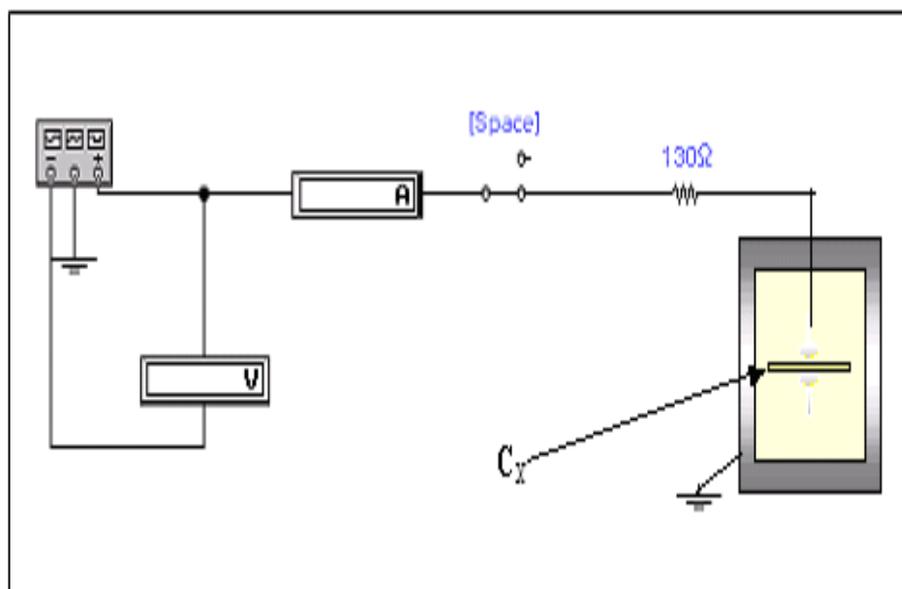
$\Phi$  : Diamètre de l'échantillon (cm).

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

### d. Mesure de la rigidité électrique (tension de claquage)

La rigidité électrique est le rapport de la tension de claquage sur l'épaisseur de l'échantillon. La tension de claquage est la tension maximale qui entraîne la dégradation du matériau, les forces électrostatiques deviennent, en effet, si élevées qu'elles peuvent provoquer la rupture des liaisons. La **figure II.12** montre un simple montage pour mesurer la tension de claquage. En fait, pour cette mesure, on place

notre échantillon dans un bain d'huile de silicone, puis on applique une tension à l'aide d'un générateur. La valeur de la tension, qui est indiquée sur le voltmètre, augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale puis elle chute brutalement. Cette chute est accompagnée par le claquage de l'échantillon

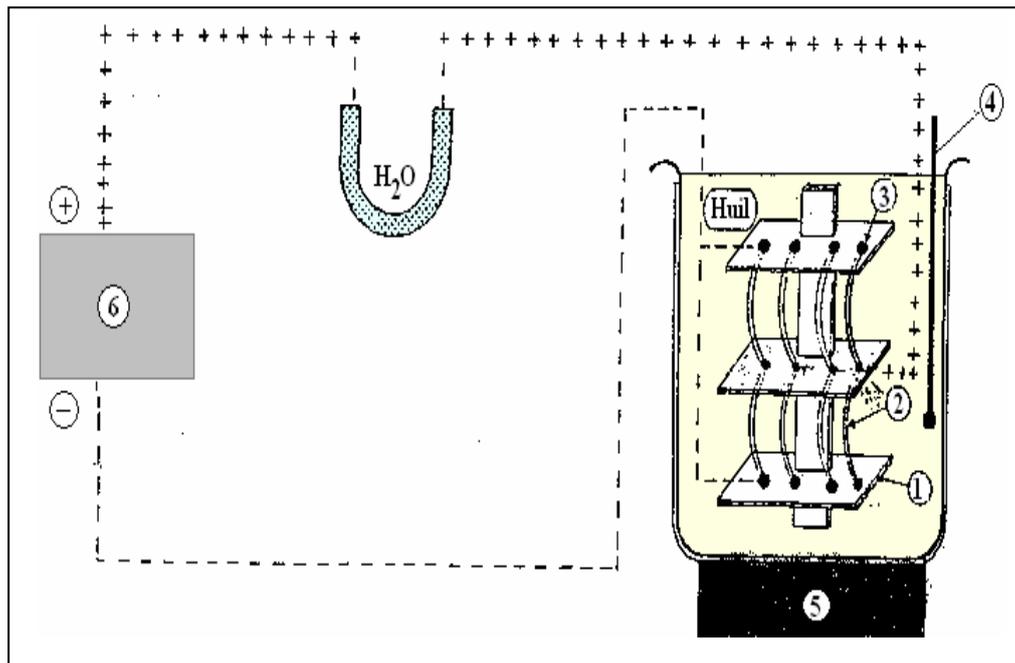


**Figure II.12 :** Montage représentant la méthode de mesure de la tension de claquage d'un isolant.

## II.6.6. Caractérisations piézoélectriques

### II.6.6.1 la polarisation

Avant de faire les mesures piézoélectriques, nous avons réalisé tout d'abord la polarisation. Celle-ci est un procédé qui sert à aligner les polarisations élémentaires des microcristaux ferroélectriques et par conséquent, permet d'introduire l'anisotropie nécessaire à l'existence de la piézoélectricité. La polarisation de nos échantillons a été effectuée dans un bain d'huile de silicone porté à 110 °C. Le champ électrique externe appliqué sur les pastilles est de l'ordre 6 kHz pendant 45 minutes, on doit tenir compte du fait que le champ appliqué doit être suffisant pour aligner tous les moments dipolaires. **La figure II.13** illustre le schéma de principe de ce procédé [32].

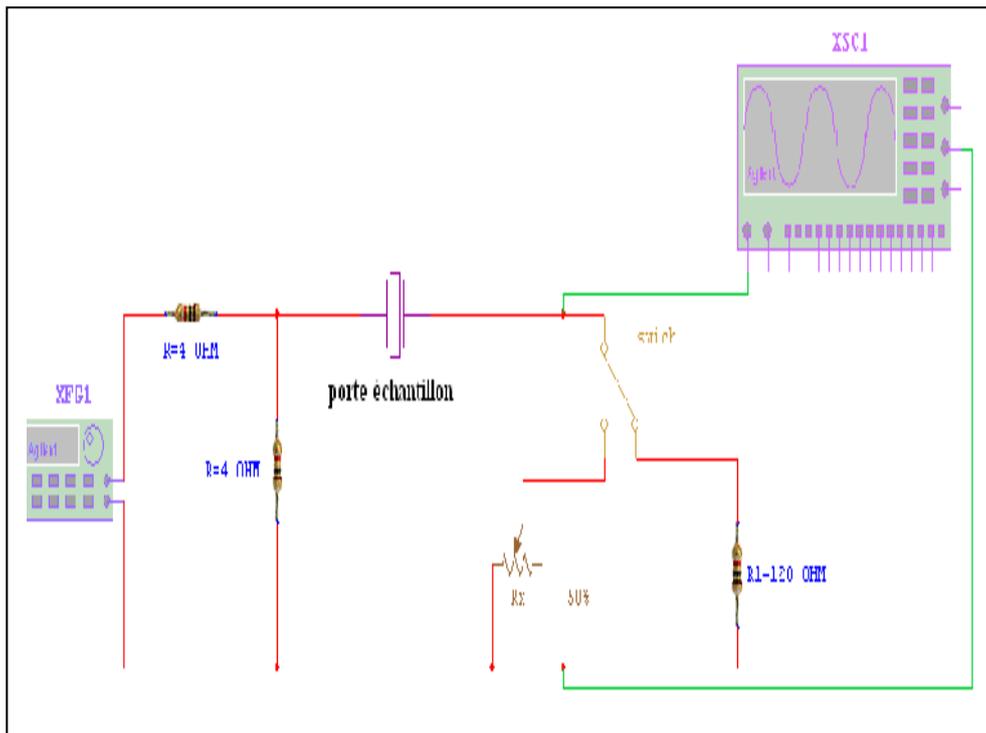


- 1- Céramique isolante 2- Plaque en cuivre 3- L'échantillon  
4- Thermomètre 5- Plaque chauffante 6- Transformateur

**Figure II. 13 :** Schéma représentant le processus de polarisation

### II.6.6.2. Mesure des facteurs piézoélectriques par la méthode de résonance - antirésonance

Après 24 heures de l'opération de la polarisation, les différents facteurs piézoélectriques telles que le facteur électromécanique de couplage planaire  $K_p$ , la constante piézoélectrique de charge transversale  $d_{31}$ , le module de Young  $E$  et la constante de tension  $g_{31}$  sont déterminées par la méthode standard de résonance et d'antirésonance. Le schéma du principe de la méthode de mesure est donné par la **figure II. 14**



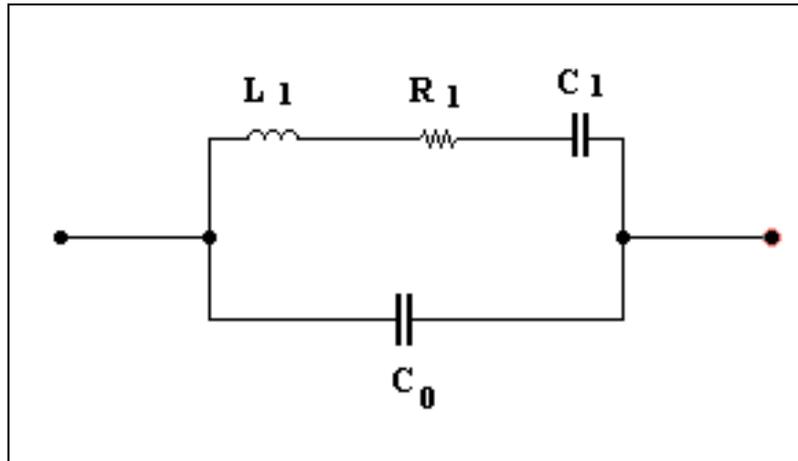
**Figure II.14** : Schéma représentant le principe de la méthode résonance – antirésonance.

Appareillage utilisé :

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

Les fréquences de résonance et d'antirésonance ont été obtenues en visualisant le maximum et le minimum d'amplitude du signal de sortie.

A la résonance, un élément piézoélectrique peut être modélé par le circuit équivalent (**figure II.15**) [33-34]



**Figure II. 15:** Schéma équivalent d'un matériau piézoélectrique.

- Fréquence de résonance  $f_r$  : c'est la fréquence du signal d'entrée qui correspond à une amplitude maximale du signal de sortie.
- Fréquence d'antirésonance  $f_a$  : c'est la fréquence du signal d'entrée qui correspond à une amplitude minimale du signal de sortie.

Les valeurs de la fréquence de résonance et d'antirésonance sont prélevées directement de l'appareillage (GBF), par contre, la résistance de résonance ( $R_r$ ) est mesurée par la substitution de l'échantillon (pastille) par une résistance ajustable qui va être étalonnée pour donner la même allure du signal de sortie à la résonance. Les différents facteurs piézoélectriques sont déterminés d'après les formules suivantes [35-36]

- Le facteur de couplage planaire  $k_p$  est donné par :

$$k_p^2 = \frac{\eta^2 - (1 - \alpha^E)^2}{2(1 + \alpha^E)} * \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2} = \frac{2,51}{2} * \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2}$$

- Le module d'Young  $E$  est calculé à partir de l'équation suivante :

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

- La constante de la charge piézoélectrique transversale  $d_{31}$  est donnée par :

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

- Le coefficient de tension piézoélectrique est donné par :

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

Avec:

$\rho$  : La densité (kg /m<sup>3</sup>)

$\emptyset$  : le diamètre (m)

$\alpha^E$  : le coefficient de poisson

$\eta$  : La racine de l'équation de Bessel ( $\eta = 2.05$ ,  $\alpha^E = 0.31$ )

$\epsilon_0$  : la permittivité de vide =  $8.85 * 10^{-12}$  (Fard / m)

$\epsilon_r$  : la constante diélectrique relative

$f_r$  : fréquence de résonance

$f_a$  : fréquence d'antirésonance

Le facteur de qualité mécanique  $Q_m$  mesure les pertes mécaniques dans les céramiques [36, 41], il est calculé par la relation suivante

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

$C_1$  : Capacité (Farad)

$R_1$  : résistance de résonance (Ohm)

## II.6.7.Granulometrie Laser

La granulométrie laser est une technique créée dans les années 1970. La granulométrie a utilisé la diffraction laser pour mesurer la taille des particules. Cette technique consiste à mesurer l'intensité de la lumière diffusée lors du passage d'un faisceau laser à travers un échantillon de particules dispersées. Cette donnée est ensuite analysée pour calculer la taille des particules qui ont créé l'image de diffraction.

Un système typique est constitué de trois éléments principaux :

- ❖ **un banc optique** :Un échantillon dispersé passe à travers la zone de mesure du banc optique, où le faisceau laser éclaire les particules. Ensuite, une série de détecteurs mesure de façon précise l'intensité de la lumière diffusée par les particules de l'échantillon sur une large gamme angulaire.
- ❖ **Préparateurs d'échantillons (accessoires)** : La dispersion de l'échantillon est contrôlée par une série d'unités de dispersion sèche et en voie liquide. Celles-ci permettent de garantir que les particules soient envoyées dans la zone de mesure du banc optique à une concentration correcte et dans un état de dispersion stable et approprié.
- ❖ **Logiciel de l'instrument** :Le logiciel du Mastersizer 2000 contrôle le système durant la mesure et analyse les données de diffusion pour calculer la distribution granulométrique.

L'appareil utilisé est : model **Mastersizer 2000hydro2000MU** ( **figure II.16** )



**Figure II.16. Granulomètre laser**

**Références bibliographiques**

- [1]. **CHANDRATREYA, S.S., FULRATH, R.M., PASK, J.A.**, Reaction mechanism in the formation of PZT solid solutions, *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 64 n°7, p 422-425. (1981),
- [2]. **L.B. Kong, J. Ma.** PZT ceramics formed directly from oxides via reactive sintering. *Materials Letters* 51. P95–100 (2001).
- [3]. **Kazuyuki Kakegawa** , Tamami Kato, Yoshinori Sasaki. Homogenization of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> by use of molten phase. *Journal of the European Ceramic Society* 1599-1602 (2000).
- [4] **J. M. HAUSSOUNNE**, *Technique de l'ingénieur*, E1820-2 (1996).
- [5] **A. P. SINGH, S. K. MISHRA, D. PANDEY, CH. D. PRASAD and R. LAL**, Low – temperature synthesis of chemically homogeneous Lead Zirconate Titanate (PZT) powders by a semi-wet method, *J. Mater. Science*, Vol 28, No 18, p 5050 -5055, (1993).
- [6] **P. A. COX**, *the electronic structure and chemistry of solids*, Oxford University Press, p.185 (1987).
- [7] **B. JAFFE, W. R. COOK, H. JAFFE**, *Piezoelectric Ceramics*. Academic press, London and New York, (1971).
- [8] **P. CURIE, J. CURIE**, Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémidres à face inclinés, Tome 91, *C. R. Acad. Sci. Paris*, p 294, (1880).
- [9] **R.B. HESLOP** , *Inorganic chemistry , a Guide to Advanced Study senior lecturer in chemistry , elsevier scientific publishing company , amsterdam , p 406, (1976).*
- [10] **M. Tokurakawa**, « Diode-pumped 188 fs mode-locked Yb<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic laser », *Applied Physics Letters*, vol. 90, n° 7, p. 071101 (2007),.
- [11] **J. Kong**, « 9.2 - W diode-pumped Yb:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic laser », *Applied Physics Letters*, vol. 86, n° 16, p. 161116 ,(2005).
- [12] **John Wiley**, *Oxydes: Solid state chimie Encyclopédie de la chimie inorganique* Ed R. Bruce King, (1994),

- [13] **David R**, Handbook of Chemistry and Physics (87 e éd.), Boca Raton, FL: CRC Press, p 471; 552. (1998),
- [14] **Brady, George Stuart; Clauser, Henry R.; Vaccari, John A. Manuel** Matériaux (15<sup>e</sup> éd.), New York: McGraw-Hill Professional, p. 779, (2002), ,récupéré le 2009-03-18
- [15] **F. KAHOUL** , « Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP) »,Thèse de Doctorat en sciences , (2013).
- [16] **Y. XU**, Ferroelectric materials and their applications, North – Holland, Amsterdam, p 392, (1991).
- [17] **G. ARLT**, The influence of microstructure on the properties of ferroelectric ceramics, Ferroelectrics, Vol 104, p217-227 (1990).
- [18] **A. E. GLAZOUNOV, H. KUNGL, J. T. RESZAT, M. J. HOFFMANN, A. KOLLECK, G. A. SCHNEIDER and T. WROBLEWSKI**, Contribution from ferroelastic domain switching detected using X-ray diffraction to R-Curves in Lead Zirconate Titanate ceramics, J. Am. Ceram. Soc, Vol 84, No 12, p 2921 – 2929, (2001).
- [19] **T. OGAWA**, Domain structure of ferroelectric ceramics, Cerami. Interna. Vol 26, No 4, p 383 – 390, (2000).
- [20] **H-S. LEE**, Etude et réalisation de sources acoustiques de puissance de composite piézoélectrique 1.3 pour applications thérapeutiques, thèse de doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, (2003).
- [21] **R. OUAHES**. Elements de Radiocristallographie. (1984).
- [22] **R.ZACHARIAZ, J.ILCZUC , D.BOCHENEK**. base Piezoceramics trasducers solide state phenomens. Vol89. P89. (2003).
- [23] **GINAPECCHI. CLAUDIA CAMPOS. OCTAVIO PENA, LUIS E. CADUS**, Structural, magnetic and catalytic properties of perovskite- type mixed oxides LaMn<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (y= 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0). J of Mol. Ctaly. A., Chem. 282, p158-166. (2008).
- [24] **R. BOUAZIZ, A. P. ROLLET**, L'analyse thermique : l'examen des processus chimiques.Paris: Gauthier-Villars, tome 2, p. 227. (1972).

- [25] **W. SMYKATZ-KLOSS**, Differential thermal analysis. New York : Springer-Verlag, P185. (1974).
- [26] **T. RICHTER, C. SCHUH, E. SUVACI and R. MOOS**, Single crystal growth in PMNPT and PMN-PZT, *J. Mater. Sci*, Vol 44, p1757 – 1763, (2009).
- [27] **R. GUO, C-A. WANG and A. K. YANG**, Effects of pore size and orientation on dielectric and piezoelectric properties, of 1–3 type porous PZT ceramics, *J. Europ. Ceram. Soc*, Vol 31, p 605–609, (2011).
- [28] **G. ALIPRANDI**, Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Edition Septima, Paris, (1979).
- [29] **J. M. HAUSSONNE**, Céramique pour l'électronique et l'électrotechnique, presses polytechniques et universitaires Romandes, (2002)
- [30] **R. BOUAZIZ**, Synthèse, caractérisation et étude des propriétés piézoélectriques dans le système :  $x\text{PbZrO}_3 - y\text{PbTiO}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ , Mémoire magister, université Frères Mentouri- Constantine, (2002).
- [31] **K. P. PRAMODA, A. HUANG and S. R. SHANNIGRAHI**, On some properties of PZT–NZF composite films manufactured by hybrid synthesis route, *Ceram. Interna*, Vol 37, p 431 – 435, (2011).
- [32] **F. KULCSAR**, Electromechanical properties of Lead Titanate Zirconate ceramics with Lead partially replaced by Calcium or Strontium, *J. Am. Ceram. Soc*, Vol 42, No 1, p 49 –51, (1959).
- [33] **W. P. MASON and H. JAFFE**, Methodes for measuring piezoelectric, elastic, and dielectric constants of crystals and ceramics. *Proceedings of the IRE*, Vol 42, p 921 -930, (1954)
- [34] **S. TAKAHASHI, S. HIROSE and K. UCHINO**, Stability of PTZ piezoelectric ceramics under vibration level change, *J. Am. Ceram. Soc*, Vol 77, No 9, p 2429-2432,(1994).
- [35] **K. H. HARDTL**, Physics of ferroelectric ceramics used in electronic devices, *Ferroelectrics*, Vol 12, p 9 – 19, (1976).
- [36] **W. P. MASON and H. JAFFE**, Methods for measuring piezoelectric, Elastic, and dielectric coefficients of crystals and ceramics, *Proceedings of the IRE*, Vol 42, No 6, p .921 - 930, (1954)

***CHAPITRE III***

***Etude Structurale Et Morphologique***

***De La Solution Solide***

### III.1. INTRODUCTION

Les céramiques de la solution solide Zircono-Titanate de plomb (PZT) sont bien connues comme des céramiques piézoélectriques de structure pérovskite [1, 2]. La nature ferroélectrique et piézoélectrique de la céramique PZT a rendu aujourd'hui la technologie de fabrication de ces matériaux de plus en plus intéressante. Ceci est justifié par l'intense activité piézoélectrique des céramiques de type PZT pour des compositions proches de la frontière morphotropique de phase (FMP) [3] séparant deux phases ferroélectriques: la phase tétraédrique et la phase rhomboédrique. La plupart des études ont montré que la frontière morphotropique de phase apparaît à un rapport spécifique de Zr et Ti dans la solution solide PZT, alors qu'un autre groupe de chercheurs a démontré qu'il peut y avoir une région de coexistence de phase tétragonale et rhomboédrique sur une large rangée de composition autour de la frontière morphotropique de phase [4-5].

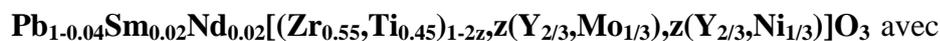
Plusieurs auteurs ont montré que la coexistence des deux phases autour de la FMP est due à la variation de la composition locale de Zr/Ti. Lors de la transition de phase (tétragonale -rhomboédrique) en fonction de la composition, les distorsions tétragonale et rhomboédrique caractérisées par  $c_T/a_T$  diminuent d'une façon continue si l'on approche de la FMP d'un côté ou de l'autre. P. Ari-Gur et L. Benguigui [6] ont constaté que les céramiques du type  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  montrent pour  $X = 0.55$  (à la température ambiante) une transition morphotropique de la phase tétragonale ferroélectrique à la phase rhomboédrique ferroélectrique. Ils ont montré aussi que dans cette composition les modules piézoélectriques, la constante diélectrique et la polarisation permanente des matériaux polycristallins ont leurs valeurs maximums.

A. P. Singh et al [7] ont reporté que les compositions en  $PbZrO_3$  correspondant à la transition de phase sont comprises entre 0.52 et 0.53. Au-dessus de 0.53 la PZT possède la structure rhomboédrique, en dessous de 0.52, elle possède la structure tétragonale. Diverses méthodes sont employées pour localiser les compositions correspondant à la frontière morphotropique de phase des céramiques de type PZT et ses dérivées (addition des dopants), parmi lesquelles :

- L'analyse par diffraction des Rayons X [5].
- L'analyse théorique thermodynamique [8, 9].
- Les mesures des propriétés diélectriques et piézoélectriques [10, 11].

### III.2. SYNTHÈSE

La synthèse de nos échantillons en céramique a été faite par la méthode céramique (la voie solide), définie de façon détaillée, dans le chapitre II. La formule chimique de nos échantillons que nous avons choisie pour cette étude est :



$$z = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1 \text{ pour la section « A » et}$$



$$x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1 \text{ pour la section « B »}$$

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

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

#### Section « A »



N° d'échantillon	Matrice	t
A1	$\text{Pb}_{1-0.04}\text{Sm}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.55}, \text{Ti}_{0.45})_{1-0.02}, 0.01(\text{Y}_{2/3}, \text{Mo}_{1/3}), 0.01(\text{Y}_{2/3}, \text{Ni}_{1/3})]\text{O}_3$	0.861
A2	$\text{Pb}_{1-0.04}\text{Sm}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.55}, \text{Ti}_{0.45})_{1-0.06}, 0.03(\text{Y}_{2/3}, \text{Mo}_{1/3}), 0.03(\text{Y}_{2/3}, \text{Ni}_{1/3})]\text{O}_3$	0.859
A3	$\text{Pb}_{1-0.04}\text{Sm}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.55}, \text{Ti}_{0.45})_{1-0.1}, 0.05(\text{Y}_{2/3}, \text{Mo}_{1/3}), 0.05(\text{Y}_{2/3}, \text{Ni}_{1/3})]\text{O}_3$	0.858
A4	$\text{Pb}_{1-0.04}\text{Sm}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.55}, \text{Ti}_{0.45})_{1-0.14}, 0.07(\text{Y}_{2/3}, \text{Mo}_{1/3}), 0.07(\text{Y}_{2/3}, \text{Ni}_{1/3})]\text{O}_3$	0.857
A5	$\text{Pb}_{1-0.04}\text{Sm}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.55}, \text{Ti}_{0.45})_{1-0.2}, 0.1(\text{Y}_{2/3}, \text{Mo}_{1/3}), 0.1(\text{Y}_{2/3}, \text{Ni}_{1/3})]\text{O}_3$	0.855

#### Section « B »



$$x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1$$

N° d'échantillon	Matrice	t
B1	$\text{Pb}_{1-0.02}\text{Sm}_{0.01}\text{Nd}_{0.01}[(\text{Zr}_{0.55}, \text{Ti}_{0.45})_{1-0.02}, 0.01(\text{Y}_{2/3}, \text{Mo}_{1/3}), 0.01(\text{Y}_{2/3}, \text{Ni}_{1/3})]\text{O}_3$	0.862
B2	$\text{Pb}_{1-0.04}\text{Sm}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.55}, \text{Ti}_{0.45})_{1-0.02}, 0.01(\text{Y}_{2/3}, \text{Mo}_{1/3}), 0.01(\text{Y}_{2/3}, \text{Ni}_{1/3})]\text{O}_3$	0.861
B3	$\text{Pb}_{1-0.06}\text{Sm}_{0.03}\text{Nd}_{0.03}[(\text{Zr}_{0.55}, \text{Ti}_{0.45})_{1-0.02}, 0.01(\text{Y}_{2/3}, \text{Mo}_{1/3}), 0.01(\text{Y}_{2/3}, \text{Ni}_{1/3})]\text{O}_3$	0.861
B4	$\text{Pb}_{1-0.1}\text{Sm}_{0.05}\text{Nd}_{0.05}[(\text{Zr}_{0.55}, \text{Ti}_{0.45})_{1-0.02}, 0.01(\text{Y}_{2/3}, \text{Mo}_{1/3}), 0.01(\text{Y}_{2/3}, \text{Ni}_{1/3})]\text{O}_3$	0.856
B5	$\text{Pb}_{1-0.2}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}[(\text{Zr}_{0.55}, \text{Ti}_{0.45})_{1-0.02}, 0.01(\text{Y}_{2/3}, \text{Mo}_{1/3}), 0.01(\text{Y}_{2/3}, \text{Ni}_{1/3})]\text{O}_3$	0.849

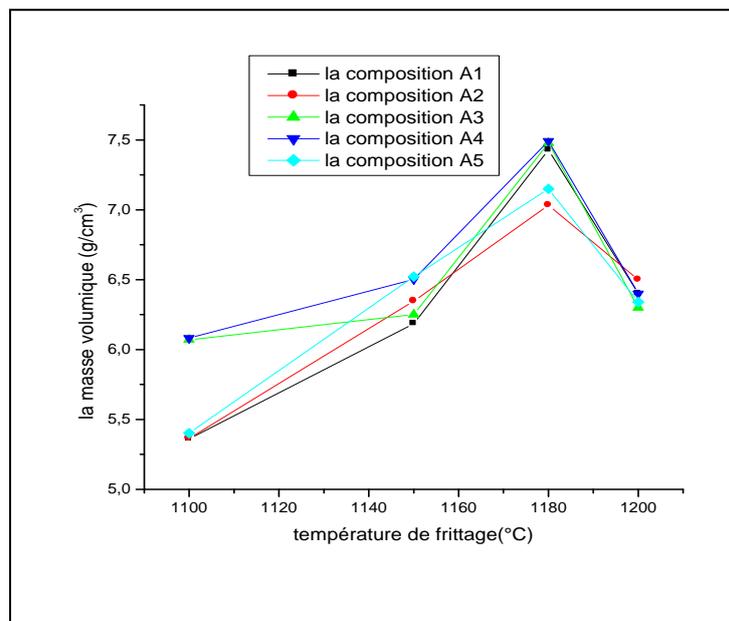
### III.3. RESULTATS ET DISCUSSION

#### III.3.1. Etude morphologique des céramiques

##### III.3.1.1. La masse volumique

###### a). Evolution de la masse volumique en fonction de la température de frittage

L'étude de la masse volumique est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage optimale. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la masse volumique et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [12]. La température optimale de frittage est déterminée à partir du courbe de la masse volumique en fonction de la température de frittage  $d = f(T_{\text{fritt.}})$ . La masse volumique maximale correspond au produit de meilleure qualité électrique (faibles pertes diélectriques). La **figure III.1** rassemble Les courbes de la masse volumique de tous les échantillons en fonction de la température de frittage.

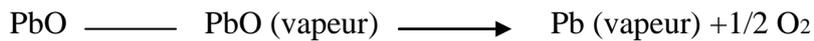


**Figure III.1 : Evolution de la masse volumique en fonction de la température de frittage.**

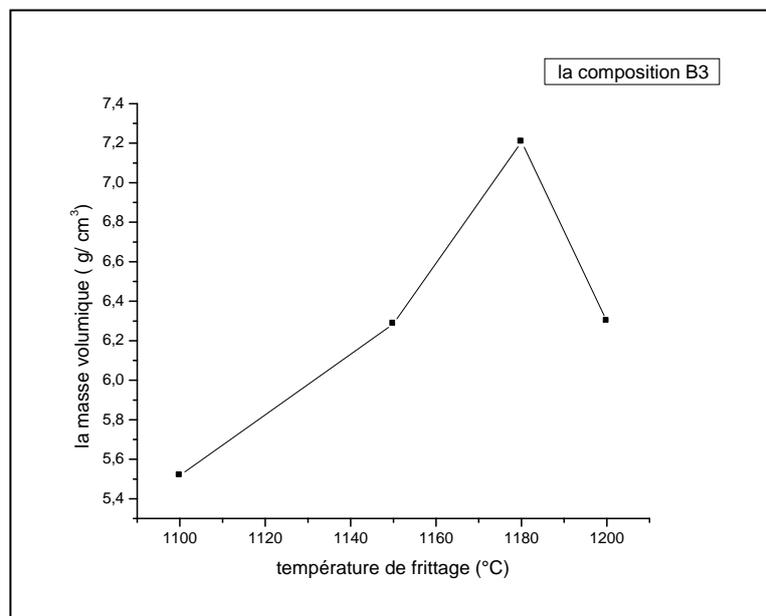
On observe la même allure pour l'ensemble des courbes : la masse volumique est minimale pour une température de frittage  $T_F = 1100$  °C, elle commence à croître jusqu'à atteindre une valeur maximale à une température de frittage  $T_F = 1180$  °C, au de la de cette température la masse volumique commence à diminuée une autre fois pour les échantillons frités a la température  $T_F = 1200$  °C, ce qui signifie que la température optimale de frittage est 1180 °C.

L'augmentation de la masse volumique implique une diminution du nombre et de dimension des pores, donc le volume de la maille diminue et par conséquent la structure devient plus compacte. La température de frittage optimale dépend de plusieurs facteurs tels que : l'addition des impuretés, la vitesse de frittage, le temps de maintien ainsi que la quantité de  $\text{PbZrO}_3$  ajoutée pour minimiser la volatilisation de  $\text{PbO}$ .

La température optimale de frittage correspond à l'équilibre évaporation – recondensation de  $\text{PbO}$ , établi selon la réaction [13] :



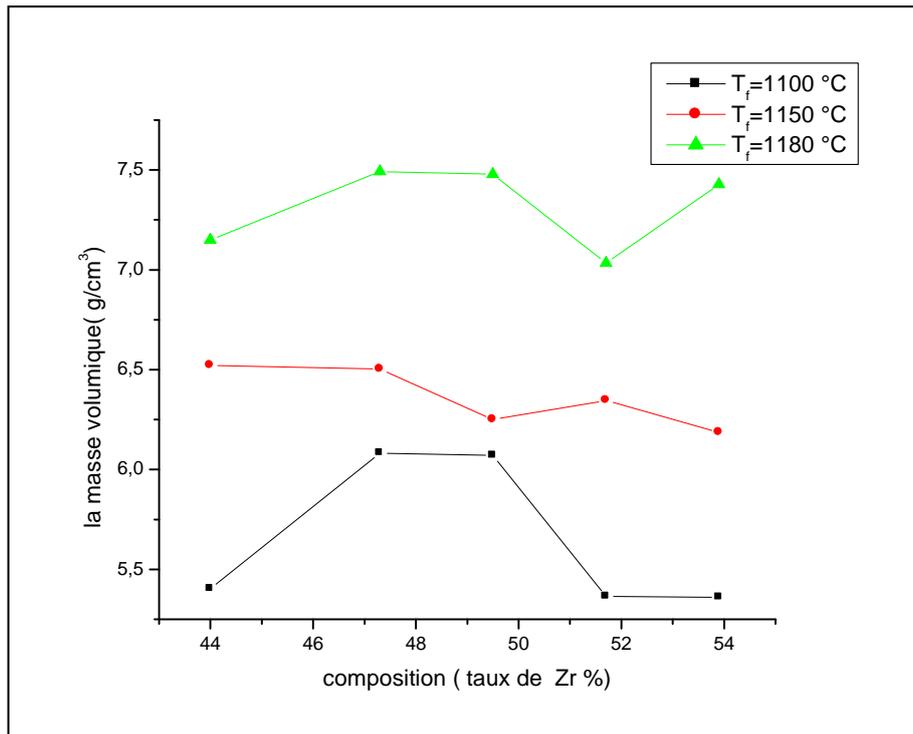
On ce qui concerne la section « B », On observe la même allure pour l'ensemble des courbes (l'exemple est la composition B3) on note une augmentation de la masse volumique avec l'augmentation de la température de frittage, ce qui signifie que la température optimale de frittage est 1180 °C comme le montre **La figure III.2**



**Figure III.2 : Evolution de la masse volumique en fonction de la température de frittage, pour la composition B3**

#### b).Evolution de la masse volumique en fonction de la composition

**La figure III.3** représente l'évolution de la masse volumique, des différents échantillons frittés à 1100, 1150, 1180 °C en fonction de la composition.

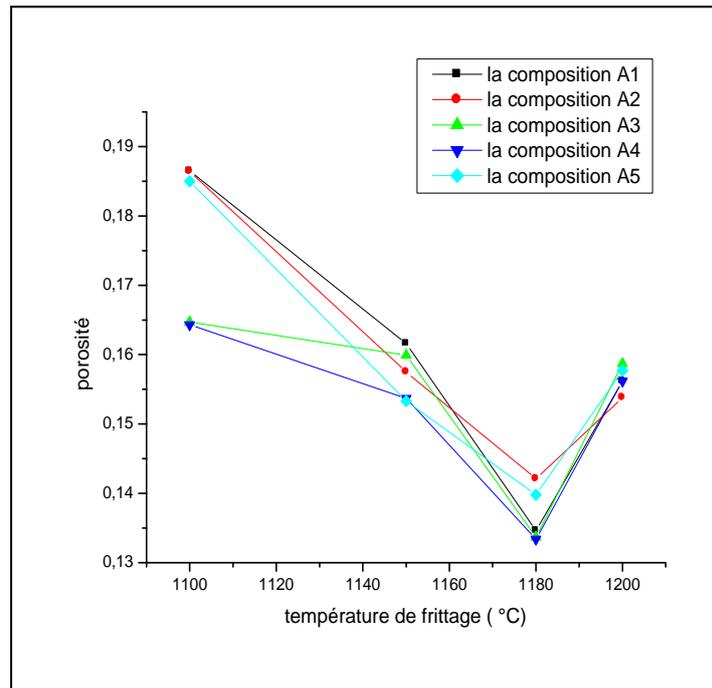


**Figure III.3 : Evolution de la masse volumique en fonction de la composition (taux de Zr %)**

La figure III.3 montre que la masse volumique augmente pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes températures de frittage avec l'augmentation de la composition (Zr %) et prend des valeurs maximales à T<sub>f</sub>1180 °C, à cette température la masse volumique atteint une valeur maximale de 7.492g/cm<sup>3</sup> (93.65% de la masse volumique théorique) à Zr % = 47.3 ( la composition A4) .

### III.3.1.2. La porosité

Le suivi de la variation de la porosité en fonction de la température de frittage pour tous les échantillons est rapporté sur les courbes de la figure III.4.



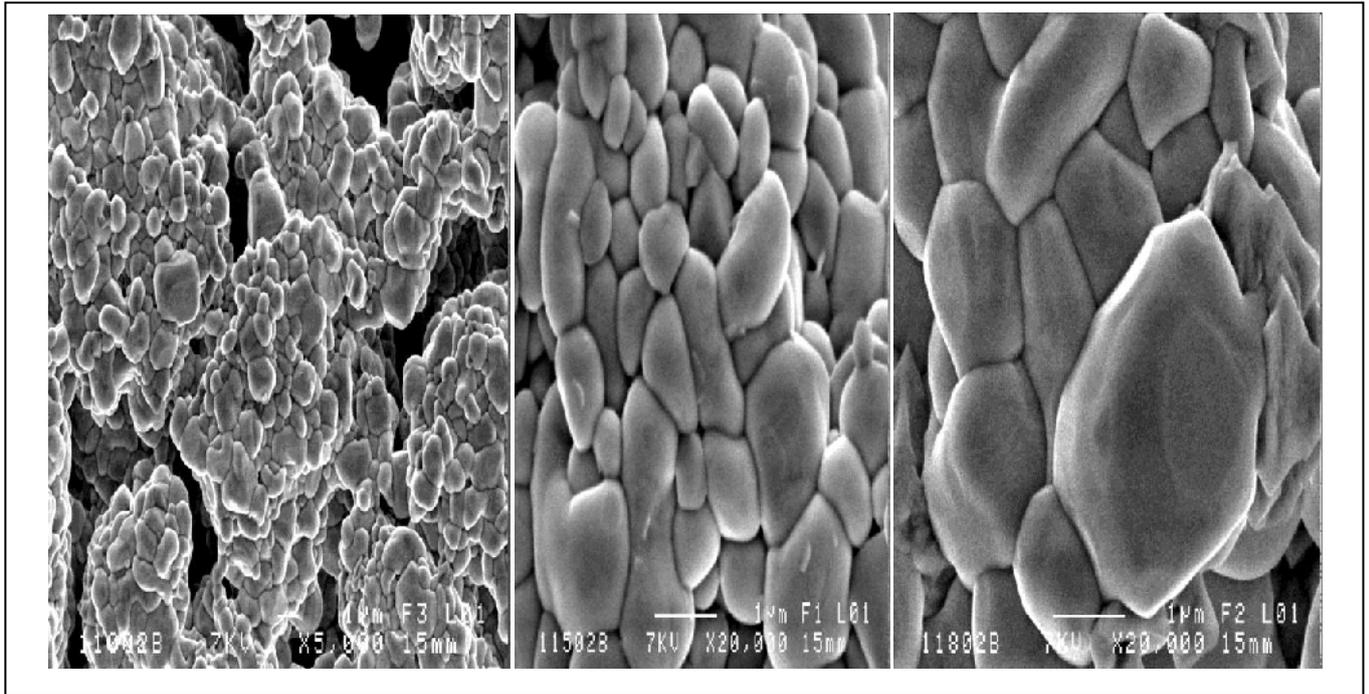
**Figure III.4 : Variation de la porosité en fonction de la température de frittage.**

Nous constatons que l'allure de la courbe de la porosité est l'inverse de celle de la densité. Le même comportement observé pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes températures de frittage, la porosité diminue, lorsque la température de frittage augmente jusqu'à atteindre un minimum qui correspond à la densité maximale à 1180 °C puis elle commence à augmenter à la température de frittage qui correspond à 1200 °C ; ce qui confirme que la température optimale de frittage est 1180 °C.

#### **IV 3.1.3. Microstructure**

##### **a). La microscopie électronique à balayage (MEB)**

A première vue, les trois compositions ne semblent pas y avoir de grains de la phase pyrochlore qui sont identifiables par leur forme pyramidale [14]. Les ruptures aux joints de grains sont synonymes d'un bon frittage.



**Figure III.5 : Les photographies prises par le microscope électronique à balayage  
Pour la composition B2 :**



**Frittées à 1100,1150 et 1180 °C.**

La répartition des grains est presque uniforme sur la totalité de la surface de l'échantillon, on remarque une croissance des grains, la taille moyenne des grains augmente significativement avec l'augmentation de la température de frittage. Pour former une solution plus dense et presque non poreuse à la température 1180 °C. (**Figure III.5**). L'augmentation de la taille des grains peut avoir à l'origine de la diminution des lacunes d'oxygène dans le PZT [15]

**Figure III.6** décrit l'évolution de la taille des grains en fonction de la température de frittage. La taille des grains augmente avec l'augmentation de la température de frittage. Une microstructure uniforme a été obtenue à 1150 et 1180 °C. Alors que la taille moyenne des grains était 12-14 µm. Cela était dû à la coexistence des deux phases de ces matériaux. **La figure III.7** décrit l'évolution de la microstructure avec le pourcentage des dopants des échantillons frittées à 1150 °C. la taille des grains augmente avec l'augmentation du taux de dopants.

Il est important de noter, pour tous les échantillons, qu'aucune phase parasite comme le pyrochlore n'est observé sur les micrographies du MEB. Cette observation est confirmée par les diagrammes de phases analysés par rayons X.

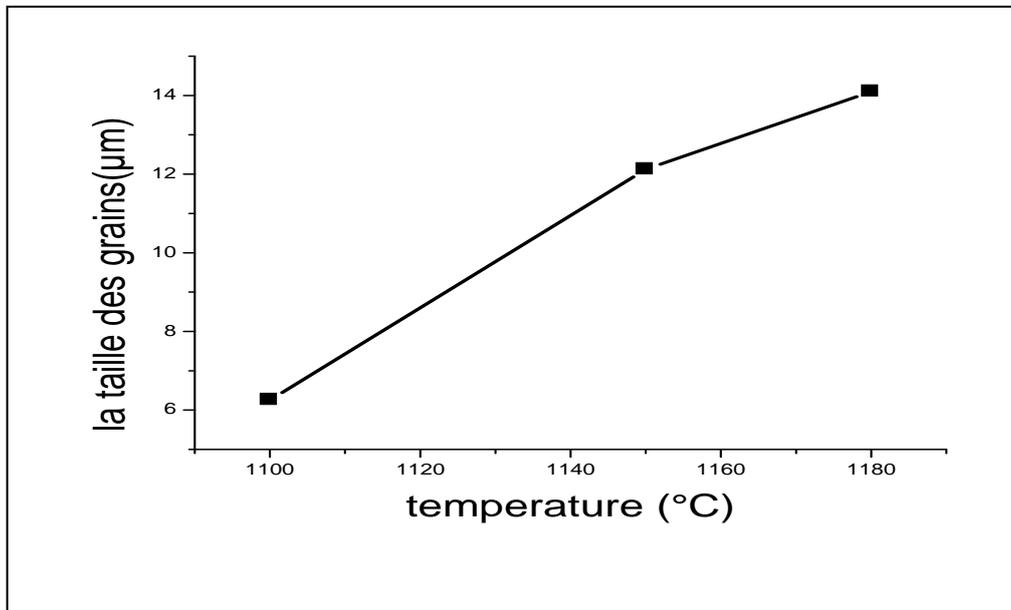


Figure III.6 l'évolution de la taille des grains en fonction de la température de frittage pour la composition :  $\text{Pb}_{1-0.04}\text{Sm}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.55},\text{Ti}_{0.45})_{1-0.02},0.01(\text{Y}_{2/3},\text{Mo}_{1/3}),0.01(\text{Y}_{2/3},\text{Ni}_{1/3})]\text{O}_3$

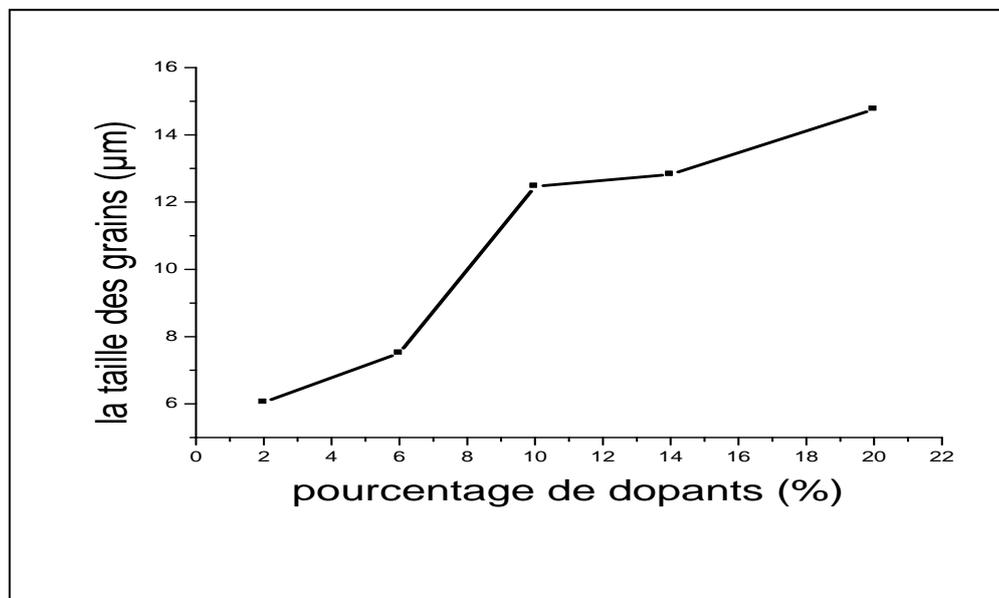


Figure III.7 l'évolution de la microstructure avec le pourcentage des dopants pour les composition :

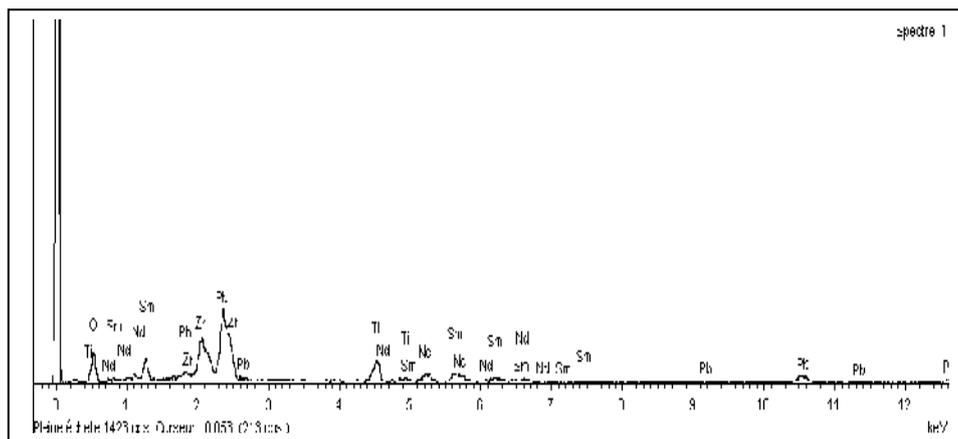
$\text{Pb}_{1-0.04}\text{Sm}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.55},\text{Ti}_{0.45})_{1-2z},z(\text{Y}_{2/3},\text{Mo}_{1/3}),z(\text{Y}_{2/3},\text{Ni}_{1/3})]\text{O}_3$  Fritté à 1100 °C

**b).Analyse spectrométrique dispersive en énergie (EDS)**

Cet analyse permet l'identification des éléments constituant notre céramique ainsi que l'observation ou non de phases secondaires. Les résultats d'analyse pour les échantillons sont présentés sur les **figures III.8 et Figure III.9**

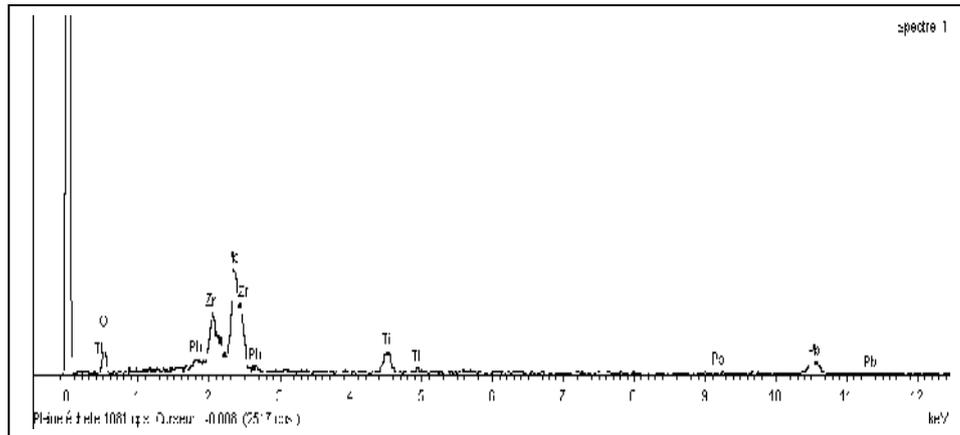
On peut observer clairement les pics détectant des éléments principaux de « Pb, Zr, Ti, O » pour les deux échantillons avec un excès de Pb. ce qui concerne les dopants , l'appareil n'a pu détecter que : « Sm , Nd » les dopants en site « A » pour l'échantillon B5 (**Figure III.8** ) , et l'absence totale des dopants pour l'échantillon B2 (**Figure III.9** ) .la cause peut être le taux élevé de dopants dans le premier cas , alors que dans le deuxième cas le taux est faible .

On a observé également pour les deux échantillons l'absence des pics représentent les impuretés. Cette observation est confirmée par les diagrammes de phase analyser par rayons X et par les photographies prises par le microscope électronique à balayage



**Figure III.8 : spectre du EDS pour la composition B5 :  $Pb_{1-0.2}Sm_{0.1}Nd_{0.1}[(Zr_{0.55},Ti_{0.45})_{1-0.02},0.01(Y_{2/3},Mo_{1/3}),0.01(Y_{2/3},Ni_{1/3})]O_3$  fritté à 1180 °C .**

Elément	%Masse	%Atomique
O K	34.83	80.95
Ti K	5.87	4.55
Zr L	12.48	5.09
Nd L	6.16	1.59
Sm L	7.60	1.88
Pb M	33.06	5.93
Totaux	100.00	



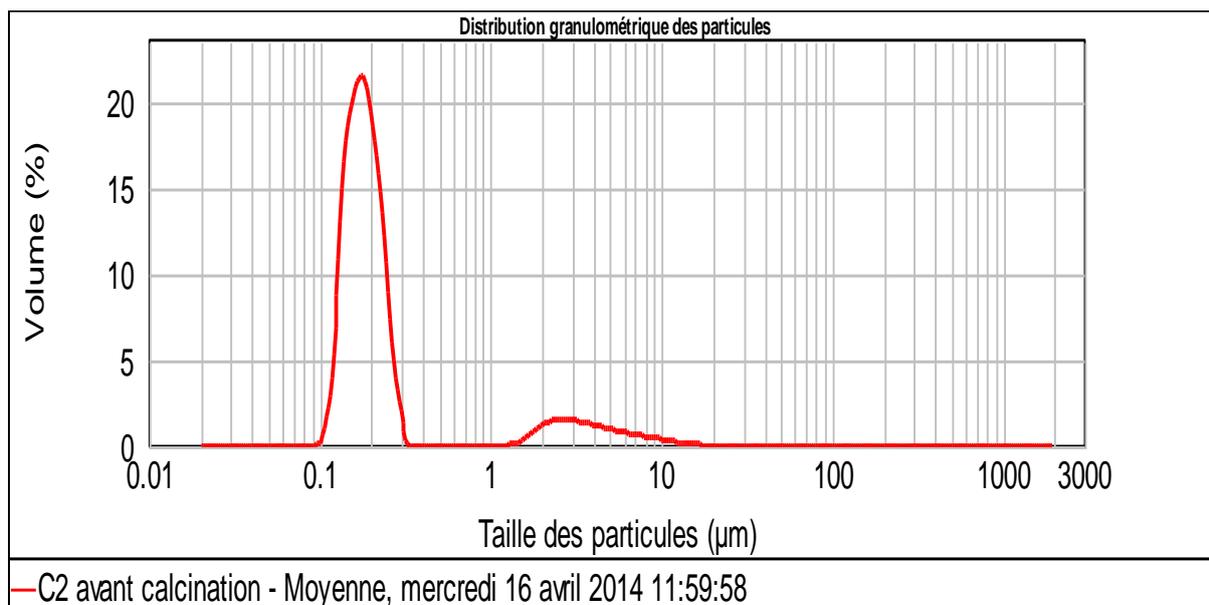
**Figure III.9 : spectre du EDS pour la composition A1 :  $\text{Pb}_{1-0.04}\text{Sm}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.55},\text{Ti}_{0.45})_{1-0.02},0.01(\text{Y}_{2/3},\text{Mo}_{1/3}),0.01(\text{Y}_{2/3},\text{Ni}_{1/3})]\text{O}_3$  fritté à 1180 °C.**

Elément	%Masse	%Atomique
O K	31.99	79.47
Ti K	6.16	5.11
Zr L	14.55	6.34
Pb M	47.30	9.07
Totaux	100.00	

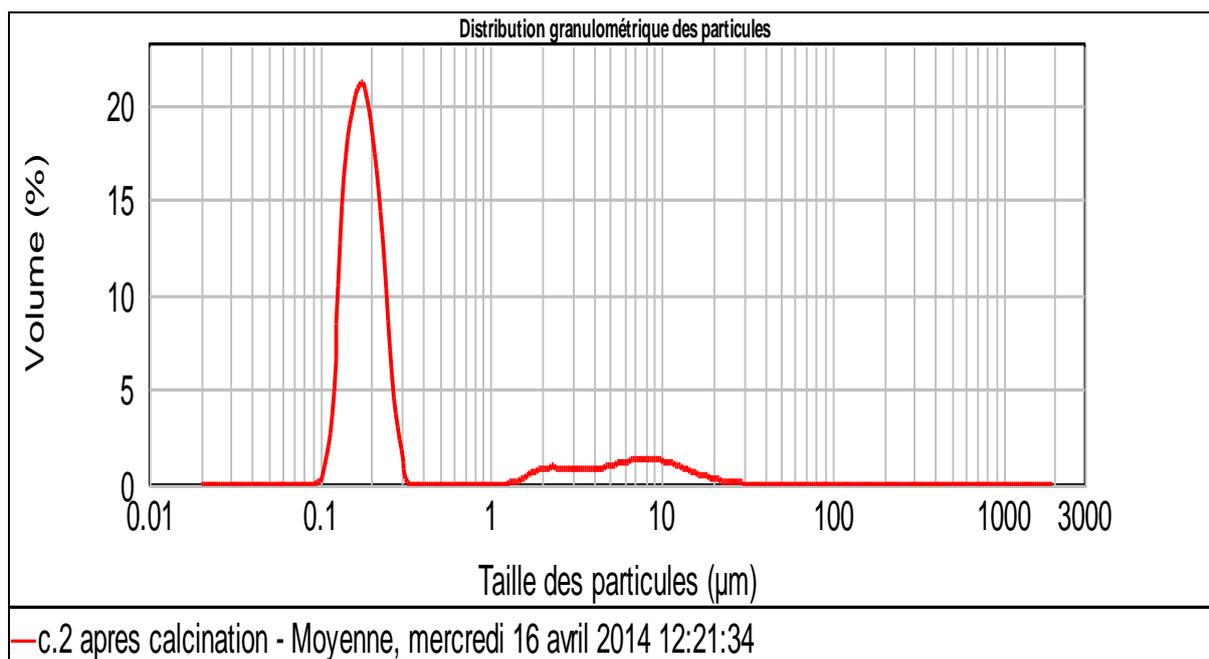
### c) .Distribution granulométrique

Les mesures granulométriques sont effectuées en voie liquide. La poudre est mise en suspension dans 600 ml d'eau en ajoutant d'hexamétaphosphate de sodium (dispersant) et est dispersée par ultrasons pendant 15 minutes.

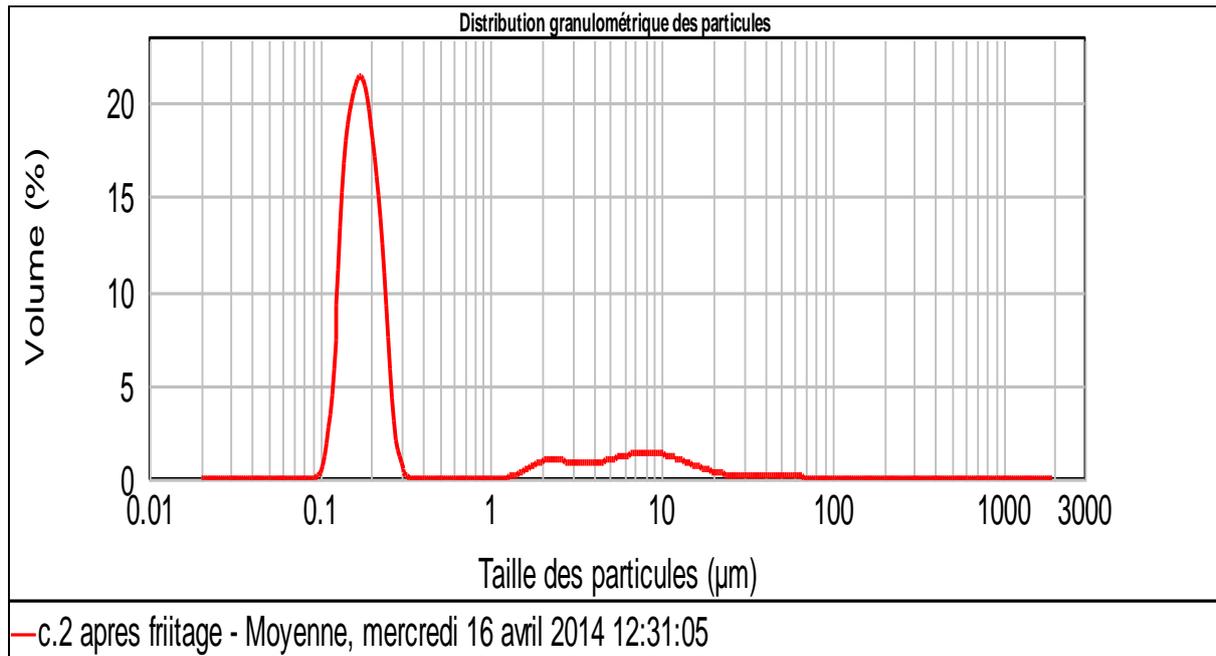
L'analyse granulométrique des poudres de PZT pour la composition **B2** :  $\text{Pb}_{1-0.04}\text{Sm}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.55},\text{Ti}_{0.45})_{1-0.02},0.01(\text{Y}_{2/3},\text{Mo}_{1/3}),0.01(\text{Y}_{2/3},\text{Ni}_{1/3})]\text{O}_3$  avant et après calcination à la température 800 °C et après frittage à la température 1180 °C sont donnée ci-dessous **Figure III.10**



**Avant calcination**



**Après calcination à 800 °C**



#### Après frittage à 1180°C

**Figure III.10 .courbe de distribution granulométrique des particules pour la composition A1 avant et après calcination à la température 800 °C et après frittage à la température 1180 °C.**

La granulométrie de la poudre est un paramètre essentiel pour l'étude de la morphologie des matériaux. Les poudres de PZT étudiés présentant une bonne distribution des particules avec homogénéité, sans l'existence des agglomérats. Pour les trois cas présentés sur **Figure III.10**. Le diamètre moyen des particules

Avant calcination est : (d (0.9) : 2.258 µm).

Après calcination à 800°C est : (d(0.9) : 4.107 µm)

Après frittage à 1180 °C est : (d (0.9) : 4.564µm)

Le diamètre des grains augmente avec l'augmentation de la température. Pour former une solution plus dense et presque non poreuse à la température 1180 °C. Cette observation est confirmée par les diagrammes de phase analysés par rayons X et par les photographies prises par le microscope électronique à balayage.

### III 3.2. Etude structurale

#### III 3.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

Afin d'établir la ligne de transition de phase de nouveau matériau céramique de type Zirconate-Titanate de Plomb contenant des dopants tels que «  $\text{Sm}_2\text{O}_3, \text{Nd}_2\text{O}_3, \text{NiO}, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{Mo}_2\text{O}_3$  », nous avons entrepris une étude par la méthode "d'addition géométrique". En dessous de la température de Curie, la structure de la céramique piézoélectrique de type PZT se présente sous la forme de deux phases : l'une tétragonale (T) correspondant à la composition riche en Titane, l'autre rhomboédrique (R) correspondant à la composition riche en Zirconium. Dans la structure rhomboédrique (R), la raie (200) reste inchangée. Dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002) [16] (fig. III.11. a et b).

La frontière morphotropique de phase (T+R) est déterminée par la méthode d'addition géométrique, c'est-à-dire l'observation des allures des raies diffractées. L'allure des raies diffractées par les échantillons où coexistent les deux phases tétragonale et rhomboédrique (T+R) peut être représentée par le diagramme de diffraction [17] (fig. III.12 a,b et c).

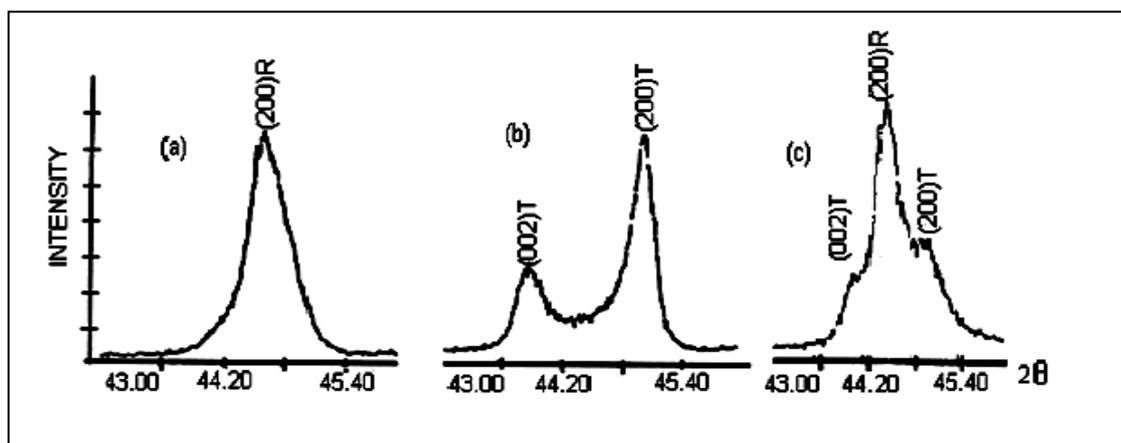
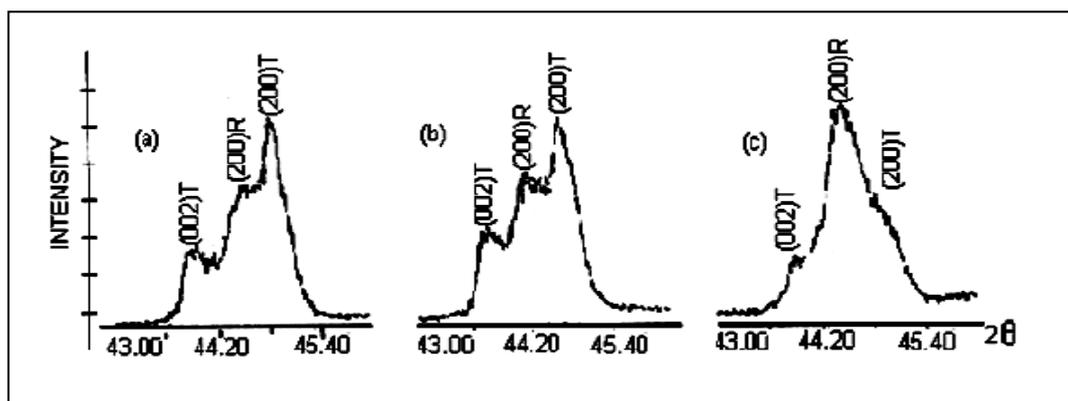


Figure III.11 : Spectres de diffraction typiques des phases: (a : phase T, b : phase R et c : phase T+R)



**Figure III.12 :** Différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R).

Il est à noter que de nombreux chercheurs ont reporté que la coexistence des phases tétragonale (T) et rhomboédrique (R) peut être détecté dans plusieurs régions du spectre de rayons X, elle n'est pas comprise dans telle ou telle région du spectre. Le **tableau III.2** ci-dessous résume les régions en  $2\theta$  les plus importantes de coexistence des phases R et T.

**Tableau III.2 :** Région de coexistence des phases Tétragonale-Rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant.

$2\theta$	(HKL) <sub>T</sub>	(HKL) <sub>R</sub>
21-23	(001) et (100)	(100)
30-33	(101) et (110)	(110) et (101)
37-40	(111)	(111) et (111)
43-47	(002) et (200)	(200)
53-56	(112) et (211)	(211), (211) et (211)

Les compositions frittées sont soigneusement broyées, puis analysées par diffraction des rayons X pour établir les phases cristallographiques: tétragonale, rhomboédrique et tétragonale-rhomboédrique. Les échantillons frittés ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D500 utilisant le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda_{Cu\ K\alpha 1}$ : 1.54056 Å). Les diagrammes de diffraction sont enregistrés dans le domaine angulaire  $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$  qui semble être suffisant pour l'identification des différentes phases. La diffraction des rayons X sur tous les échantillons est effectuée à l'ambiante. Les résultats des rayons X concernant les compositions  $Pb_{1-0.04}Sm_{0.02}Nd_{0.02}[(Zr_{0.55}, Ti_{0.45})_{1-2z}, z(Y_{2/3}, Mo_{1/3}), z(Y_{2/3}, Ni_{1/3})]O_3$ ; Avec : (A1)  $z=0.01$  ; (A2)  $z= 0.03$  ; (A3)  $z=0.05$  ; (A4)  $z=0.07$  ; (A5)  $z=0.1$ ., frittée à 1180 °C sont illustrés sur la **figures: III.13**, et par le **tableau III.3**.

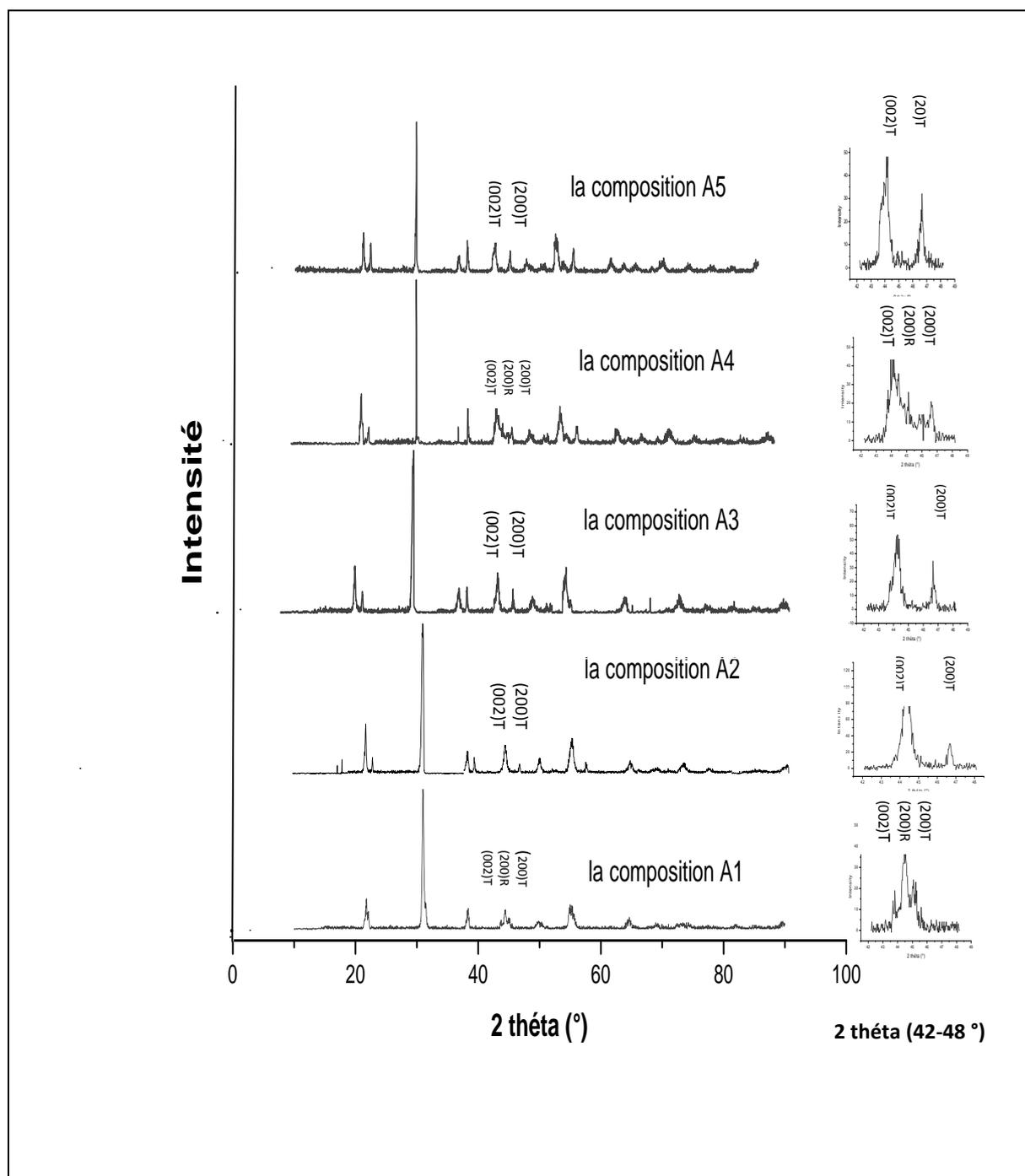


Figure III.13. Les diagrammes DRX des compositions :A1-A2-A3-A4-A5 frittés à 1180 °C pendant 2 h

**Tableau III.3 :** Nature des phases cristallographiques à température de frittage 1180 °C pour la section A

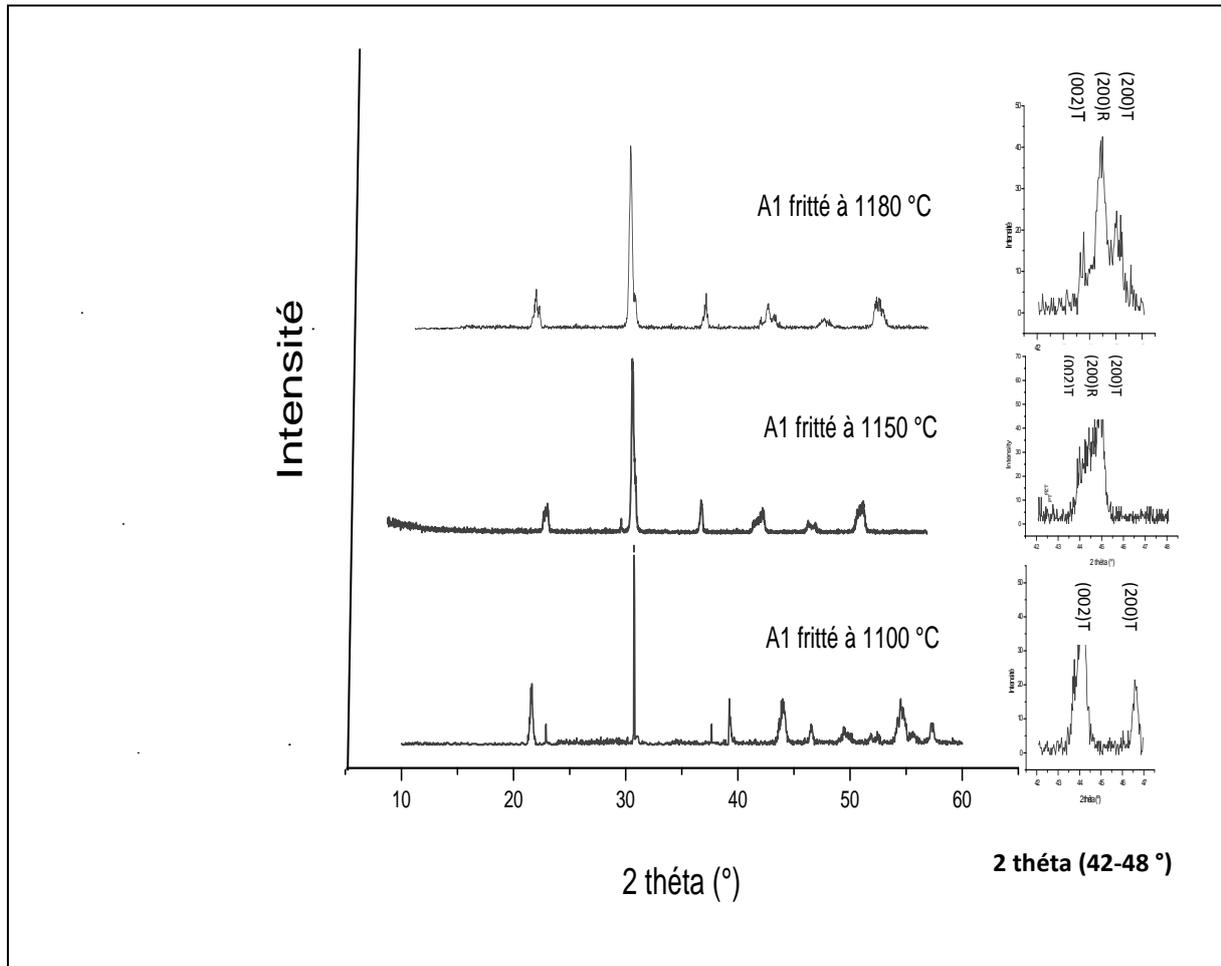
<b>La composition</b>	<b>Nature des phases à T frittage =1180 °C</b>
<b>A1</b>	tétraogonale et rhomboédrique ( <b>T+R</b> )
<b>A2</b>	tétraogonale ( <b>T</b> )
<b>A3</b>	tétraogonale ( <b>T</b> )
<b>A4</b>	tétraogonale et rhomboédrique ( <b>T+R</b> )
<b>A5</b>	tétraogonale ( <b>T</b> )

Les résultats des rayons X concernant la composition « A1 » :

$\text{Pb}_{1-0.04}\text{Sm}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.55},\text{Ti}_{0.45})_{1-0.02},0.01(\text{Y}_{2/3},\text{Mo}_{1/3}),0.01(\text{Y}_{2/3},\text{Ni}_{1/3})]\text{O}_3$  , fritté à 1100,1150,1180°C sont représentés sur la **Figure III.14** et le **tableau III.4**

**Tableau III.4 :** Nature des phases cristallographiques de la composition « A1 » à température de frittage 1100 ,1150 et 1180°C.

<b>La composition « A1 »</b>	<b>Nature des phases</b>
<b>à T<sub>fritt.</sub>1100°C</b>	tétraogonale ( <b>T</b> )
<b>à T<sub>fritt.</sub>1150°C</b>	tétraogonale et rhomboédrique ( <b>T+R</b> )
<b>à T<sub>fritt.</sub>1180°C</b>	tétraogonale et rhomboédrique ( <b>T+R</b> )



**Figure III.14. Les diagrammes de DRX de la composition « A1 » fritté à 1100,1150,1180°C**

Les résultats des rayons X concernant les compositions :

$Pb_{1-2x}Sm_xNd_x[(Zr_{0.55},Ti_{0.45})_{1-0.02},0.01(Y_{2/3},Mo_{1/3}),0.01(Y_{2/3},Ni_{1/3})]O_3$  ; Avec : (B1)  $x=0.01$  ; (B2)  $x=0.02$  ; (B3)  $x=0.03$  ; (B4)  $x=0.05$  ; (B5)  $x=0.1$ ., frittée à 1180 °C sont illustrés sur la **figure III.15** et le **tableau III.5**

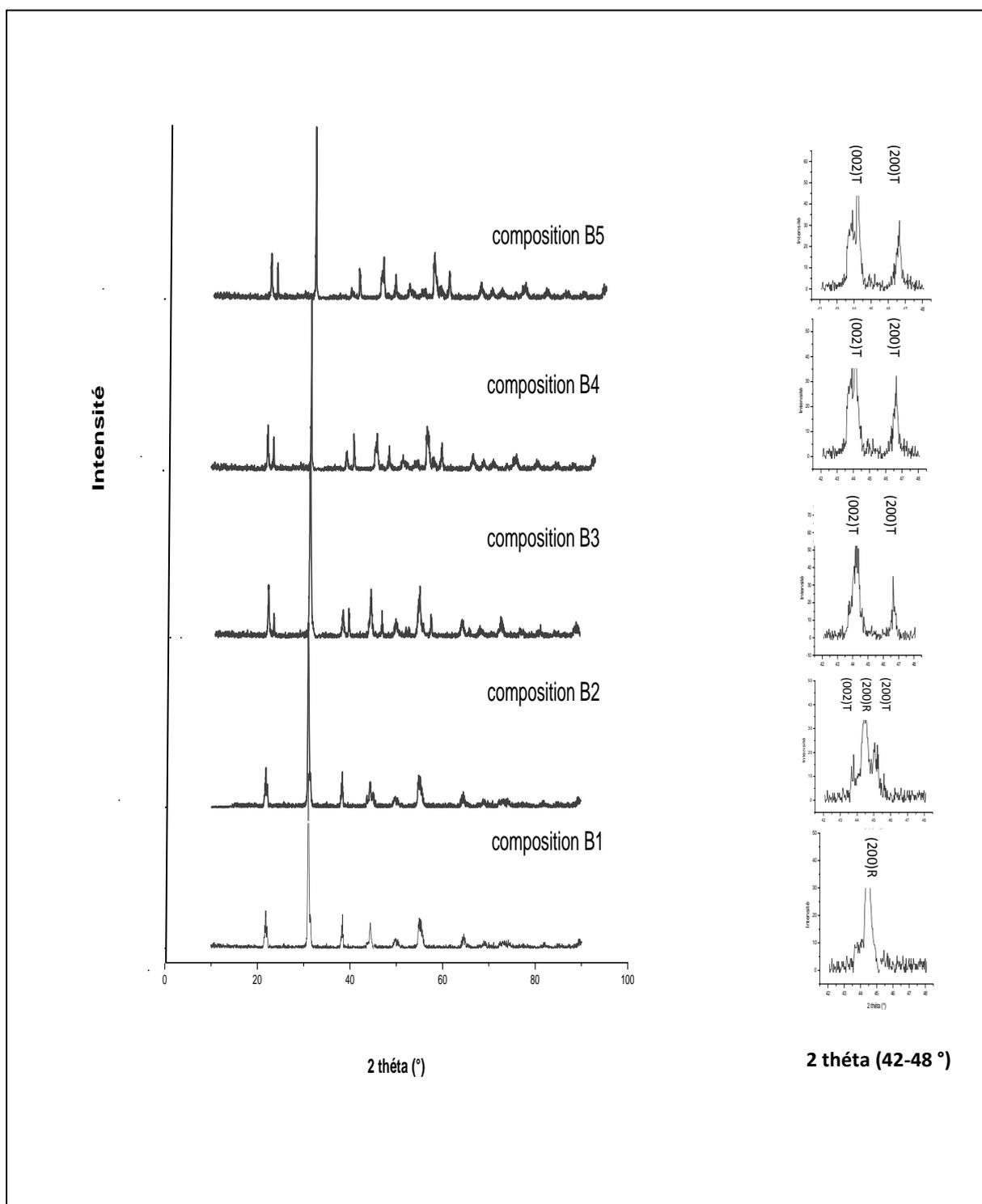


Figure III.15 : Les diagrammes de rayons X des céramiques des compositions : B1-B2-B3-B4-B5 frittée à 1180 °C.

**Tableau III.5** : Nature des phases cristallographiques à température de frittage 1180 °C pour la section B

<b>La composition</b>	<b>Nature des phases à T frittage =1180 °C</b>
<b>B1</b>	rhomboédrique ( <b>R</b> )
<b>B2</b>	tétraogonale et rhomboédrique ( <b>T+R</b> )
<b>B3</b>	tétraogonale ( <b>T</b> )
<b>B4</b>	tétraogonale ( <b>T</b> )
<b>B5</b>	tétraogonale ( <b>T</b> )

### III 3.2.2. Evolution des paramètres de maille

#### **a).Evolution des paramètres de maille en fonction de la température de frittage**

Compte tenu de l'intérêt que nous portons aux changements des paramètres de maille en fonction de la température, nous avons étudié l'influence de la température de frittage (à 1100, 1150 et 1180 °C) sur les paramètres de maille des deux structures tétraogonale et rhomboédrique de l'échantillon « A1 » près de la frontière morphotropique de phase .a partir des raies caractéristiques : (200)T, (002)T, (200)R , on a déterminé les paramètres de maille et le rapport de distorsion  $c_T/a_T$ . La **figure III.16** montre une illustration de l'évolution des paramètres de maille ( $a_R$ ,  $a_T$ ,  $c_T$ ) et la **figure III.17** présente la variation du rapport de distorsion  $c_T/a_T$  en fonction de la température de frittage.

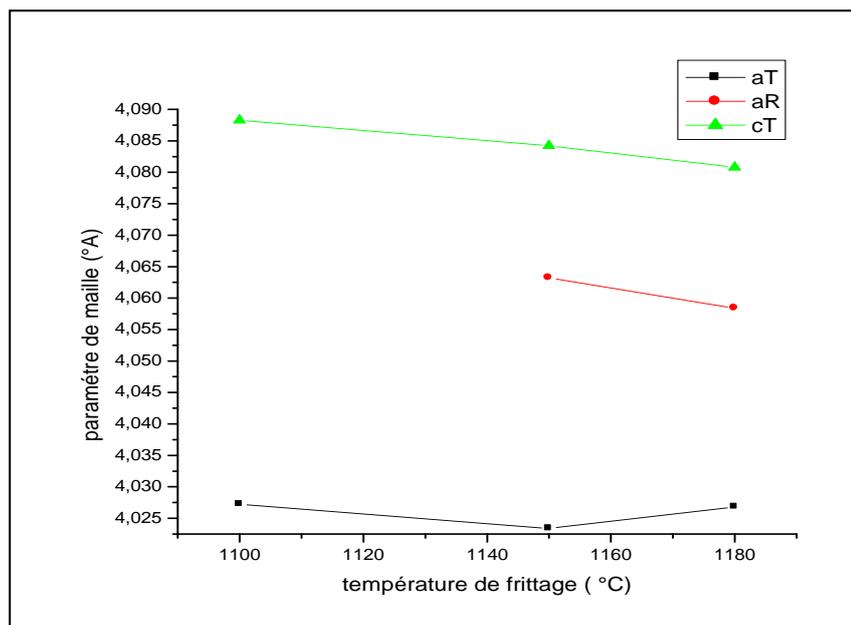


Figure III.16 : Evolution des paramètres de maille de la composition « A1 » en fonction de la température de frittage.

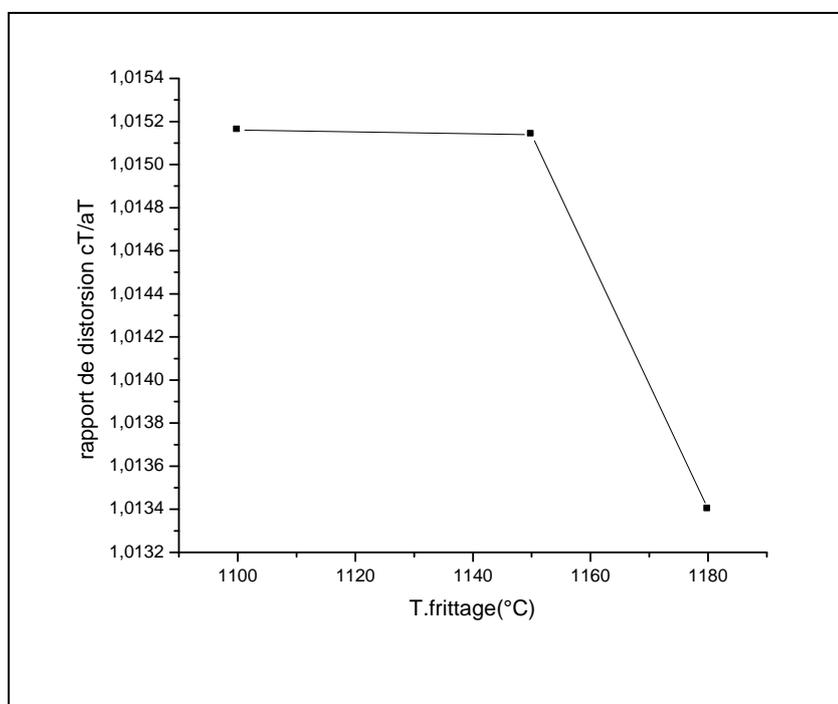


Figure III.17: Evolution du rapport de distorsion de la composition « A1 » en fonction de la température de frittage.

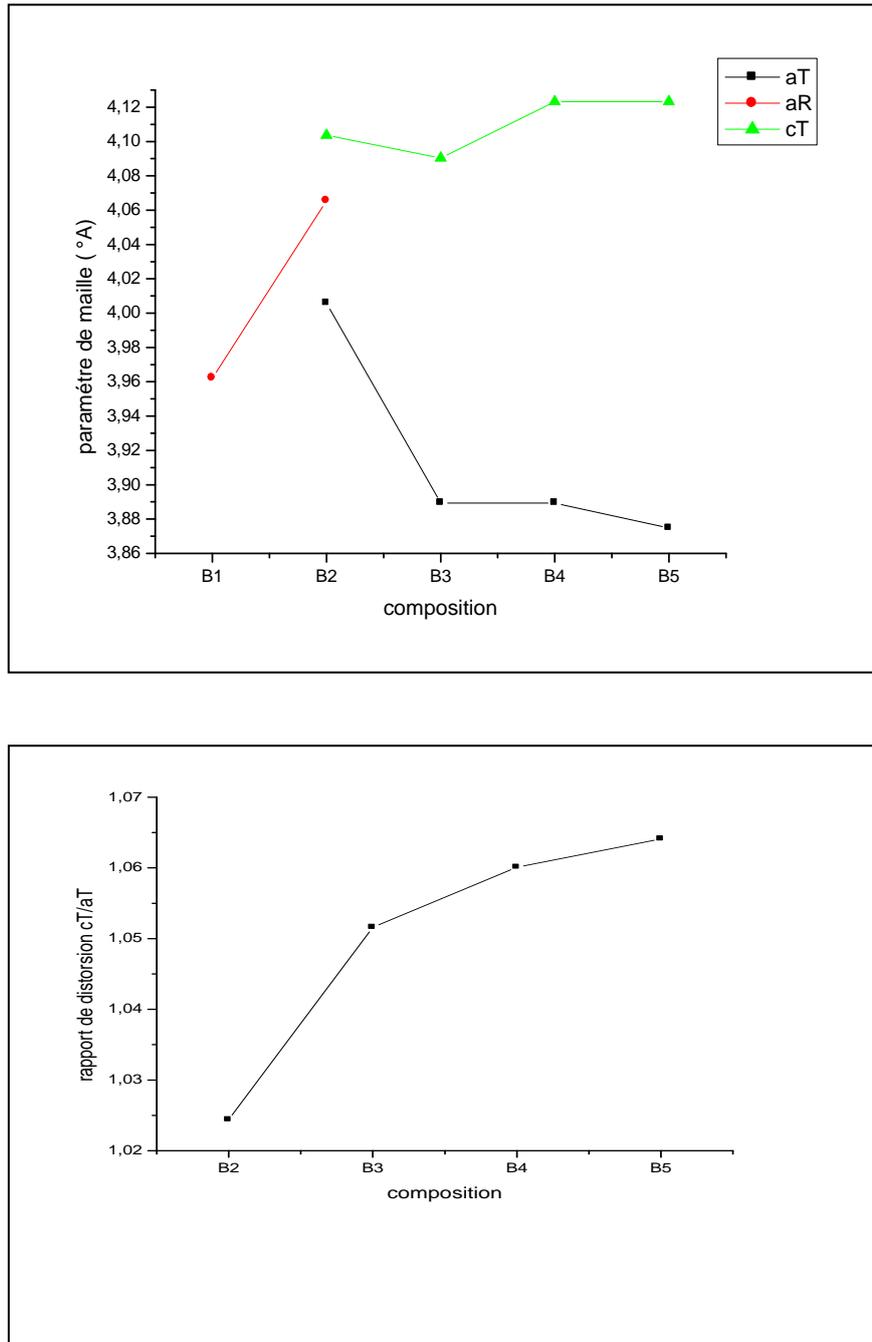
On voit bien que la valeur du paramètre de maille ( $a_r$ ) varié d'une façon très Légère et reste presque la même lorsqu'on passe de la température de frittage de 1150 à 1180 °C, la même remarque constatée pour les deux paramètres ( $a_T$ ,  $c_T$ ). La structure de PZT étudié est stable, cette stabilité est due à la diminution légère du rapport de distorsion  $c_T/a_T$  de la température de frittage 1100 °C à la température optimale 1180 °C.

### b).Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition

A une température de frittage fixe à 1180 °C, nous avons étudié l'évolution des paramètres de maille de la solution solide :

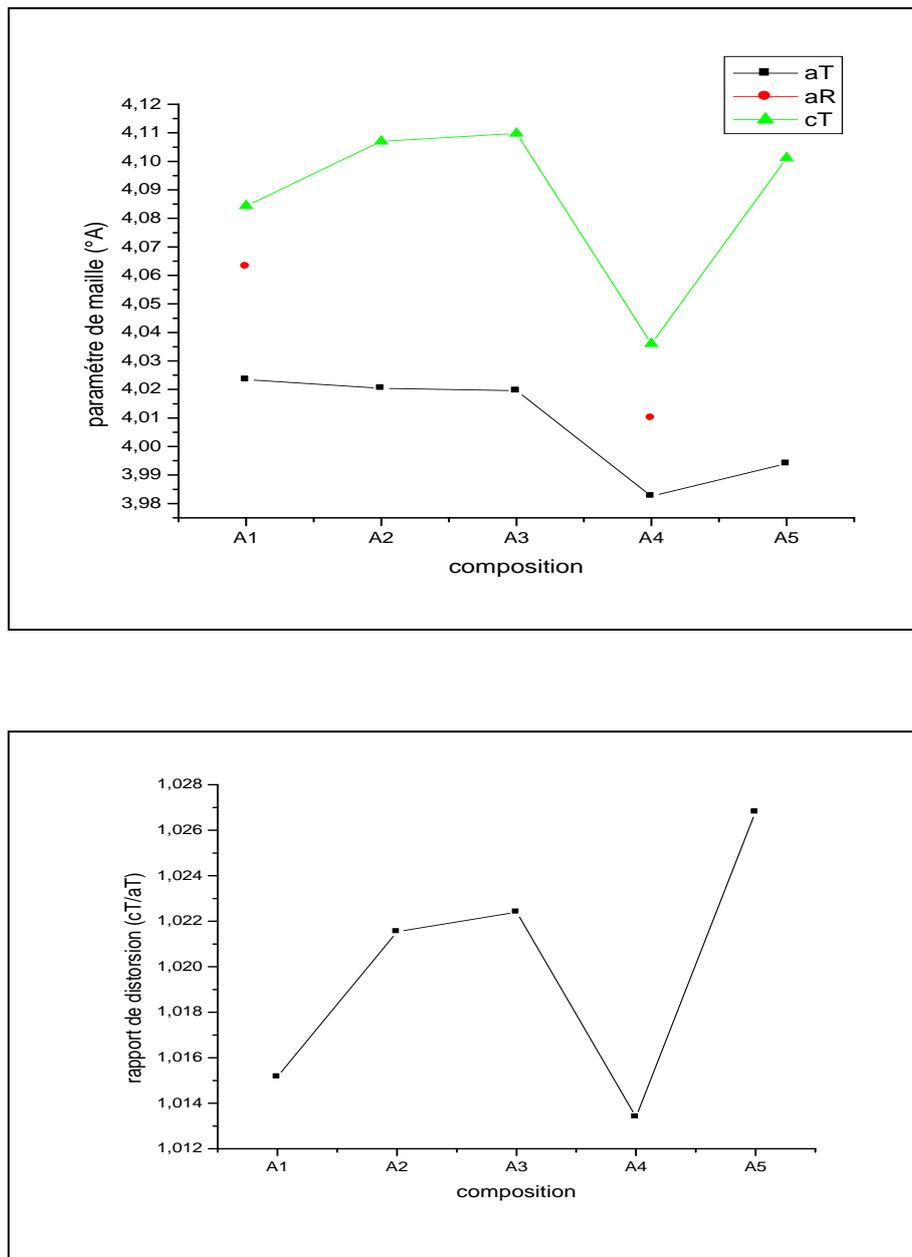
$Pb_{1-2x}Sm_xNd_x[(Zr_{0.55},Ti_{0.45})_{1-0.02},0.01(Y_{2/3},Mo_{1/3}),0.01(Y_{2/3},Ni_{1/3})]O_3$  ; Avec : (B1)  $x=0.01$  ; (B2)  $x= 0.02$  ; (B3)  $x=0.03$  ; (B4)  $x=0.05$  ; (B5)  $x=0.1$ . En fonction de la composition (**figure III.18**). On constate que ces paramètres sont très sensibles à la variation de la composition (taux de dopants Sm , Nd), et la distorsion de la structure pérovskite  $c_T/a_T$  est stable près de la frontière morphotropique de phase « la composition B2 » mais elle croit lorsque la concentration en dopants croit. La phase tétragonale montre que le paramètre  $c_T$  augmente et  $a_T$  diminue quand la concentration des dopants augmente. Le paramètre  $a_r$  de la phase rhomboédrique augmente avec l'augmentation de la concentration des dopants.

L'influence de la substitution de Pb sur les paramètres de la structure peut être expliqué par la différence entre les rayons ioniques du Pb et (Sm , Nd) (1.20 et 0.964, 0.995Å respectivement). Ceci ne peut pas fournir une totale homogénéité dans les solutions solides contenant les deux phases tétragonale et rhomboédrique.



**Figure III.18 : Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction de la composition ( section B)**

Nous avons étudié l'évolution des paramètres de maille de la solution solide :  $Pb_{1-0.04}Sm_{0.02}Nd_{0.02}[(Zr_{0.55},Ti_{0.45})_{1-2z},z(Y_{2/3},Mo_{1/3}),z(Y_{2/3},Ni_{1/3})]O_3$  frittés à 1180 °C : (A1)  $z=0.01$  ; (A2)  $z=0.03$  ; (A3)  $z=0.05$  ; (A4)  $z=0.07$  ; (A5)  $z=0.1$ . En fonction de la composition (Figure III.19).



**Figure III.19: Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction de la composition( section A)**

D'après cette figure on remarque que ces paramètres sont très sensibles aux variations du taux de dopants ( composition). Les paramètres «  $a_T$  et  $c_T$  » et le rapport  $c_T/a_T$  croissent jusqu'à la composition A3 et diminue ensuite pour la composition A4 ; cette valeur constitue la limite de la transformation morphotropique (**FMP**) qui présentent une coexistence des deux phases quadratique et rhomboédrique et ensuite augment pour la composition A5. Tandis que le paramètre  $a_R$  décroît avec l'augmentation du taux de dopants.

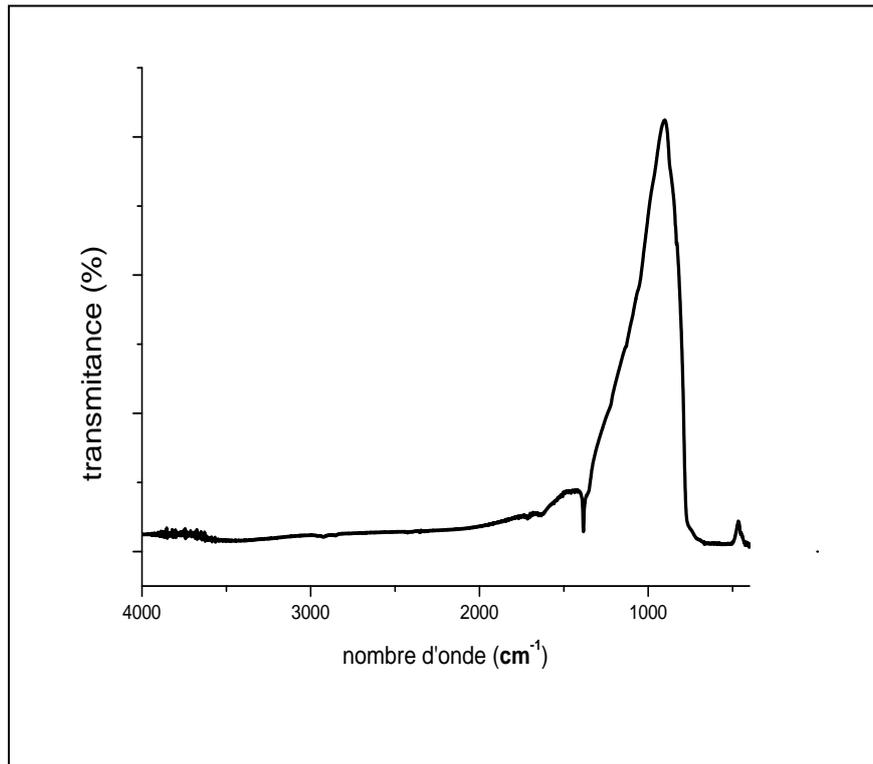
### III.3.2.3 Analyse des phases par « IRTF »

Les différents spectres IRTF ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre de type Shimadzu FTIR-8400S PC qu'il est utilisé pour l'obtention des spectres IR, avec une résolution de  $1\text{cm}^{-1}$ . Au Laboratoire de chimie (Université de Biskra) **Figure III.20**



**Figure III.20:** spectrophotomètre de type Shimadzu FTIR-8400S PC

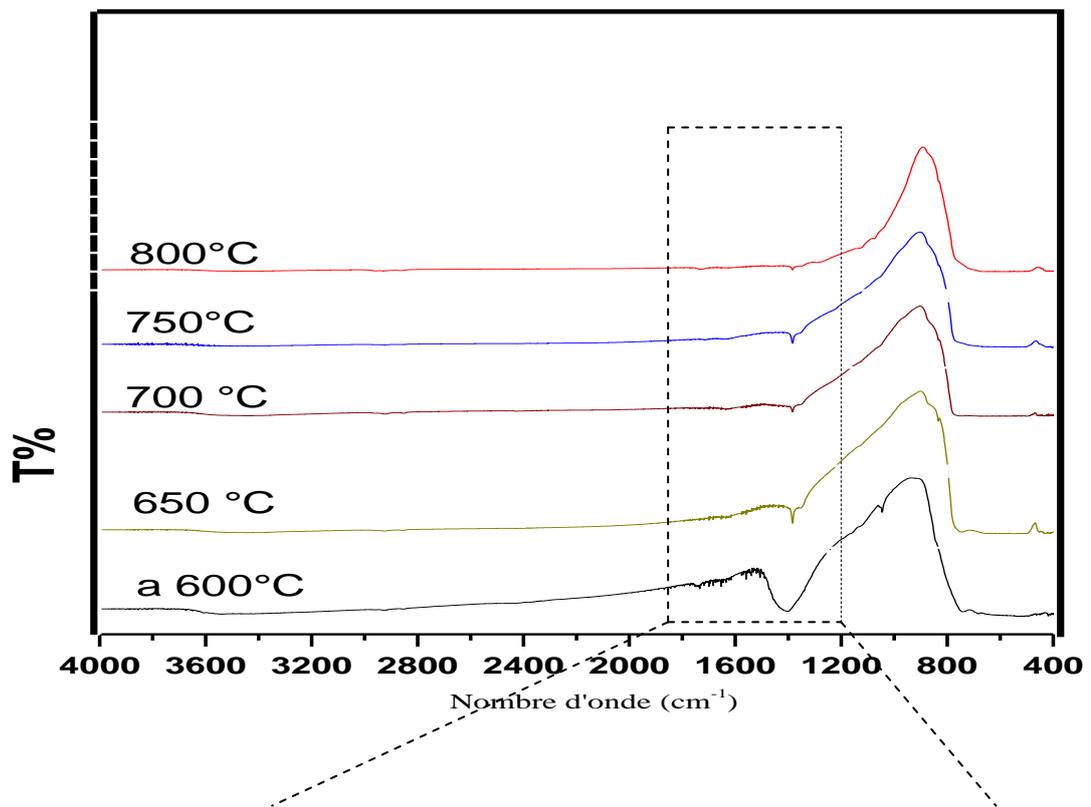
l'analyse de la poudre calcinée à la température de  $750^{\circ}\text{C}$  par la spectroscopie infrarouge en mode de transmission (TR) dans l'intervalle de  $400\text{-}4000\text{ Cm}^{-1}$ . Montre une bande d'absorption entre  $450\text{ Cm}^{-1}$  et  $800\text{ Cm}^{-1}$ , Cette bande est caractéristique de la liaison M-O [18-19]. et une deuxième pic vers  $1400\text{ Cm}^{-1}$  qu'elle est caractéristique de la solution solide de  $\text{PbTiO}_3$  (**figure III.21**).



**Figure III.21:** Spectres d'absorption infrarouge de mélange calciné à 750°C.

D'après M.A.ZAGHETE et al [18] qui ont étudié aussi la formation de la PZT. La détermination quantitative par spectroscopie infrarouge effectuées sur nos poudres à différentes température de calcination montre l'existence de deux pics de vibration dont une bande d'absorption entre  $450 \text{ Cm}^{-1}$  et  $800 \text{ Cm}^{-1}$  et le deuxième pic vers  $1400 \text{ Cm}^{-1}$  ce dernier est caractéristique de la solution solide de  $\text{PbTiO}_3$ .

D'ailleurs, nous pouvons remarquer clairement la disparition progressive du pic en fonction de la température présenté par la **figure III.22**



**Figure III.22.: Spectres d'absorption infrarouge de la composition A1 calciné à différentes températures.**

La bande située vers  $1400 \text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la solution solide de  $\text{PbTiO}_3$ . on constate la disparition progressive de ce pic en fonction de la température de calcination. Ce qui confirme la formation et la stabilisation de la structure pérovskite à  $800^\circ\text{C}$ .

### III. 4 .CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons présenté l'ensemble des caractérisations effectuées :

- La microscopie électronique à balayage (MEB).
- Analyse spectrométrique dispersive en énergie (EDS).
- la diffraction des rayons X( DRX).
- la spectroscopie infra rouge (IRTF).

Pour localiser les compositions des céramiques PZT correspondantes à la zone de coexistence des phases tétragonale-rhomboédrique (T+R) dans le système quaternaire de formule générale :  $\text{Pb}_{1-0.04}\text{Sm}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.55},\text{Ti}_{0.45})_{1-2z},z(\text{Y}_{2/3},\text{Mo}_{1/3}),z(\text{Y}_{2/3},\text{Ni}_{1/3})]\text{O}_3$  avec  $z = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1$  pour la section « A »

Et  $\text{Pb}_{1-2x}\text{Sm}_x\text{Nd}_x[(\text{Zr}_{0.55},\text{Ti}_{0.45})_{1-0.02},0.01(\text{Y}_{2/3},\text{Mo}_{1/3}),0.01(\text{Y}_{2/3},\text{Ni}_{1/3})]\text{O}_3$

Avec  $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1$  pour la section « B »

Les structures cristallographiques des céramiques PZT ont été caractérisées par la méthode habituelle DRX. A partir de cette méthode nous avons montré la coexistence de la phase tétragonale- rhomboédrique (T+R) qui se trouve à :  $z = 0.01$  et à  $z = .0.07$  ce qui correspond aux compositions A1, A4 pour la « section A » à la température de frittage 1180 °C ; et à  $z = 0.02$  qui correspond à la composition B2 pour la « section B » à la même température de frittage 1180 °C.

L'effet de la température de frittage sur la masse volumique et la porosité a été étudié afin d'optimiser la température de frittage qui correspond à la température 1180 °C pour la section « A » et « B ».

La répartition des grains est presque uniforme sur la totalité de la surface de l'échantillon, la taille moyenne des grains augmente significativement avec l'augmentation de la température de frittage. Pour former une solution plus dense et presque non poreuse à la température 1180 °C. Pour tous les échantillons, on note qu'aucune phase de parasite comme le pyrochlore n'est observé sur les micrographies du MEB. Cette observation est confirmée par les diagrammes de phases analysés par rayons X et par l'Analyse spectrométrique dispersive en énergie (EDS) et par la distribution granulométrique laser.

La caractérisation par spectroscopie infrarouge effectuées sur nos poudres à différentes température de calcination montre l'existence de deux pics de vibration dont une bande d'absorption entre  $450 \text{ Cm}^{-1}$  et  $800 \text{ Cm}^{-1}$  et le deuxième pic vers  $1400 \text{ Cm}^{-1}$  ce dernier est caractéristique de la solution solide de  $\text{PbTiO}_3$ . on constate la disparition progressive du ce pic en fonction de la température de calcination . Ce qui confirme la formation et la stabilisation de la structure pérovskite à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

*Références bibliographiques*

- [1] **B. V. HIREMATH, A. I. KINGON and J. V. BIGGERS**, « Reaction sequence in the formation Lead Zirconate-Lead Titanate solid solution », *J. Am. Ceram. Soc.* 66, p 790-793, (1983).
- [2] **S. S. CHANDRATREYA, R. M. FULTRATH and J. A. PASK**, « Reaction Mechanisms in the formation of PZT solid solution », *J. Am. Ceram. Soc.* 64, p 422-425, (1981).
- [3] **B. JAFF, W. R. COOK and H. JAFF**, « Piezoelectric Ceramics ». Academic Press.London , (1971).
- [4] **K. KAKEGAWA, J. MOHRI, T. TAKAHASHI, H. YAMAMURA and S.SHIRASAKI**, « A compositional fluctuation and properties of Pb (Zr, Ti)O<sub>3</sub> », *Solid StateCommunications*. Vol 24, N° 11, p 769-772, (1977).
- [5] **P. ARI- GUR and L. BENGUIGUI**, « X-ray study of the PZT solid solutions near themorphotropic phase transitions », *Solid State Communications*, Vol 15, N° 6, p 1077-1079, (1974).
- [6] **T. OHNO, M. TAKAHASHI and N. TSUBOUCHI**, « Perovskite formation process inPb(Ti, Zr)O<sub>3</sub> Ceramics containing SiO<sub>2</sub> », *Journal of the Japan Society of Powder andPowder Metallurgy*, Vol 20, No.5, p154 – 160, (1973).
- [7] **R. A. LANGMAN, R. B. RUNCK and S. R. BUTLER**, « Isothermal grain growth of pressure-sintered PLZT ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.* Vol 56, No 9, p 486-488, (1973).
- [8] **L. BENGUIGUI**, « Thermodynamic theory of the morphotropic phase transitionsTetragonal-Rhombohedral in the perovskite ferroelectrics », *Solid state Communications* ,Vol 11, p 825 - 828, (1972).
- [9] **V. A. ISUPOV**, « Dielectric polarization of PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub> solid solutions », *Soviet. Phys. Solid. State*, Vol 12, No 5, p 1084 - 1088, (1970).
- [10] **Z. YANG, R. ZHANG, L. YANG and Y. CHANG**, « Effects of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping on the electrical properties and the temperature stabilities of PNW-PMN-PZT ceramics », *Mater. Resea. Bulletin*, Vol 42, No 12, p 2156 – 2162, (2007).
- [11] **A. I. KINGON, P. J. TERBLANCHE and J. B. CLARK**, « Effect of reactantdispersion on formation of PZT solid solution », *Ceram. Interna*, Vol 8, No. 3, p 108 - 114, (1982).

- [12] **J. KELLY, M. LEONARD, C. TANTIGATE and A. SAFARI**, Effect of composition on the electromechanical properties of  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 80, No 4, p 957 - 964, (1997).
- [13] **R. B. ATKIN and R. M. FULRATH**, « Point defects and sintering of Lead Zirconate- Titanate, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 54 No5, p 265 - 270, (1971).
- [14] **Z. KIGHELMAN**, « Films minces relaxeur-ferroélectriques à base de  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  : élaboration, propriétés diélectriques et électromécaniques », Thèse de doctorat école polytechnique de Lausanne, p 156, (2001).
- [15] **O. OHTAKA, R. VON DER MUHL and J. RAVEZ**, « Low-temperature sintering of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  ceramics with the Aid of oxyfluoride Additive: X-Ray diffraction and dielectric studies », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol 78, No3, p 805-808, (1995).
- [16] **J. E. GARCIA, R. PEREZ, A. ALBAREDA and J. A. EIRAS**, « Non-Linear Dielectric and Piezoelectric Response in Undoped and  $\text{Nb}^{5+}$  or  $\text{Fe}^{3+}$  Doped PZT Ceramic » System, *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol 27, No13-15, p 4029-4032, (2007).
- [17] **N. ABDESSALEM and A. BOUTARFAIA**, « Effect of Composition on the Electromechanical Properties of  $\text{Pb}[\text{ZrxTi}(0.9-x)-(\text{Cr}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})0.1]\text{O}_3$  ceramics », *Ceram. Interna*, Vol 33, No 2, p 293-296, (2007).
- [18] **M. M. Zaghete, J. Varela, M. Cilense, C. Paiva-Santos, W. C. Longo and E. Longo**, “The Effect of Is Structural See- ding on the Microstructure and Piezoelectric Properties of PZT Ceramics,” *Ceramic International*, Vol. 25, No. 1, p. 239-244,199,.
- [19] **M.GHASEMIFARD, S.M.HOSSEINI, A.KHORSAND ZAK, G.H .KHORRAMI**, “microstructural and optical characterization of PZT nanopowder prepared at low temperature” , *Physica E : Low dimensionel systems and Nanostructures* n 41(3) , p. 418-422, ( 2009).



*CHAPITRE IV*

*Etude Physique De La  
Solution Solide*

## IV.1. INTRODUCTION

Pour réaliser les mesures diélectriques, les pastilles obtenues après le frittage sont métallisées à l'aide d'une couche mince de la pâte d'argent sur les deux faces. Cette pâte est préparée selon la composition des constituants suivants [1] :  $\text{Ag}_2\text{O}$  (96.3%),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (1.5%), Colophane (2.2%), en ajoutant l'eau bi distillée. Après séchage à 60 °C pendant 45 minutes, les pastilles métallisées vont subir une calcination à 750°C pendant trente minutes pour assurer la fusion et l'accrochage de la pâte. Le contrôle de vitesse est nécessaire afin d'éviter le bullage, la carbonisation des composants organiques de la pâte d'argent et avoir des pastilles non poreuses.

Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un analyseur multifréquences LCR mètre combiné à un four programmable (0-1200 °C) avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min et à une fréquence de 1kHz.

## IV.2 LA PERMITTIVITE DIELECTRIQUE RELATIVE ( $\epsilon_r$ )

### IV.2.1. Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température

Les mesures de la variation de la constante diélectrique en fonction de la température est pour un principal objectif de : déterminer et comparer la température de transition ferro-para électrique des échantillons dopés. **La figure IV.1** donne l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour 1kHz comme fréquence de mesure, les résultats sont donnés pour les températures de frittage 1100, 1150, 1180 °C. Les courbes ci-dessous montrent que les différents échantillons gardent pratiquement la même allure quelque soit la température de frittage. La constante diélectrique  $\epsilon_r$  augmente avec la température dans le domaine de la ferroélectricité, elle passe par un maximum qui correspond à la température de Curie, puis décroît dans la zone où la céramique n'est plus ferroélectrique. Notons que, l'échantillon de la composition A4, présente une valeur du constant diélectrique allant jusqu'à 33283,7954 à la température de frittage 1100 °C, son constant diélectrique est de 49179,0849 à la température de frittage 1180 °C.

Ce maximum d'activité diélectrique peut être expliqué par la présence de plusieurs directions de polarisation spontanée relative à l'existence des deux structures rhomboédrique et tétragonale [2-3].

L'échantillon de la composition A5fritté à 1100°C présente une exception dans l'évolution de  $\epsilon_r(T)$ . En fait, la constante diélectrique augmente continûment en fonction de la température, donc cet échantillon ne possède pas un point de Curie pour une température comprise entre (0, 420 °C) [4-5].

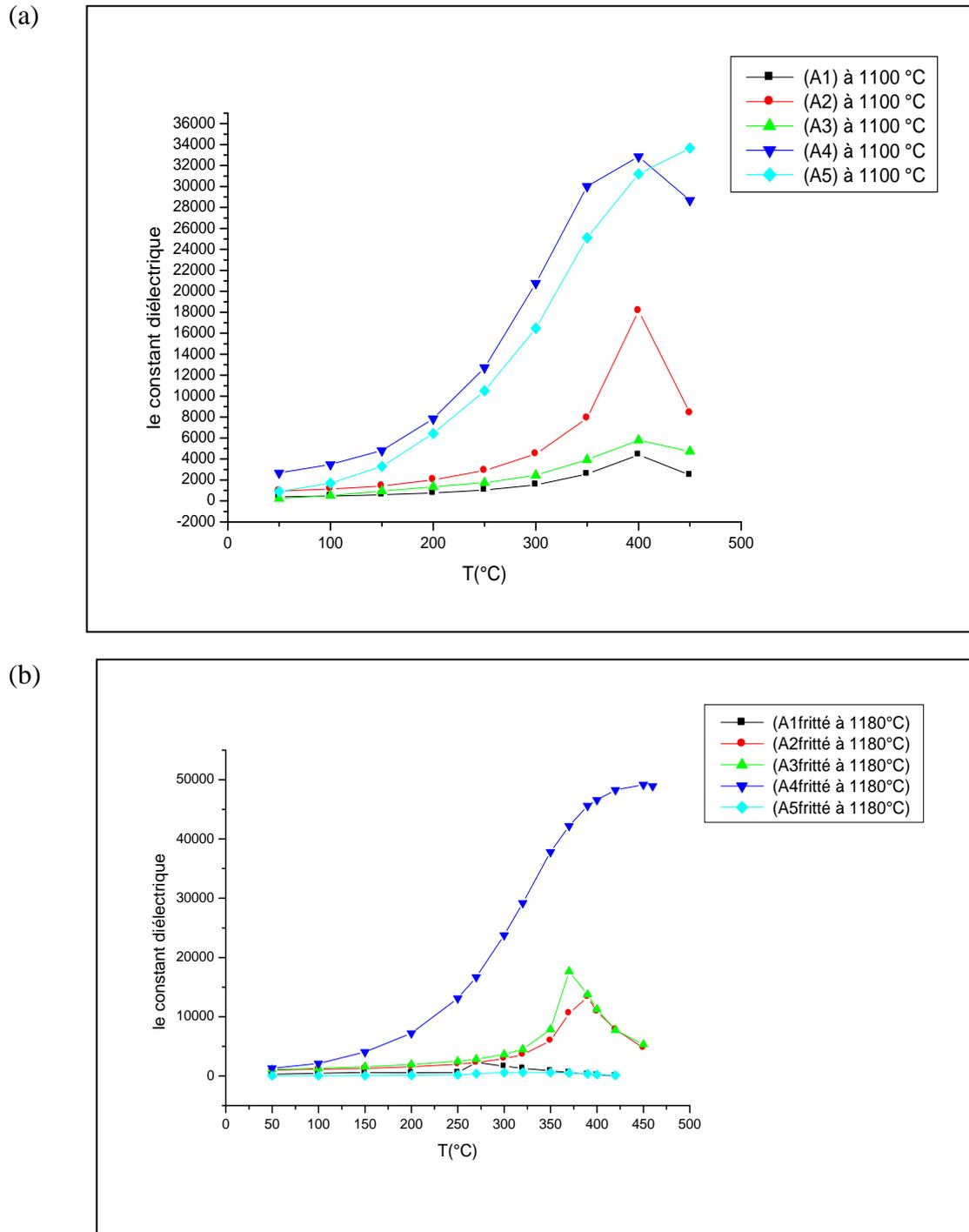


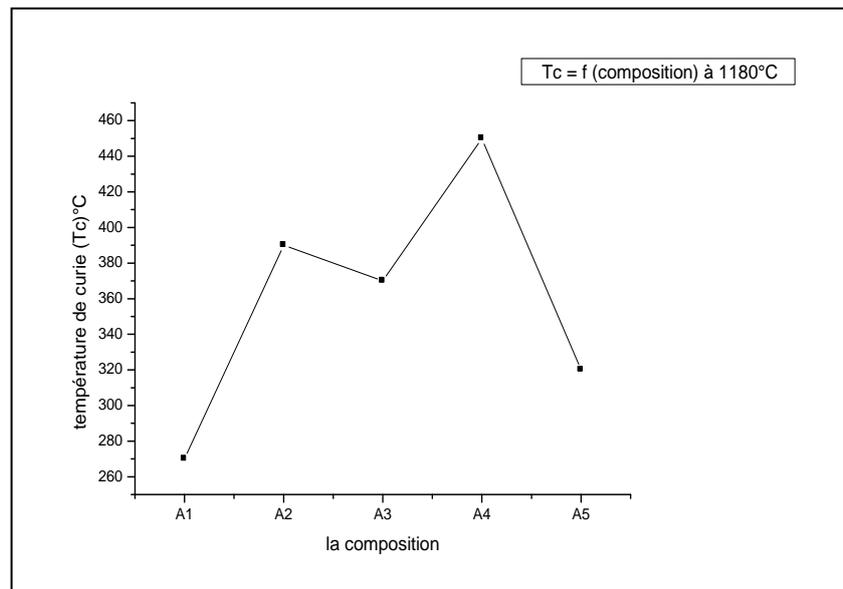
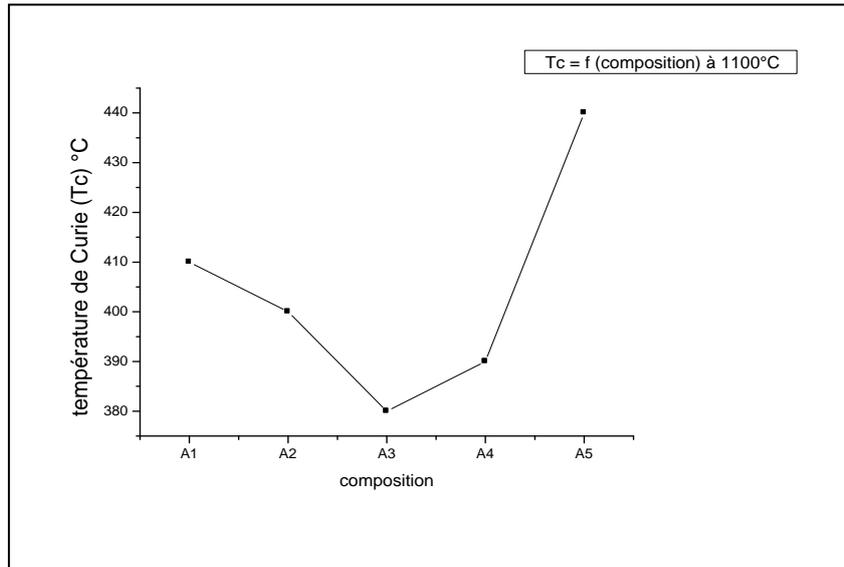
Figure IV.1 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour L'ensemble des échantillons : a) 1100 °C, b) 1180 °C.

En dessous de la température de transition ( $T_c$ ), la distorsion de la structure pérovskite sous l'influence de la température est accompagnée d'un déplacement relatif des ions. Ceci engendre la majeure partie de la polarisation spontanée à l'échelle de la maille. Ainsi, les ions  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  et  $Pb^{2+}$  n'occupent plus respectivement le centre et les sommets de la maille, ils sont décalés dans l'une des directions principales du réseau cristallin. Ceci donne lieu à une polarisation spontanée de plus en plus importante jusqu'à atteindre une valeur maximale à  $T_c$ . Ces évolutions de la polarisation avec  $T_c$  permettent d'expliquer la valeur de  $\epsilon_r$  à cette température. La température de transition  $T_c$  correspond à la valeur maximale du pic de la constante diélectrique.

**La figure IV.2** donne l'évolution de la température de Curie en fonction de la composition pour les trois températures de frittage. A ces températures de frittage (1100 et 1180 °C), la température de Curie varie linéairement avec la variation de la composition (changement du taux de dopants),

On note une diminution de la température de Curie de l'échantillon de la composition A1 à l'échantillon de la composition A3. Ensuite une augmentation de cette température de composition A3 à l'échantillon de la composition A5. On constate qu'à la température de frittage 1100 °C, la température de Curie est maximale pour la composition A5 ( $T_c = 440^\circ\text{C}$ ).

Pour la température de frittage 1180 °C, la température de Curie augmente progressivement jusqu'à l'échantillon de la composition A2, puis une diminution notée de cette valeur pour l'échantillon de la composition A3. La température de Curie augmente de nouveau pour l'échantillon de la composition A4, cette composition incluse dans la FMP prend un maximum de  $T_c = 450^\circ\text{C}$  puis elle diminue pour la composition A5.

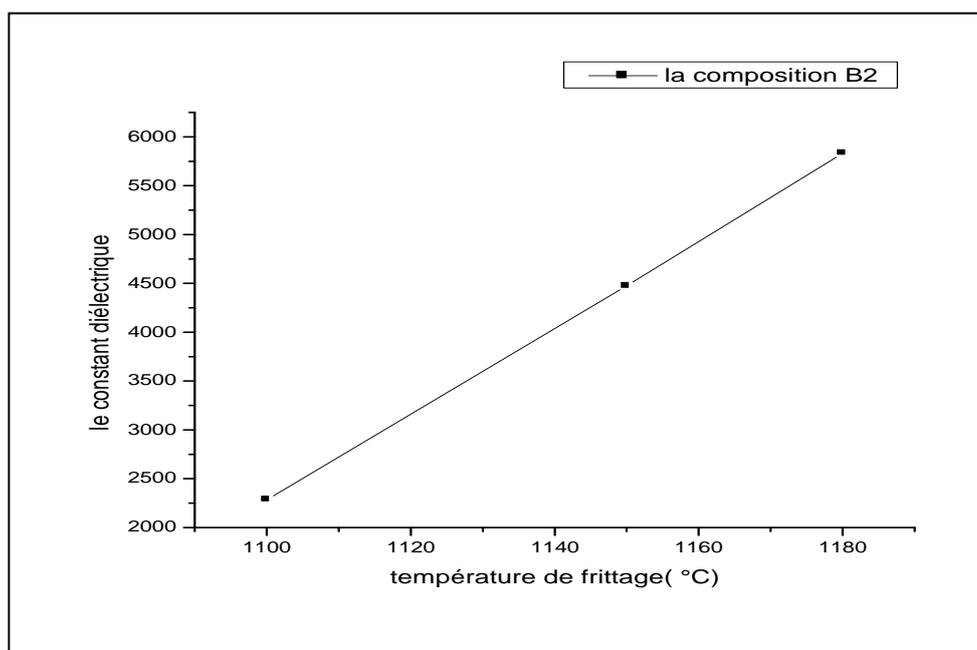
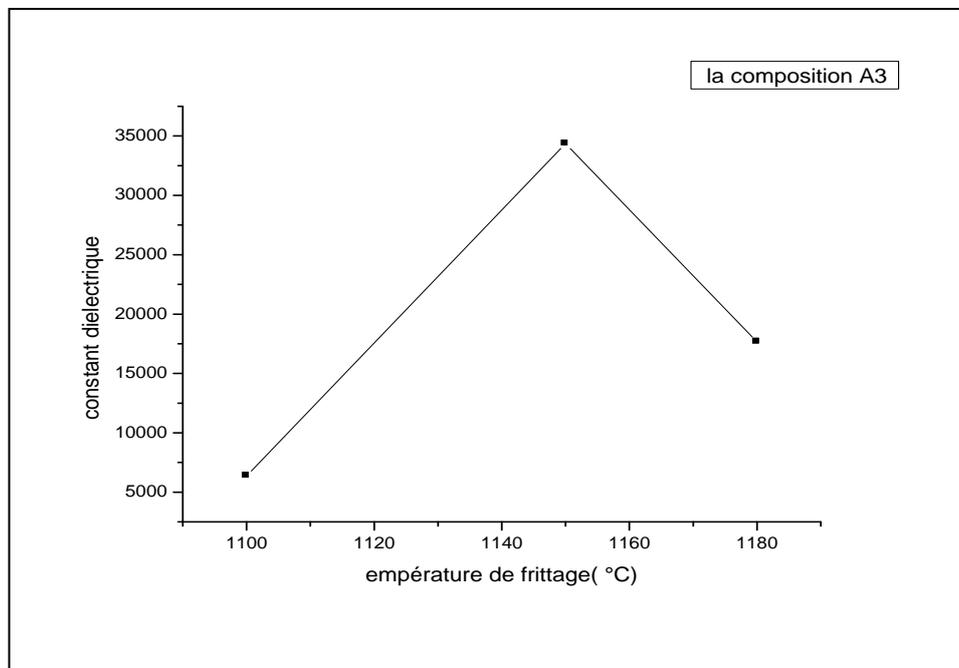


**Figure IV.2 : Evolution de la température de Curie en fonction de la composition**

### V.2.2 Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage

L'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage pour deux échantillons( A3 pour la section « A », et B2 pour la section « B ») est représentée par la **figure IV.3** On constate que la permittivité diélectrique augmente avec l'augmentation de la température de frittage, et atteint une valeur maximale à 1150 °C pour L'échantillon A3 ce qui présente une meilleure valeur de la constante diélectrique (34349,8791) comparable avec des autres valeurs des compositions frittées à 1150 °C.

Pour la composition B2, on observe que la constante diélectrique augmente progressivement en fonction de la température de frittage jusqu'à atteindre la valeur maximale à 1180 °C, la valeur correspondante du constant diélectrique est (5831,3312).



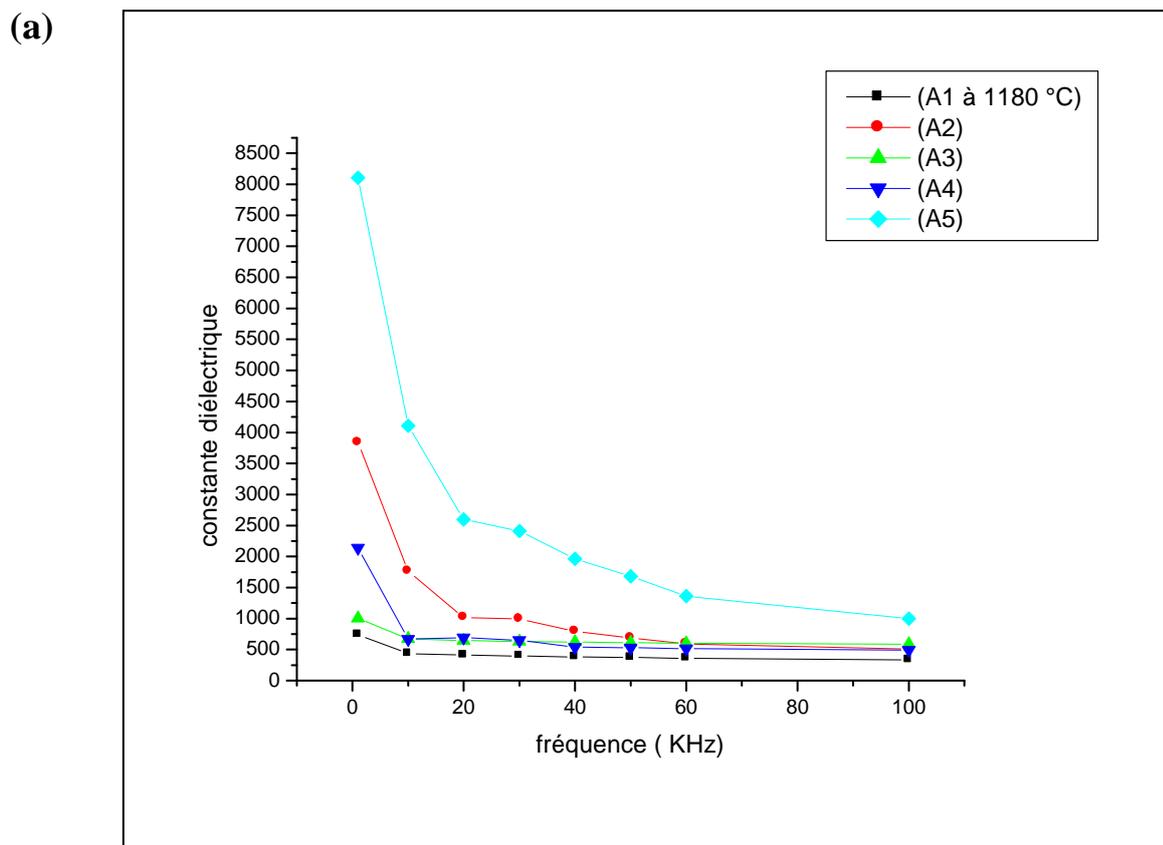
**Figure IV.3 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température De frittage.**

### IV.2.3 Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence

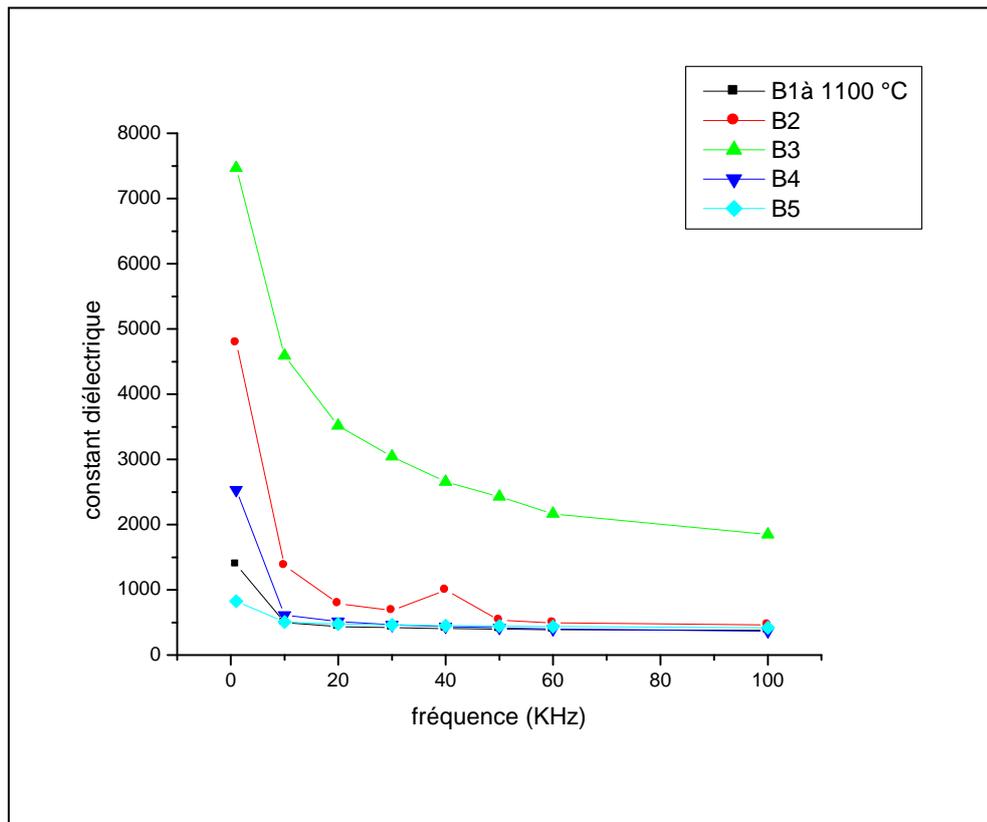
Les courbes de la **figure IV.4** montre la variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour l'ensemble des échantillons : frittés à température 1180 °C(**a**), des échantillons frittés à température 1100 °C(**b**), frittés à température 1100 °C, 1150 °C et 1180°C(**c**).

Sur les courbes  $\epsilon_r = f(F)$ , on constate que les différents échantillons gardes les mêmes allures (pour la section « A » et « B ») et à différentes températures, c'est-à-dire la constante diélectrique montre une diminution quand la fréquence augmente pour l'ensemble des échantillons.

Certains auteurs [6-7] expliquent la valeur maximale du constant diélectrique à température ambiante et à des valeurs faibles de fréquence par l'existence des différents types de polarisations.



(b)



(c)

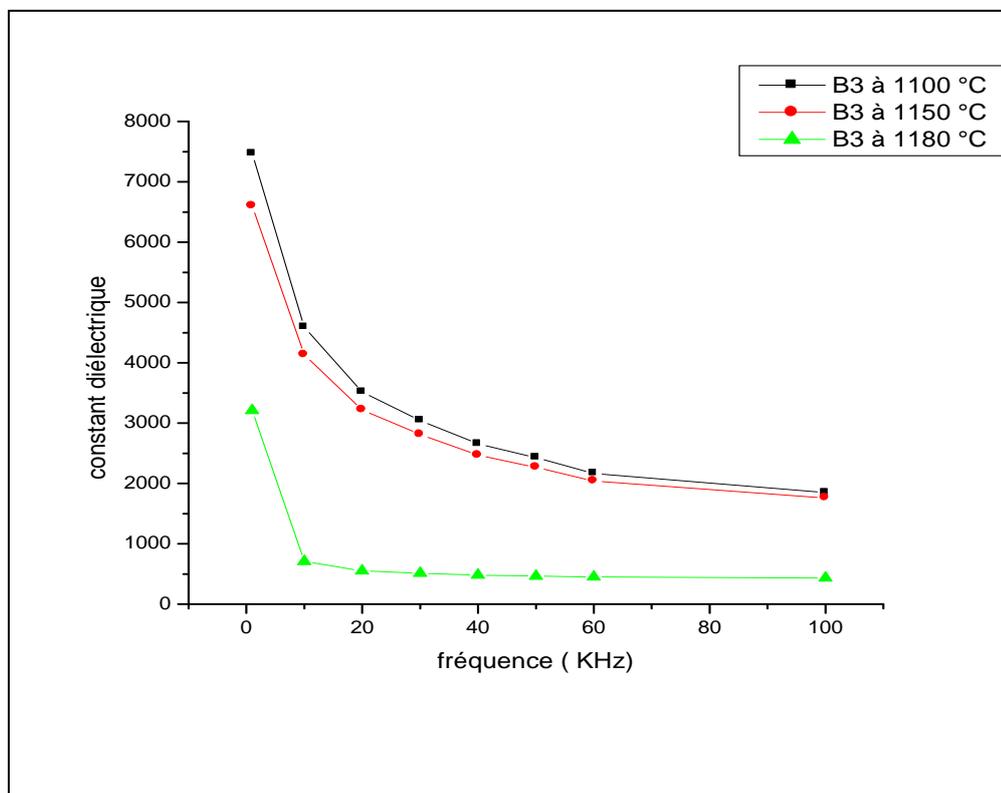


Figure IV.4: Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence

### IV.3.FACTEUR DE DISSIPATION (PERTES DIELECTRIQUES ( $\text{tg}\delta$ ))

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

#### IV.3.1 Evolution des pertes diélectriques ( $\text{tg}\delta$ ) en fonction de la température

Ce facteur qui varie selon la température et la fréquence, joue un rôle important particulièrement dans les circuits à hautes fréquences. Les courbes de **la figure IV.5** (a, b) présentent la variation du facteur de dissipation en fonction de la température pour les échantillons A3, B2 frittés aux différentes températures (1100, 1150 et 1180 °C) à une fréquence de mesure de 1kHz.

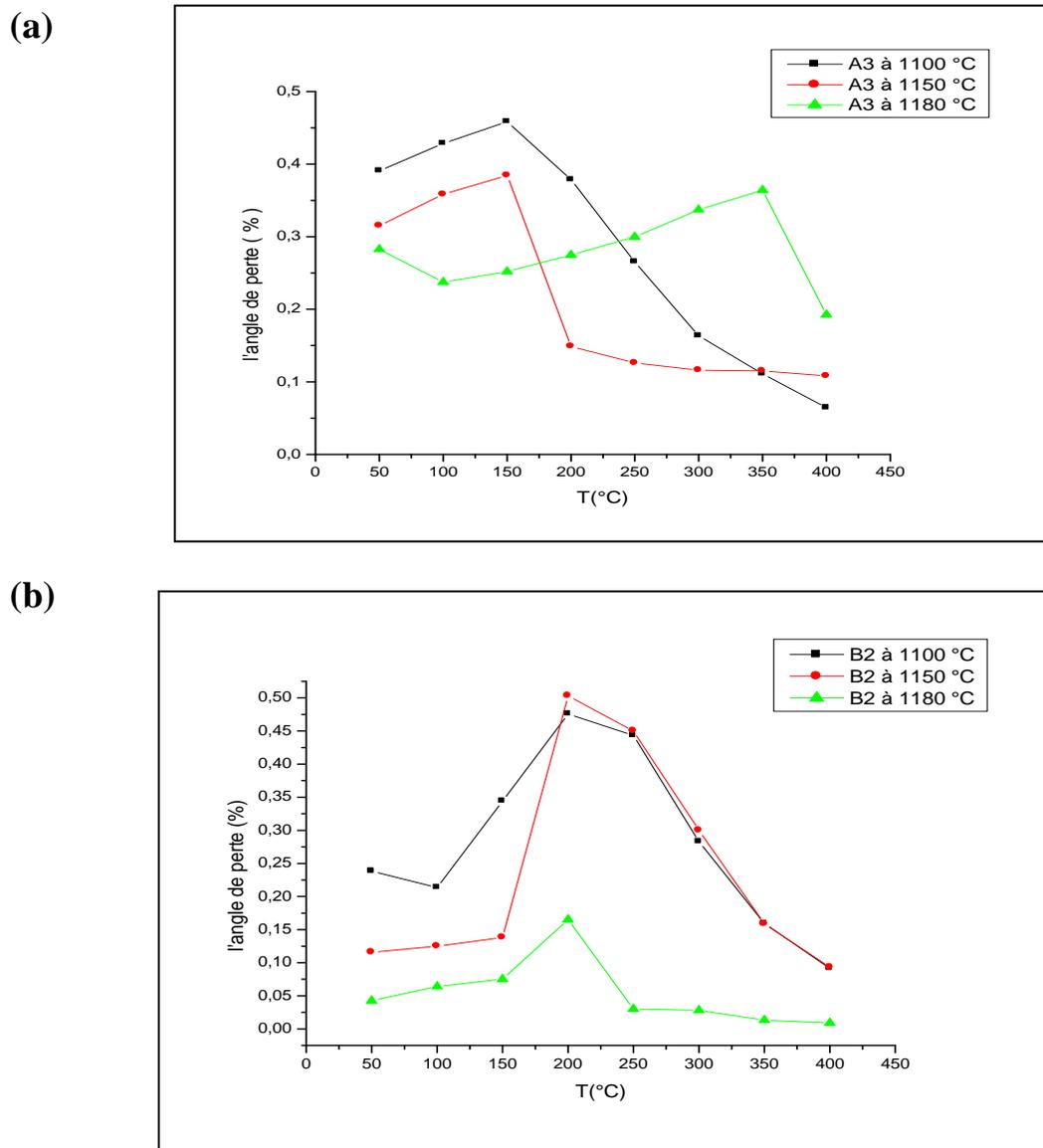
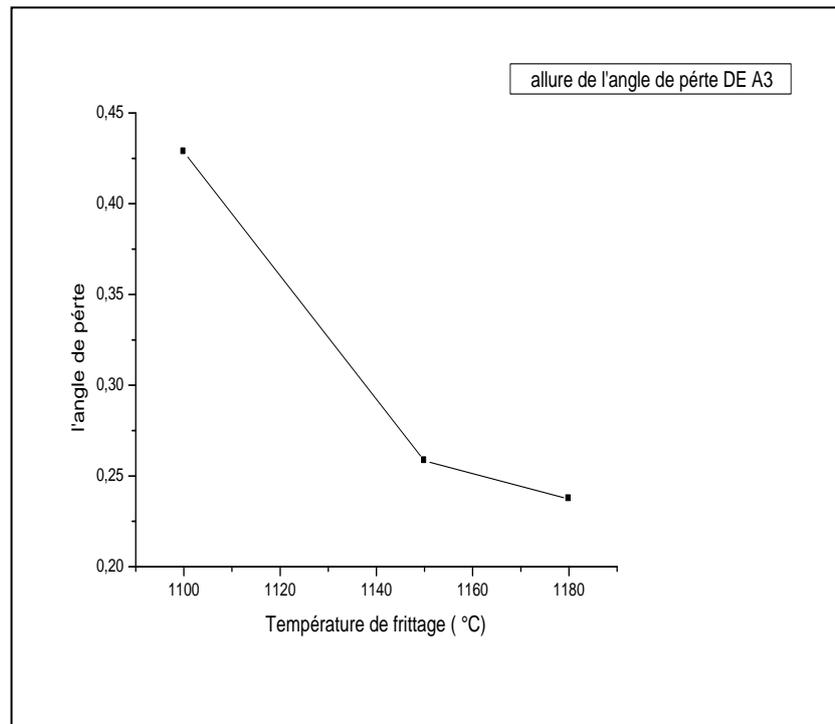


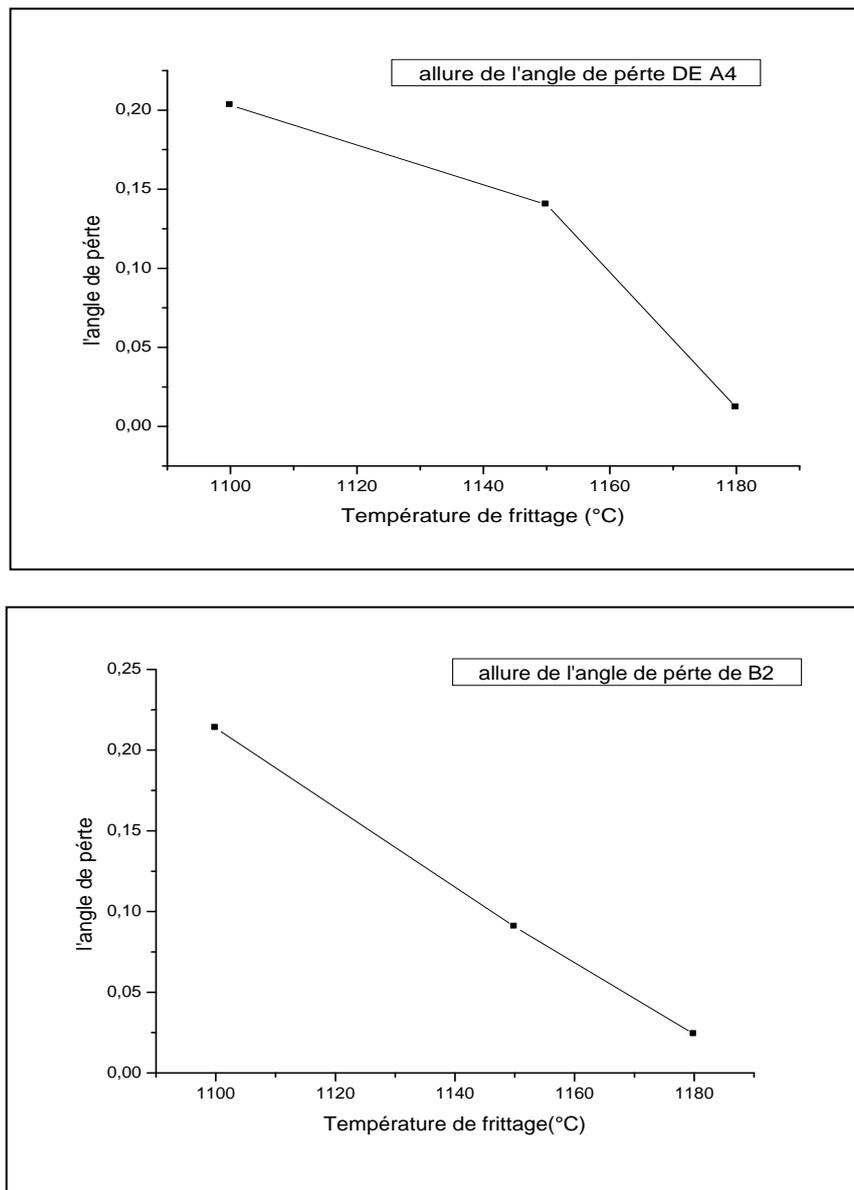
Figure IV.5 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la température

Pour l'ensemble des échantillons frittés à 1100, 1150 et à 1180°C, Les courbes donnant les variations de  $\tan \delta$  gardent la même forme (allure) quand on fait varier la température de frittage. L'existence d'une transition de phase F-P se traduit sur ces courbes par une variation plus ou moins brutale des pertes diélectriques. L'angle des pertes croît avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur maximale à la température de transition, qui traduit un maximum des pertes diélectriques du mélange, puis elle diminue. Cette diminution causée par l'augmentation de la température entraîne une détérioration des propriétés du matériau qui sont liées au mouvement des murs de domaines [8-9].

#### IV.3.2 Etude du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage

La figure IV.6 représente la variation de l'angle des pertes en fonction de la température de frittage (1100, 1150, 1180 °C). On constate que le facteur de dissipation décroît avec l'augmentation de la température de frittage jusqu'à atteindre des valeurs minimales à la température 1180 °C pour l'ensemble des échantillons. A cette température, l'angle des pertes est presque négligeable pour l'échantillon B2 et A4 (de l'ordre 0,024 pour B2 , 0,012 pour A4) comparable avec les autres valeurs de différents échantillons.





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

### IV.3.3 Etude du facteur de dissipation en fonction de la fréquence

La variation du facteur de dissipation de l'ensemble des échantillons en fonction de la fréquence aux différentes températures est illustrée par les courbes de **la figure IV.7** (a), (b) et (c). Sur ces figures, on peut observer clairement que les valeurs du facteur de dissipation diminuent au fur et à mesure que la fréquence augmente, ceci caractérise un comportement normal pour les ferroélectriques en général [10 -11]. Le résultat tiré à partir de ces courbes est : aux basses fréquences les pertes diélectriques sont très importantes qu'aux hautes fréquences, elles deviennent presque négligeables à des fréquences suffisamment élevées, tous

les moments se réorientent dans la direction du champ et tous les mécanismes de la polarisation sont concernés. La polarisation est alors maximale implique un déphasage qui se produit entre le basculement du champ et la réorientation des moments dipolaires ; ce phénomène est à l'origine de la dissipation d'une partie de l'énergie du champ dans le matériau (encore appelées pertes diélectriques) autour d'une fréquence  $F_R$  dite de relaxation [12-13].

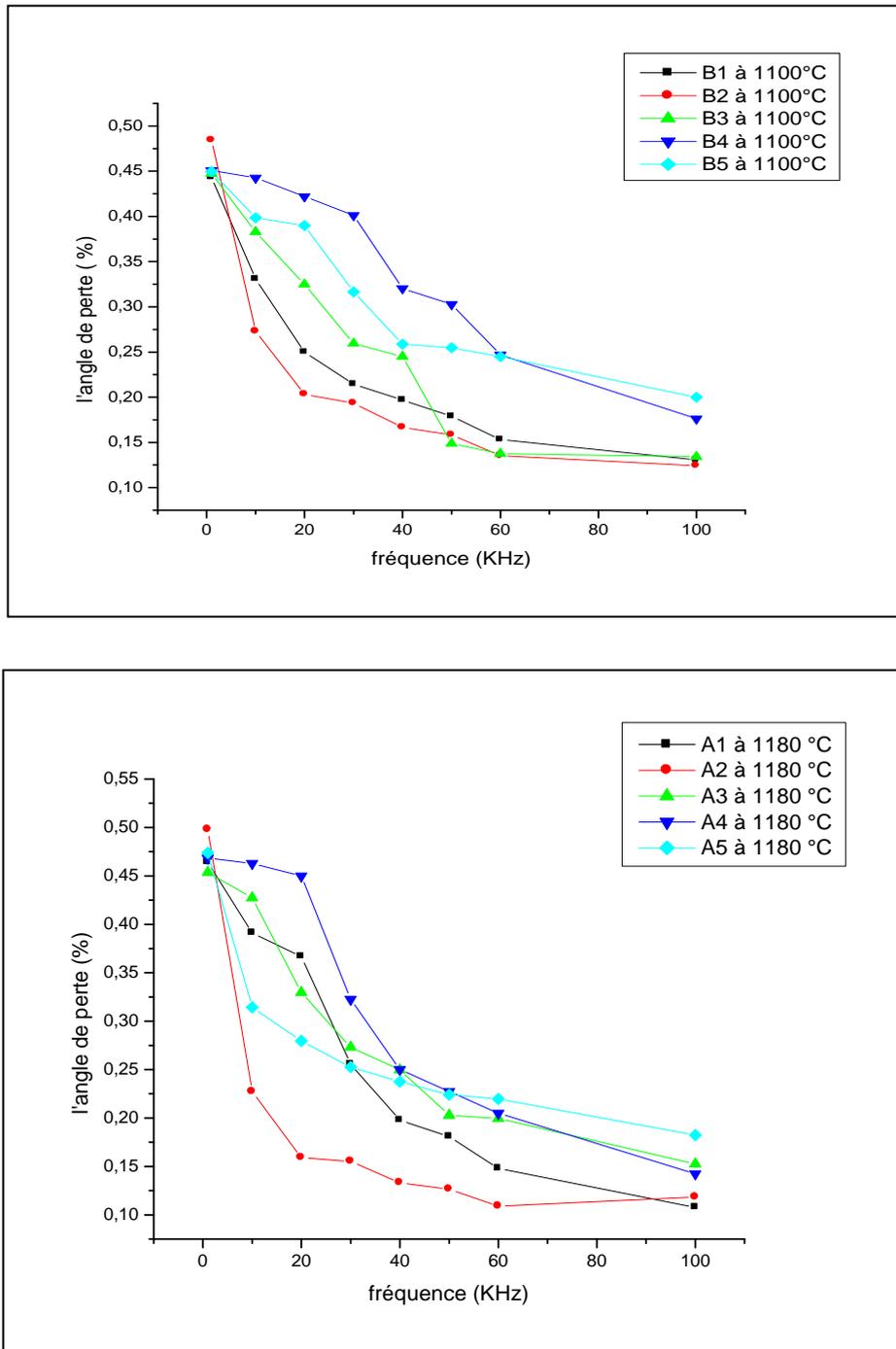
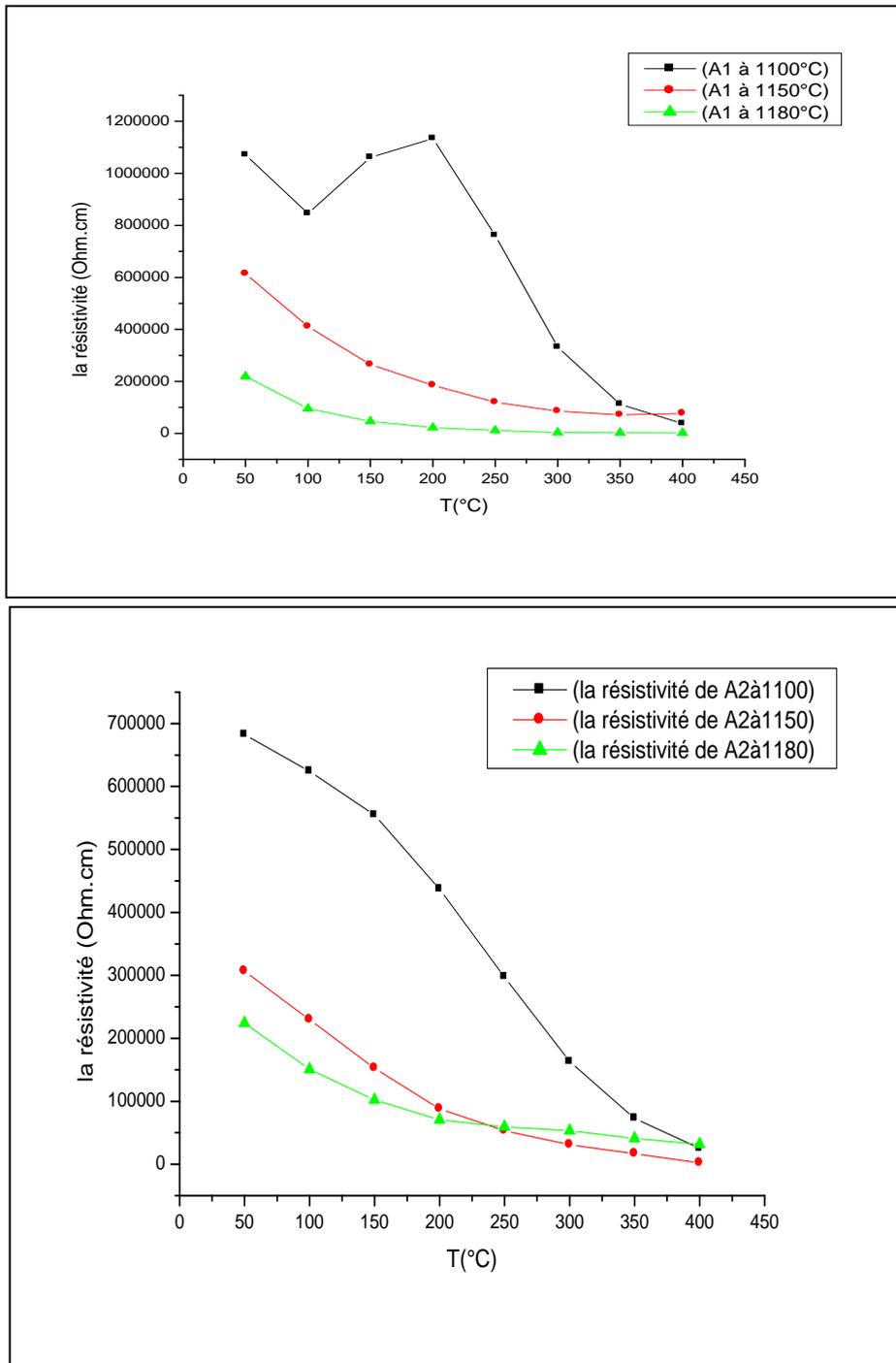


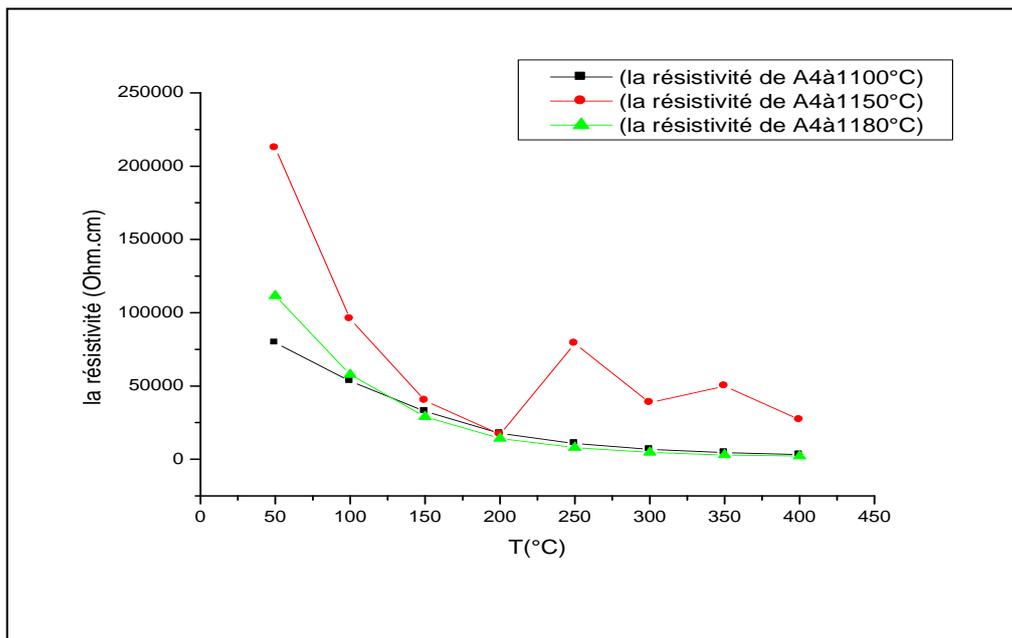
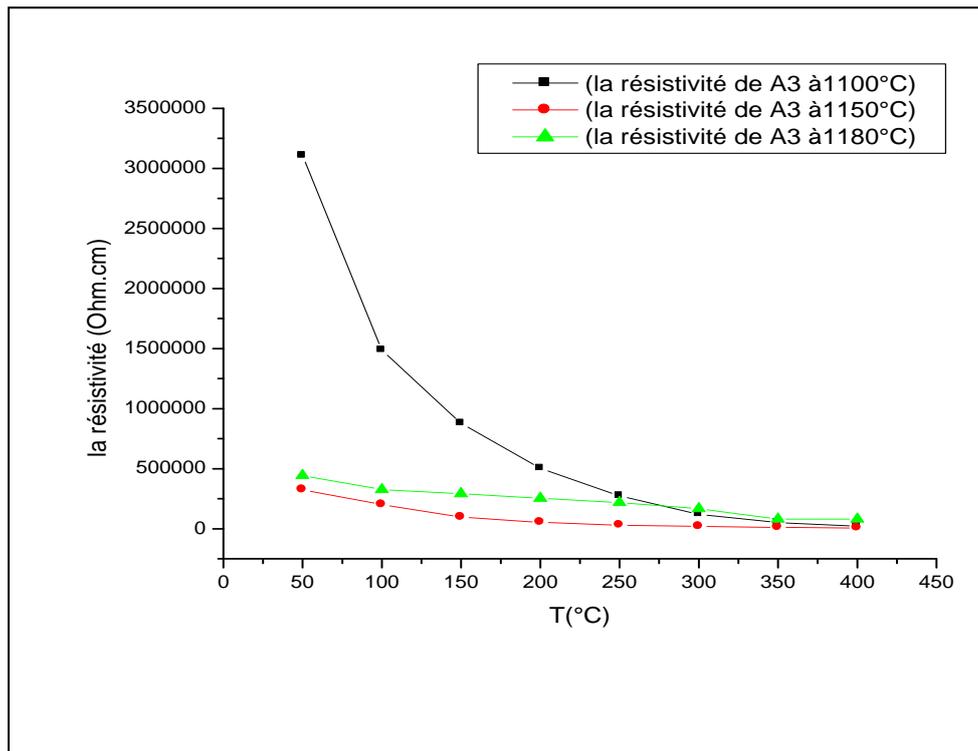
Figure IV.7 : Evolution de l'angle des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour tous les échantillons.

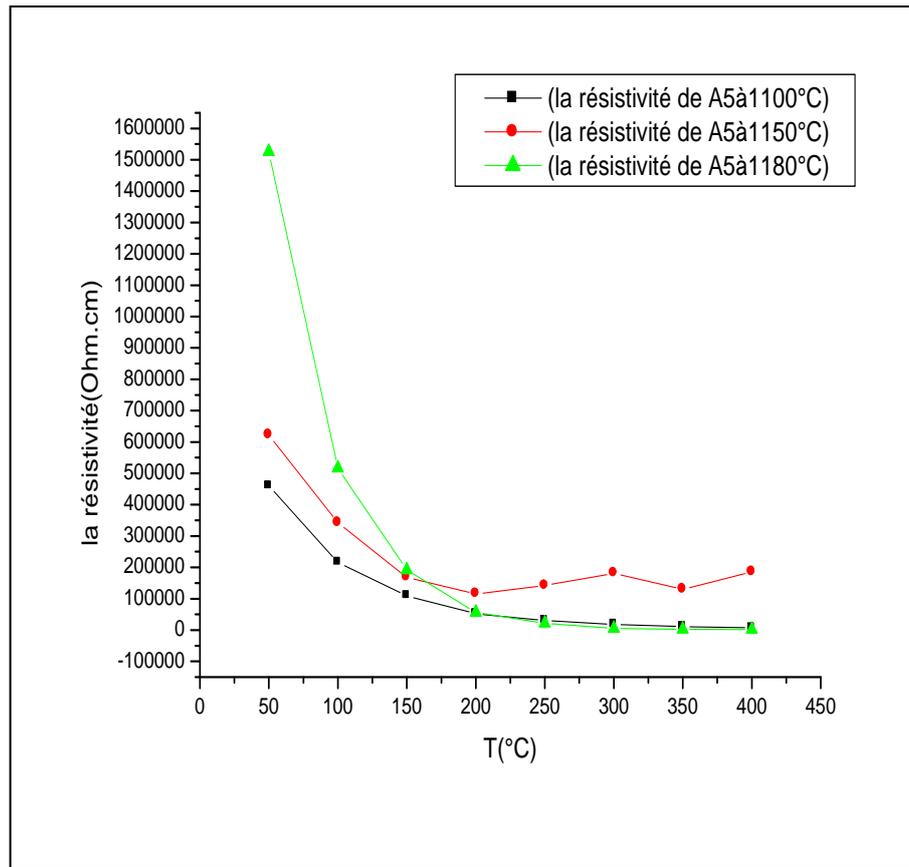
### IV.4 LA RESISTIVITE ( $\rho$ ) et LA CONDUCTIBILITE ELECTRIQUE ( $\gamma$ )

#### IV.4.1 Etude de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température

L'étude de la variation de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes températures (1100, 1150, 1180 °C) est représentée sur les courbes de **figure IV.8**





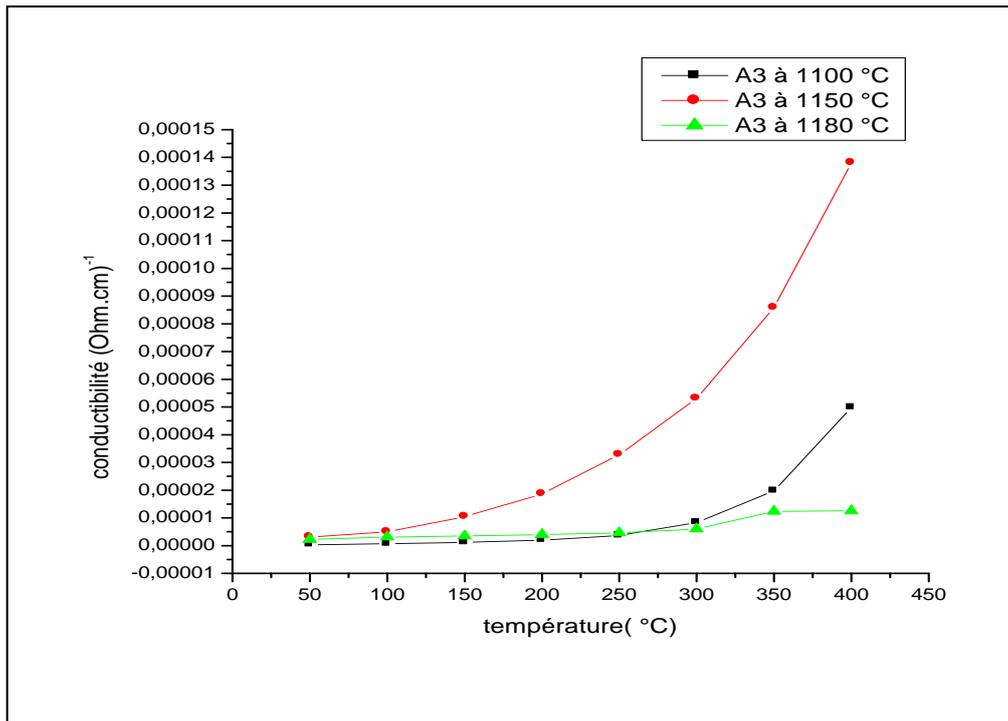


**Figure IV.8 : Variation de la résistivité en fonction de la température.**

Sur les courbes  $\rho = f(T)$ , on constate que la résistivité des matériaux de type PZT diminue avec l'augmentation de la température, car à haute température l'énergie thermique peut être suffisante pour rompre quelques liaisons ioniques ou covalentes et entraîne une certaine mobilité des ions.

La présence des dopants ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) entraîne des effets sur la diminution de la résistivité du matériau et par conséquent augmente sa conductibilité. Ceci est dû au non stœchiométrie du matériau après le dopage qui engendre l'apparition des sites vacants (en Pb ou en O). Ces sites vacants augmentent le nombre de charges dans le matériau ce qui décroît la résistivité du matériau.

En revanche, La conductibilité électrique varie en sens inverse de la résistivité, elle croît avec l'augmentation de la température .l'exemple est la composition A3 donné par la **Figure IV.9**. Elle peut atteindre une valeur maximale de  $\gamma = 1.3812 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  à 400 °C, pour la température de frittage 1150 °C et une valeur maximale à 400 °C de ( $\gamma = 0.49825 \cdot 10^{-4}$  ,  $0.1257 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  ) au températures de frittages 1100 et 1180 °C respectivement .

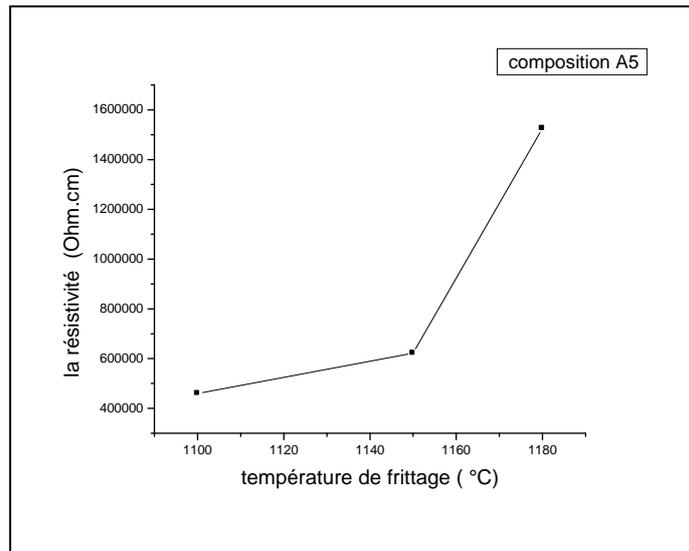


**Figure IV.9 :** Variation de la conductibilité en fonction de la température pour la composition A3 à différentes températures de frittage.

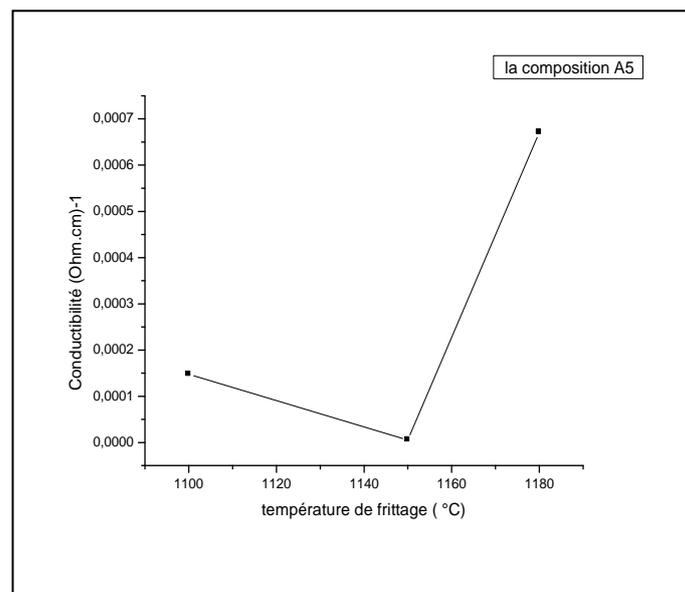
#### IV. 4.2 Etude de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température de frittage

La figure IV.10 donne l'effet de la température de frittage sur la variation de la résistivité(a) et de la conductibilité (b) pour l'échantillon A5 (comme exemple). Ces courbes montrent une augmentation de la résistivité en fonction de la température de frittage de 1100 °C à 1180 °C,

(a)

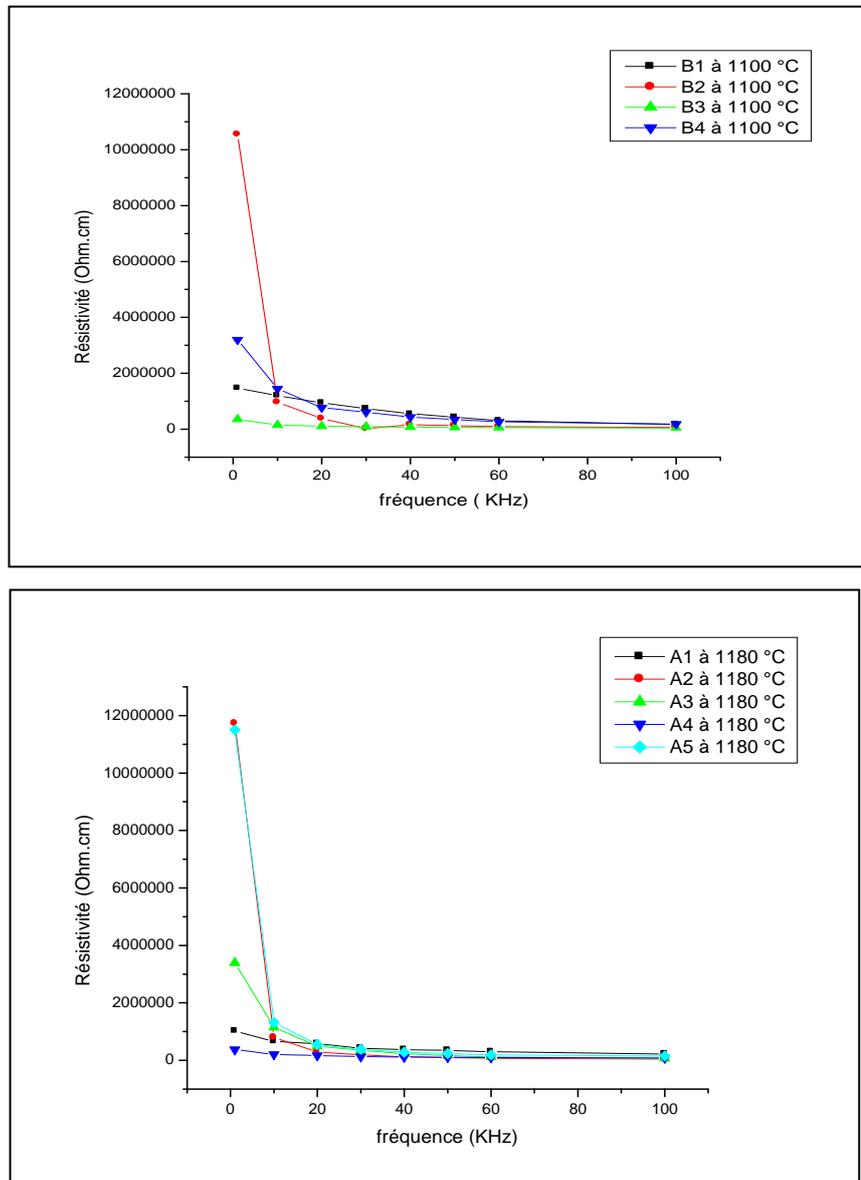


(b)



**Figure IV.10 : Variation de la résistivité : (a) et de la conductibilité (b) pour la composition A5 en fonction de la température de frittage**

### IV.4.3 Etude de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la Fréquence



**Figure IV.11 : Variation de la résistivité en fonction de la fréquence.**

Sur les courbes  $\rho = f(F)$ , on constate que la résistivité des matériaux de type PZT diminue avec l'augmentation de la fréquence.

## IV.5. LA RIGIDITE ELECTRIQUE

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

section « A » varie entre 4.05 KV/mm et 5.44 KV/mm. Et pour la section « B » varie entre 4.02 kV/mm et 5.13 kV/mm (**Tableau IV.1**)

**Tableau IV.1** Valeurs de la rigidité électrique des différents échantillons  
Frittés aux différentes températures

Echantillon	La tension de claquage (kV/mm)		
	à 1100 °C	à 1150 °C	à 1180 °C
A1	4.05	4.16	4.49
A2	4.05	4.68	4.08
A3	4.83	4.43	4.51
A4	4.05	5.13	<b>5.44</b>
A5	5.04	5.26	5.31
B1	4.91	4.68	4.41
B2	4.05	4.16	4.49
B3	4.08	5.076	4.31
B4	4.02	5.13	4.39
B5	5.04	5.26	4.65

#### IV.6. ETUDE DES PROPRIETES PIEZOELECTRIQUES

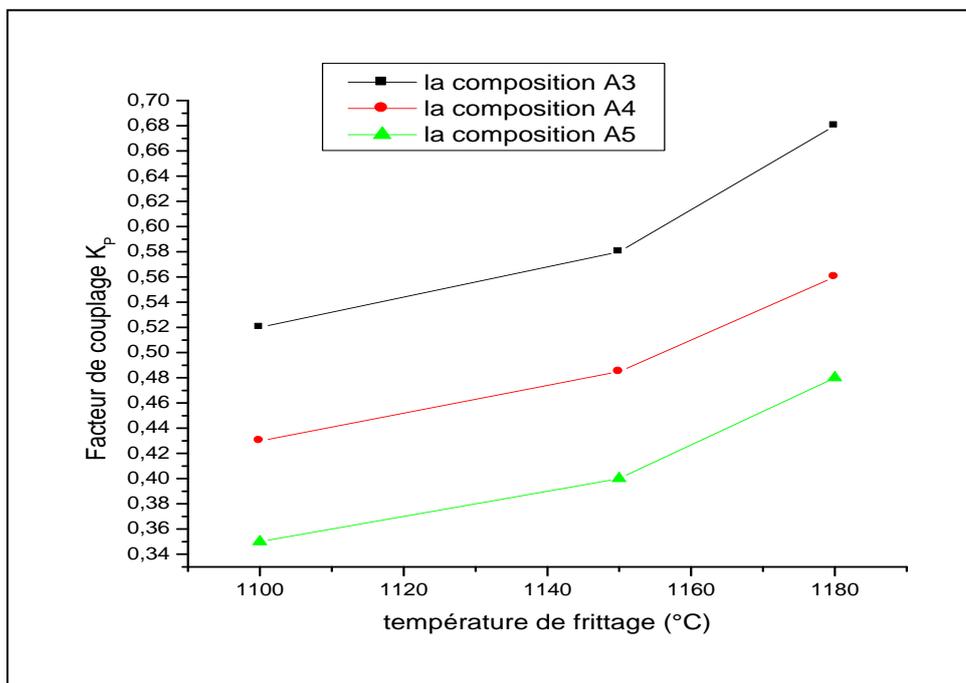
A fin de confirmer les résultats obtenus par l'étude morphologique des céramiques, l'analyse par diffraction des rayons X et l'étude des propriétés diélectriques, nous avons étudié les propriétés piézoélectriques des céramiques pour la composition près de la FMP (A4) Après 24 heures de l'opération de la polarisation, les coefficients piézoélectriques sont déterminés par la méthode de résonance – antirésonance pour une fréquence de mesure 1kHz.

## IV.6. 1.Le facteur de couplage électromécanique planaire $K_p$

### IV.6. 1.1.Evolution de $K_p$ en fonction de la température de frittage

Ce facteur qui traduit l'aptitude d'une céramique piézoélectrique à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique est le facteur piézoélectrique le plus important, sa réponse électromécanique est maximale pour des compositions près de la FMP.

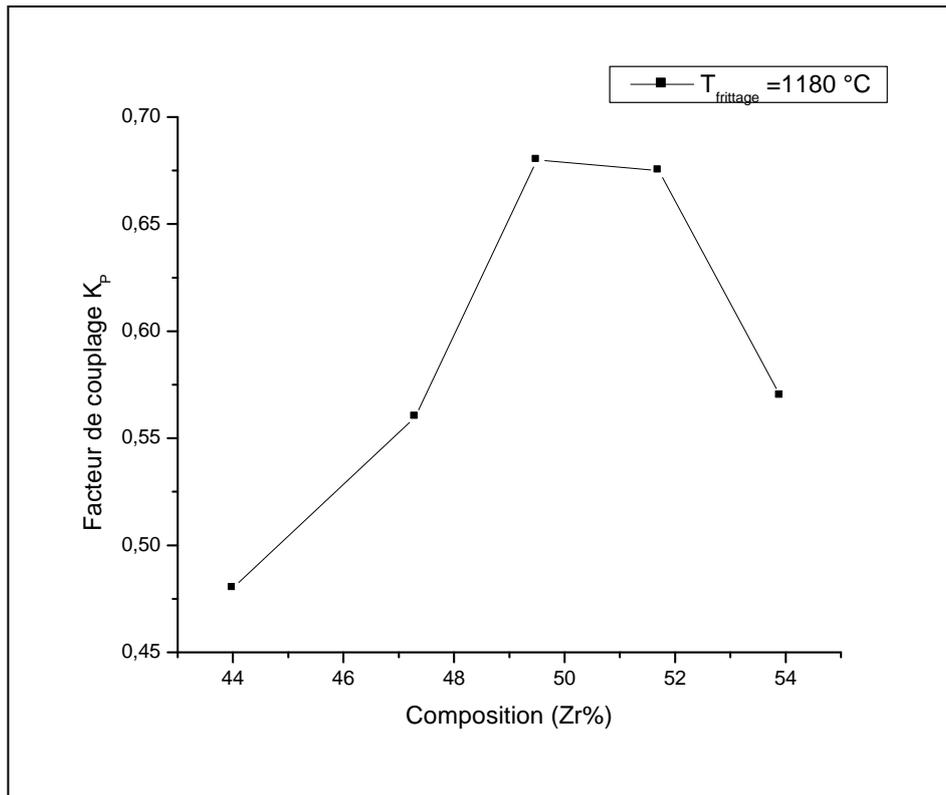
La **figure IV.12** montre l'évolution du facteur de couplage  $K_p$  des trois échantillons A3,A4, A5 en fonction de la température de frittage. Ce facteur augmente avec l'augmentation de la température de frittage, elle atteint un maximum de 0,480 pour l'échantillon A5; 0,560 pour l'échantillon A4 et 0,680 pour l'échantillon A3 à la température de frittage 1180 °C, ce qui confirme que 1180 °C est la température de frittage optimale.



**Figure IV.12 : Variation du facteur de couplage en fonction de la température de frittage.**

### IV.6. 1.2.Evolution de $K_p$ en fonction de la composition

La variation du facteur de couplage électromécanique planaire  $K_p$  est très sensible à la variation de la composition [changement de phase (T, R et T+R)]. Le rapport  $Zr/Ti$  varie de 44/56 à 53.9/46.1, la **figure IV.13** représente l'évolution de  $K_p$  en fonction du rapport  $Zr/Ti$  à température de frittage  $T_F = 1180$  °C.



**Figure IV.13 : Evolution du facteur de couplage en fonction de la composition ( taux de Zr (%)).**

On constate une augmentation du facteur de couplage avec l'augmentation du taux de Zr jusqu'à atteindre une valeur maximale à  $Zr = 49.5 \%$  ( $K_p = 0,680$ ), au delà de cette valeur de Zr on observe presque une stabilisation du facteur de couplage électromécanique planaire  $K_p$ , à  $Zr = 49.5-51.7 \%$ . la valeur de  $K_p = 0,675$  pour l'échantillon ( $Zr = 51.7\%$ ).

Heywang [14] et Isupov [15] ont expliqué l'augmentation de  $K_p$  par la prétention suivante: Pendant la polarisation du matériau, le degré d'alignement des domaines augmente ( $K_p$  augmente) et devient plus élevé dans la région de coexistence des phases tétragonale et rhomboédrique. Cette prétention a été soulignée et confirmée par Dantsiger et Fesenko [16].

#### IV.6. 1.3.Evolution de $K_p$ en fonction de la température

La variation de  $K_p$  en fonction de la température pour les trois compositions A5 (44/56), A4 (47.3/52.7) et B2 (53.9/46.1) est illustrée par la **figure IV.14**. On observe une augmentation légère du coefficient  $K_p$  avec l'augmentation de la température jusqu'à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  pour l'échantillon A3,  $200^\circ\text{C}$  pour l'échantillon A et  $250^\circ\text{C}$  pour l'échantillon A5, à partir de ces trois températures on constate une diminution progressive du facteur de couplage  $K_p$ . La diminution de  $K_p$  est due au fait que l'augmentation de la température favorise la mobilité des

ions, ceci engendre un bouleversement progressif des moments dipolaires qui s'orientent au hasard.

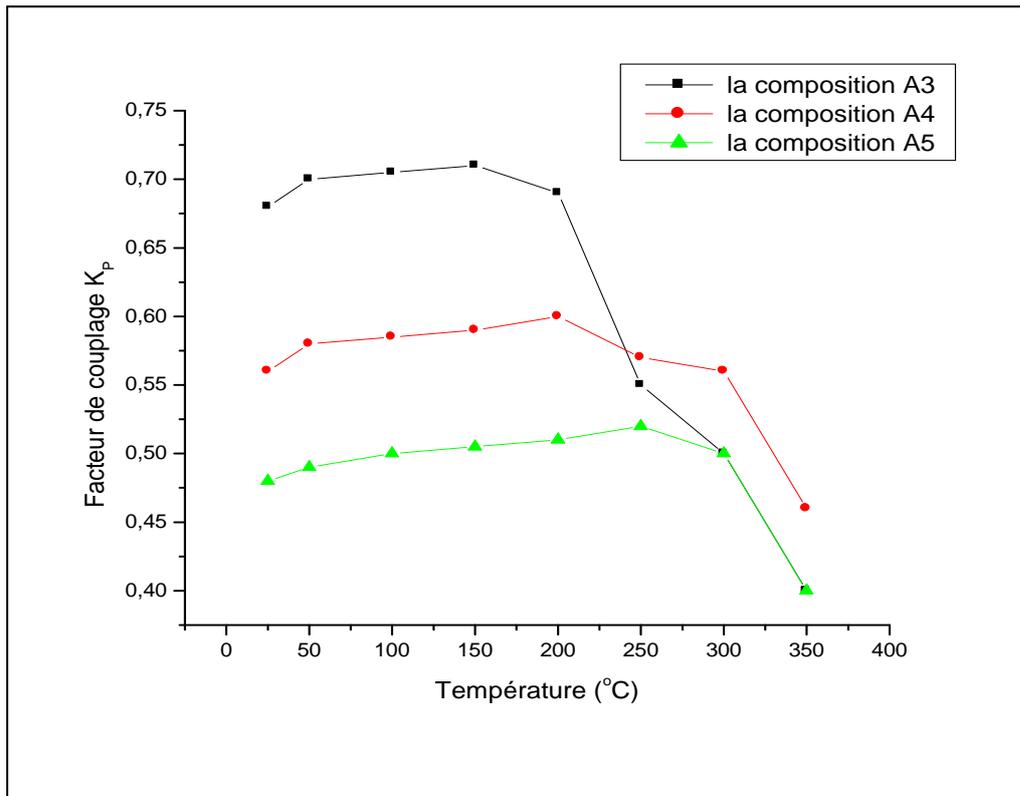
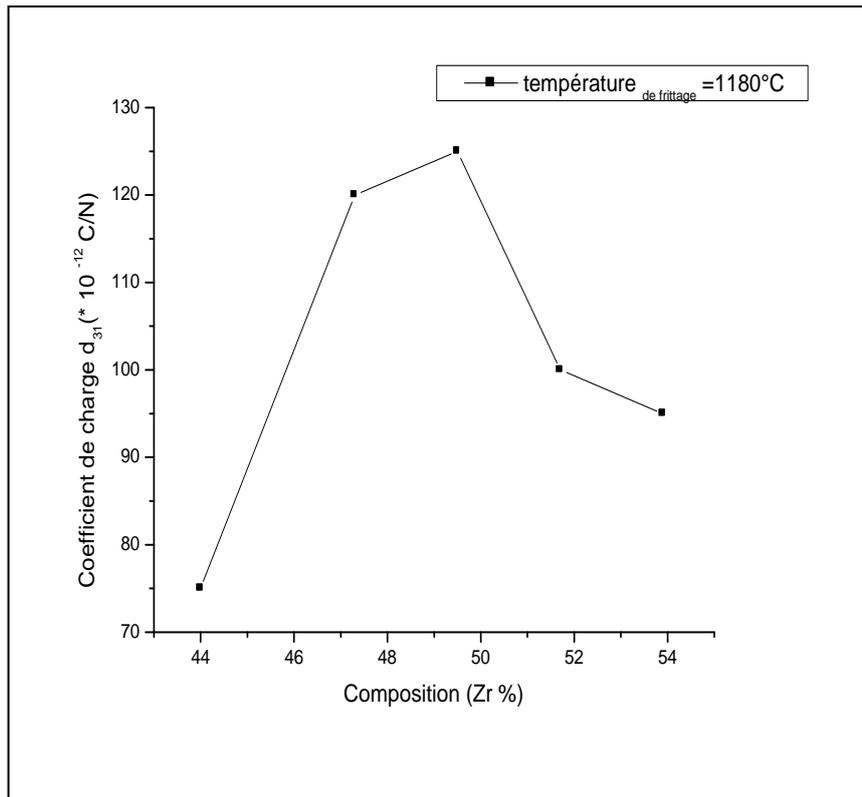


Figure IV.14 : Evolution du facteur de couplage en fonction de la température.

## IV.6. 2.Le coefficient piézoélectrique de charge $d_{31}$

### IV.6.2.1.Variation de $d_{31}$ en fonction de la composition ( taux de Zr)

La figure IV.15 montre la variation du coefficient piézoélectrique de charge  $d_{31}$  en fonction de la composition en ( taux de Zr) à la température de frittage 1180 °C. On remarque clairement que ce coefficient croit avec l'augmentation du taux de Zr et prend des valeurs maximales aux compositions incluses dans la FMP (échantillons A3, A4), ensuite une diminution notée de ce coefficient pour l'échantillon A5.

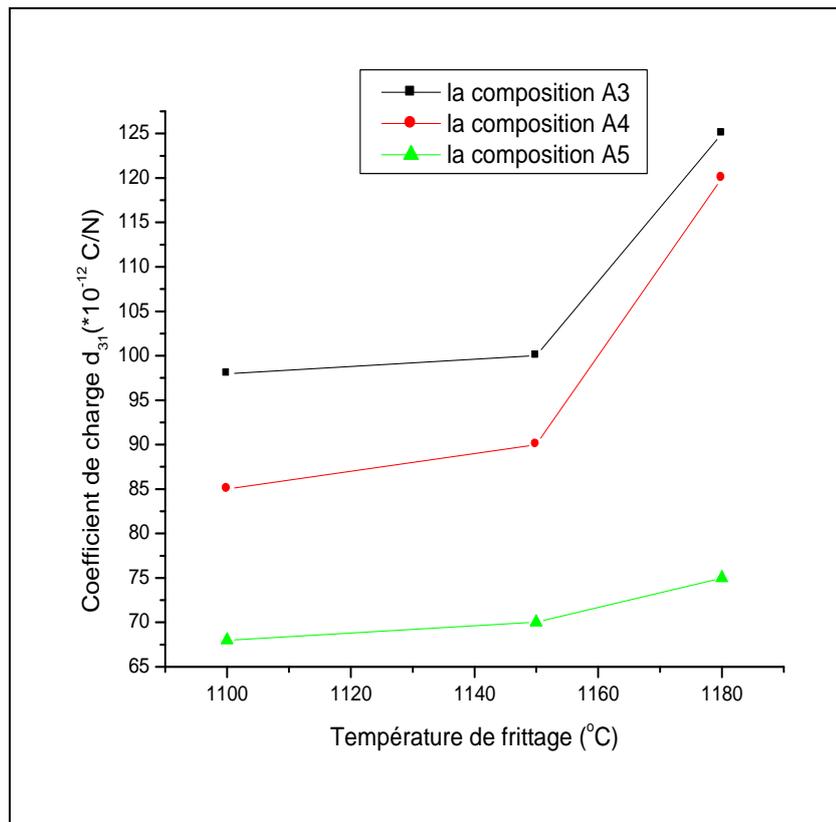


**Figure IV.15 : Variation du coefficient de charge en fonction de la composition en Zr.**

A la région de transition (T+R), la piézoélectricité atteint sa valeur maximale. Ceci est dû aux interactions piézoélectriques des cinq domaines existants ( $71^{\circ}$ ,  $109^{\circ}$ ,  $180^{\circ}$  pour la phase rhomboédrique et  $90^{\circ}$ ,  $180^{\circ}$  pour la phase tétragonale) [17].

#### **IV.6.2.2 Variation de $d_{31}$ en fonction de la température de frittage**

L'effet de la température de frittage sur la variation de  $d_{31}$  pour les trois échantillons (A3, A4 et A5) est représenté sur la **figure IV.16**.

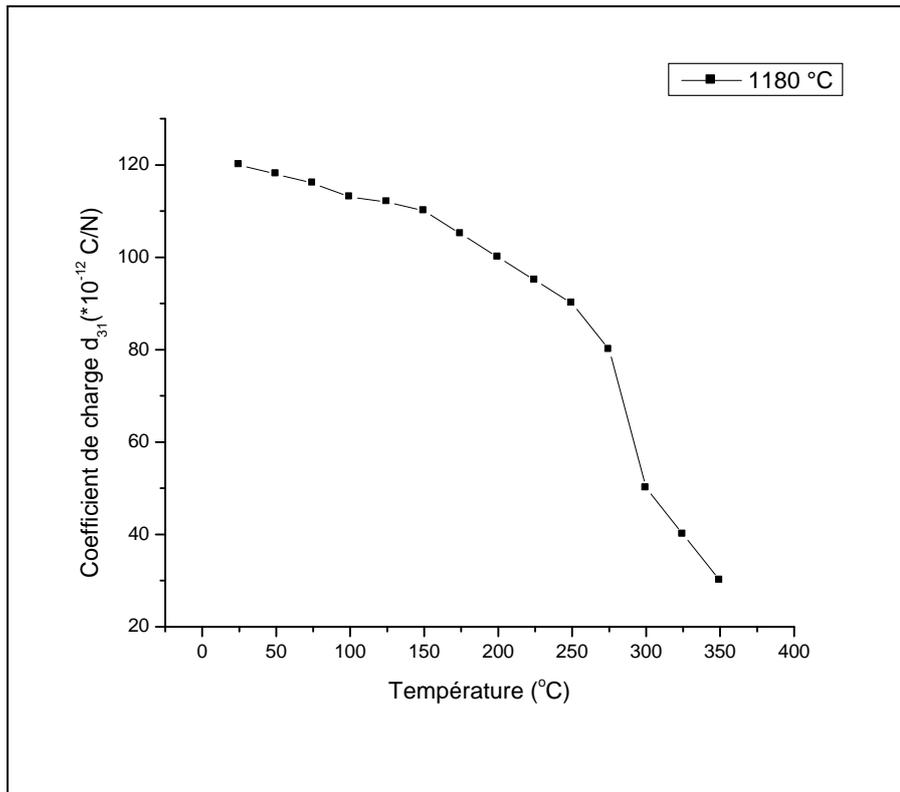


**Figure IV.16 : Variation du coefficient de charge en fonction de la température de frittage.**

Ces courbes montrent une augmentation du coefficient de charge  $d_{31}$  avec l'augmentation de la température de frittage jusqu'à atteindre une valeur maximale (pour les trois compositions) à la température de frittage optimale. Cette augmentation du coefficient  $d_{31}$  est expliquée par l'augmentation de la taille des grains durant le frittage à haute température [18].

#### IV.6.2.3. Variation de $d_{31}$ en fonction de la température

Si l'on trace l'évolution du coefficient de charge ( $d_{31}$ ) de la composition (47.3/52.7) en fonction de la température (**fig. IV.17**), on constate que ce coefficient diminue légèrement au début avec l'augmentation de la température (150  $^{\circ}$ C), au-delà de cette température la valeur du coefficient  $d_{31}$  diminue brutalement. Cette diminution est due aux agitations thermiques qui sont responsables du désordre dans le matériau.



**Figure IV.17 : Variation du coefficient de charge en fonction de la température pour la composition A4(47.3/52.7).**

### IV.6. 3. La variation du coefficient piézoélectrique de tension $g_{31}$

#### IV.6. 3. 1. La variation de $g_{31}$ en fonction de la température de frittage et du taux de Zirconium

Les courbes de la **figure IV.18** et **figure IV.19** présentent respectivement l'évolution du coefficient de tension  $g_{31}$  en fonction de la température de frittage et en fonction de la composition en Zr. On note sur la **figure IV.18**, que le coefficient  $g_{31}$  augmente avec l'augmentation de la température de frittage, cette augmentation peut être expliquée par l'augmentation de la taille des grains [19].

Sur la courbe  $g_{31} = f$  (la composition en Zr) de **figure IV.19**, on constate qu'en s'approchant de la frontière morphotropique de phase, le coefficient de tension devient de plus en plus grand. A titre d'exemple  $g_{31} = 17 \times 10^{-3}$  m.V/N pour la composition A4 (47.3/52.7) et de  $18.5 \times 10^{-3}$  m.V/N pour la composition A3 (51.7/48.3).

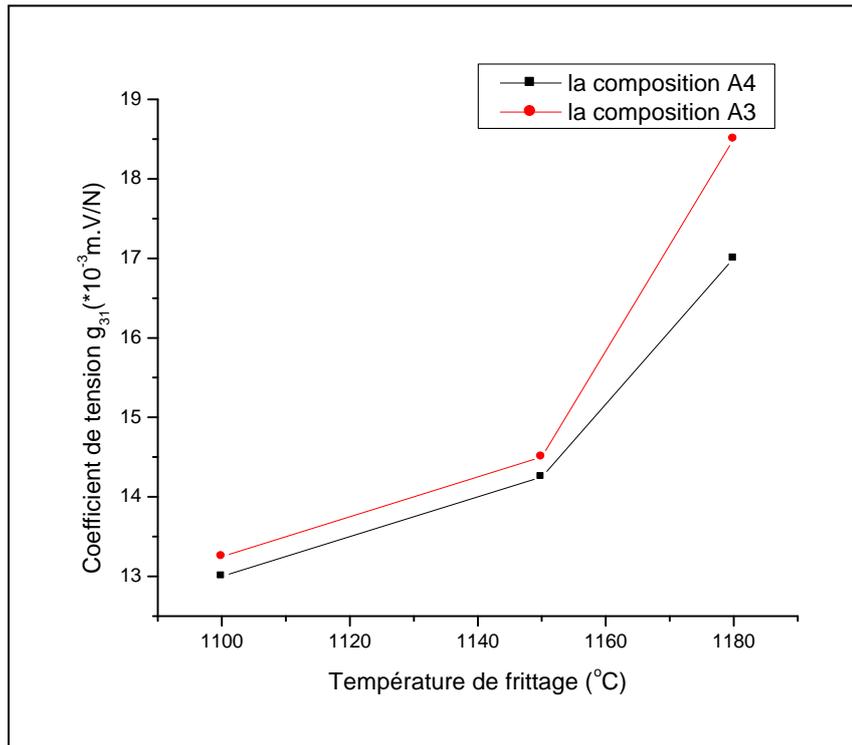


Figure IV.18 : Evolution du coefficient de tension en fonction de la température de frittage

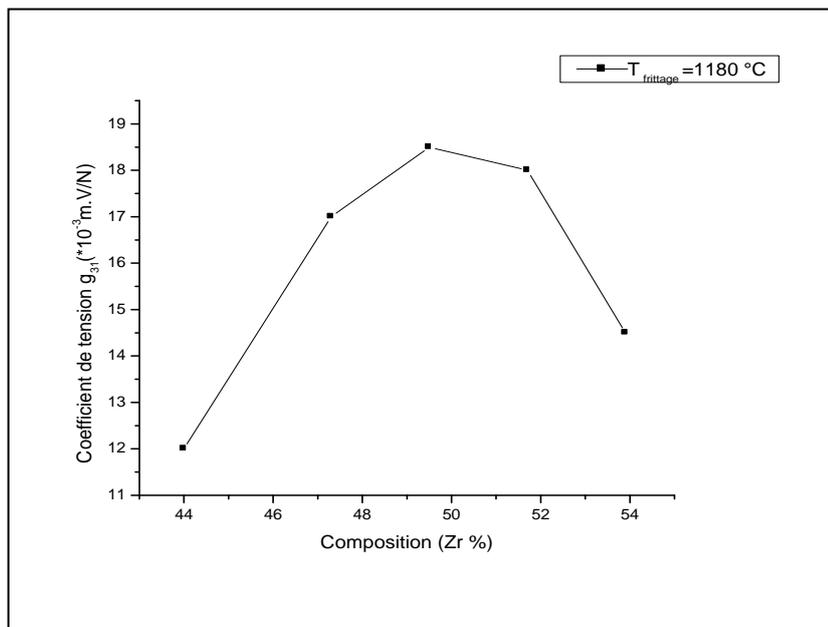
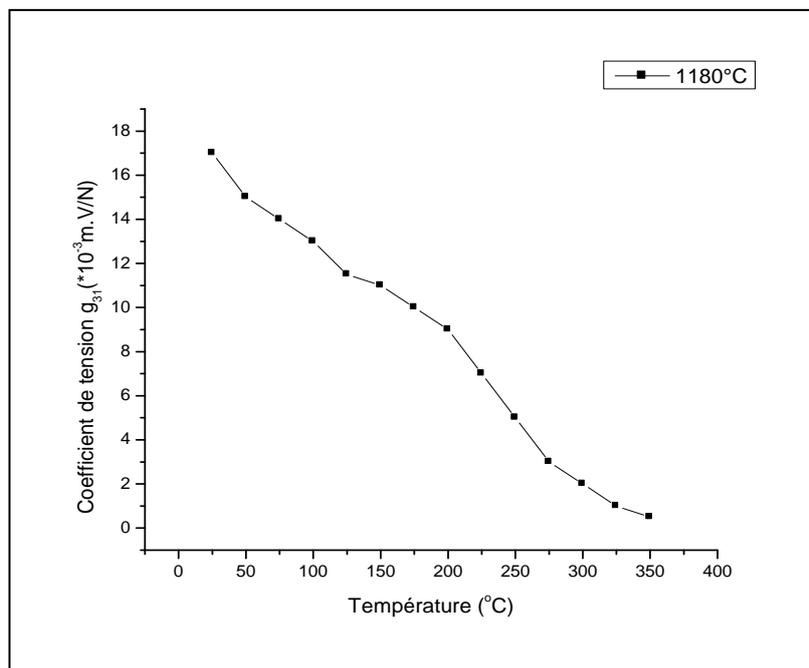


Figure IV.19 : Evolution du coefficient de tension en fonction de la composition en Zr (%).

### V.6. 3. 2. La variation de $g_{31}$ en fonction de la température

L'étude de l'évolution du coefficient de tension  $g_{31}$  en fonction de la température pour La composition A4 (47.3/52.7) à une température de frittage égale 1180 °C, est représentée sur la **figure V.20**. On constate que ce coefficient diminue quand la température augmente. De manière générale les coefficients piézoélectriques évoluent contrairement en fonction de la température. Ce qui aurait pour conséquence une diminution des propriétés piézoélectriques des compositions.



**Figure IV.20 : Evolution du coefficient de tension en fonction de la température pour La composition A4 (47.3/52.7).**

## IV.7. ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES

### IV.7. 1. Le facteur de qualité mécanique $Q_m$

#### IV.7.1.1. Evolution de $Q_m$ en fonction de la température de frittage et du taux de Zirconium

L'évolution du facteur de qualité mécanique en fonction de la température de frittage ou en fonction de la composition en Zr est de la même manière que celle pour  $d_{31}$  et  $g_{31}$ . C'est-à-dire, on observe une augmentation du facteur  $Q_m$  avec l'augmentation de la température de frittage.

Et Prendre des valeurs maximales à la température de frittage optimale 1180 °C (figure IV.21) et une augmentation aussi avec le taux de Zr jusqu'à atteindre des valeurs maximales pour les deux échantillons (A3,A4) (figure IV.22)

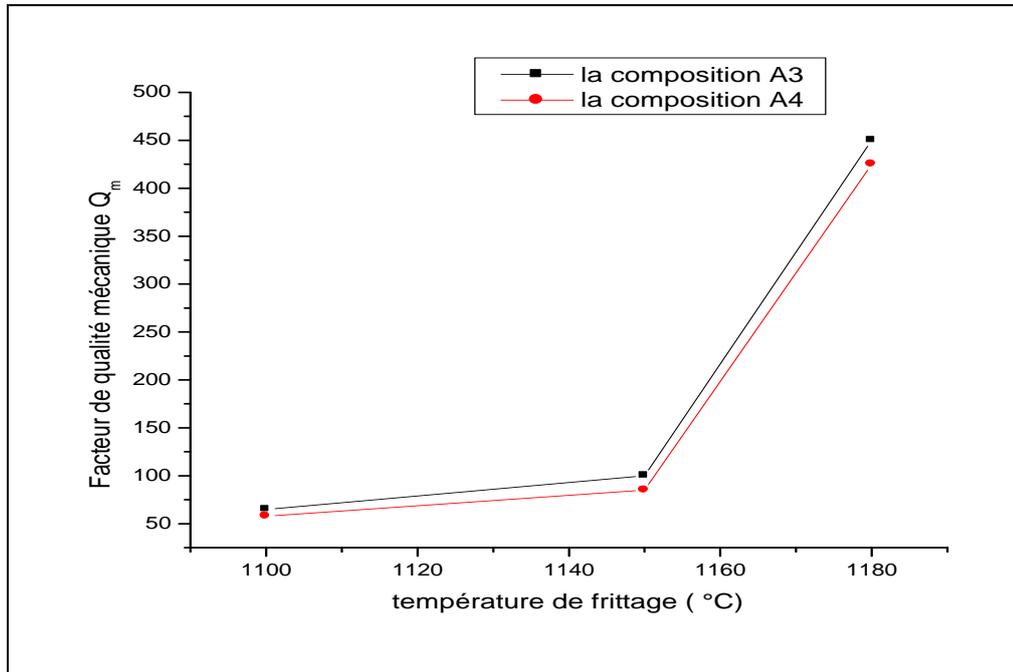


Figure IV.21 : Evolution du facteur de qualité mécanique en fonction de la température de frittage,

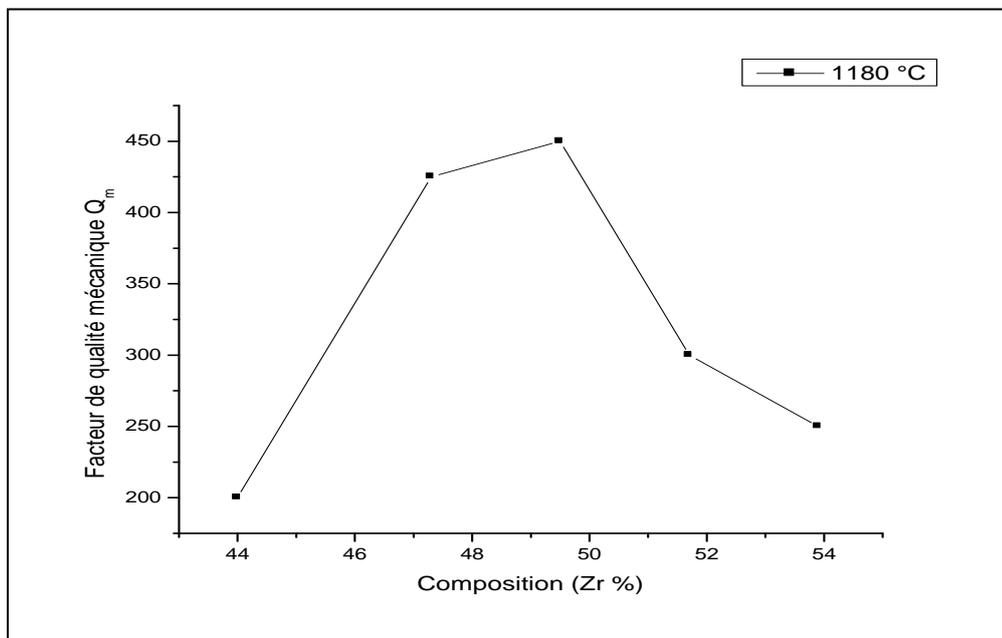
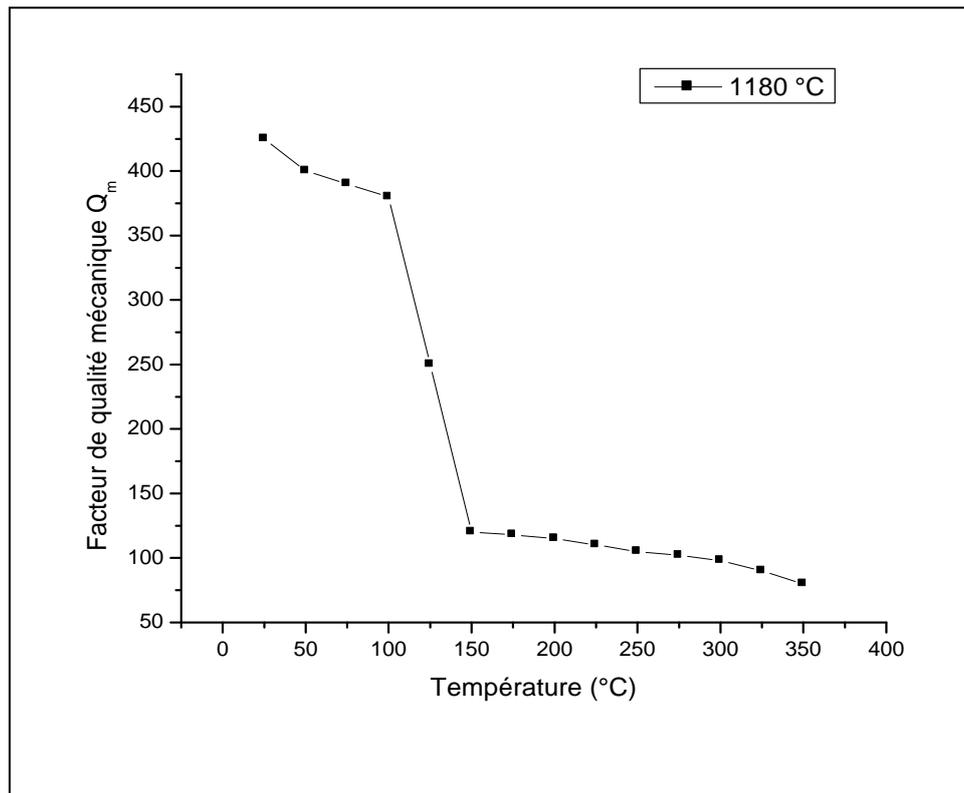


Figure IV.22 : Evolution du facteur de qualité mécanique en fonction de la composition en Zr (%).

### IV.7.1.2. Evolution de $Q_m$ en fonction de la température

L'influence de la température sur le facteur de qualité mécanique  $Q_m$  est présentée sur la **figure IV.23** pour la compositions (A4) à la température de frittage 1180 °C. Ces courbes montrent une diminution continue du facteur de qualité mécanique  $Q_m$  lorsque la température augmente.

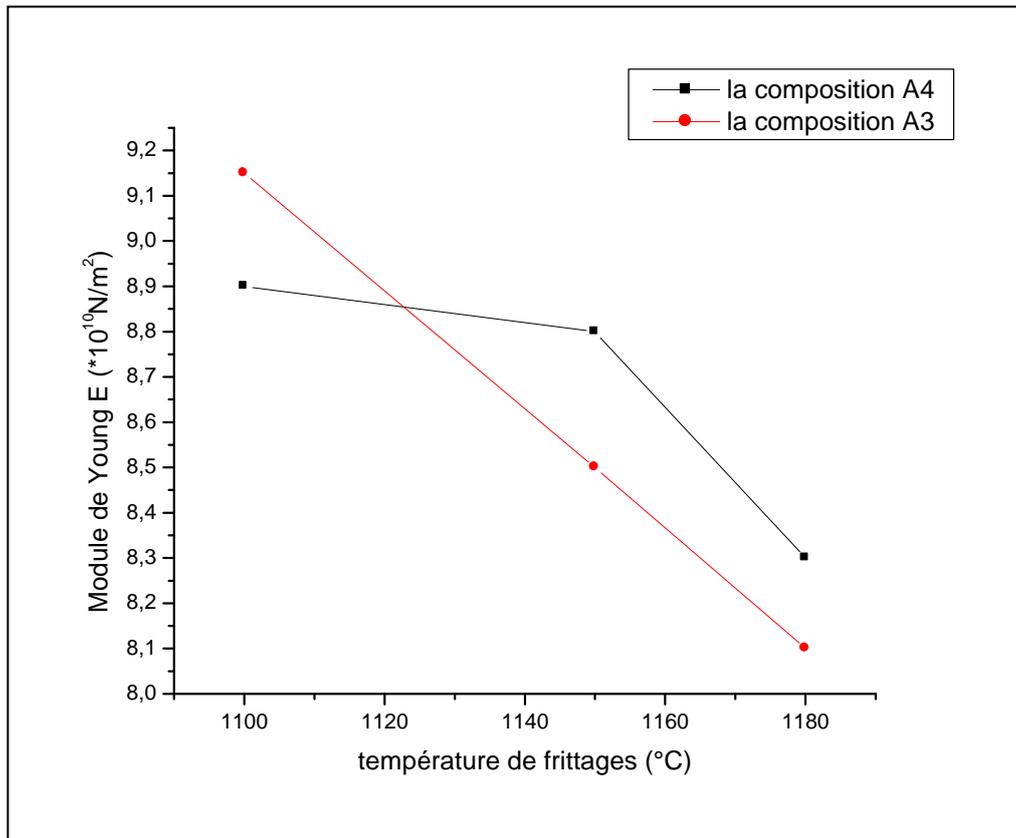


**Figure IV.23 : Evolution du facteur de qualité mécanique en fonction de la température pour la composition A4.**

## IV.7.2. Le module de Young E

### IV.7.2. 1. Variation de E en fonction de la température de frittage

La **figure IV.24** montre l'évolution du module de Young en fonction de la température de frittage. Les valeurs du module de Young E des trois échantillons diminuent au fur et à mesure que la température de frittage augmente et il atteint des valeurs minimales à la température de frittage optimale (1180°C).



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

#### **IV.7.2. 2.Variation de E en fonction de la composition en Zr**

L'évolution du module de Young E pour l'échantillons frittés à 1180 °C, est représentée sur la **figure IV.25** en fonction de la composition en Zr. Cette courbe montre une diminution progressive du module de Young E avec l'augmentation de la composition en Zr. La diminution de ce facteur pourrait être expliquée par la diminution progressive de la tétragonalité (augmentation du taux de Zr) et les forces d'attraction qui empêchent la vibration des dipôles [20].

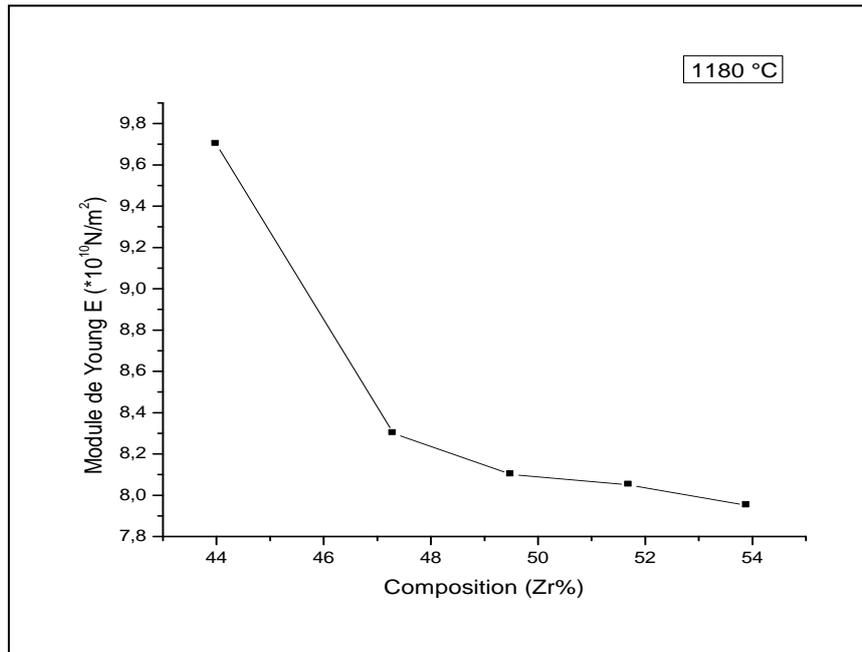


Figure IV.25 : Variation du module de Young en fonction de la composition en Zr.

#### IV.7.2. 3. Variation de E en fonction de la température

La figure IV.26 montre la variation du module de Young en fonction de la température pour la composition A4 fritté à 1180 °C. Sur la courbe  $E = f(T)$ , on constate qu'il y a une diminution de ce module avec l'augmentation de la température.

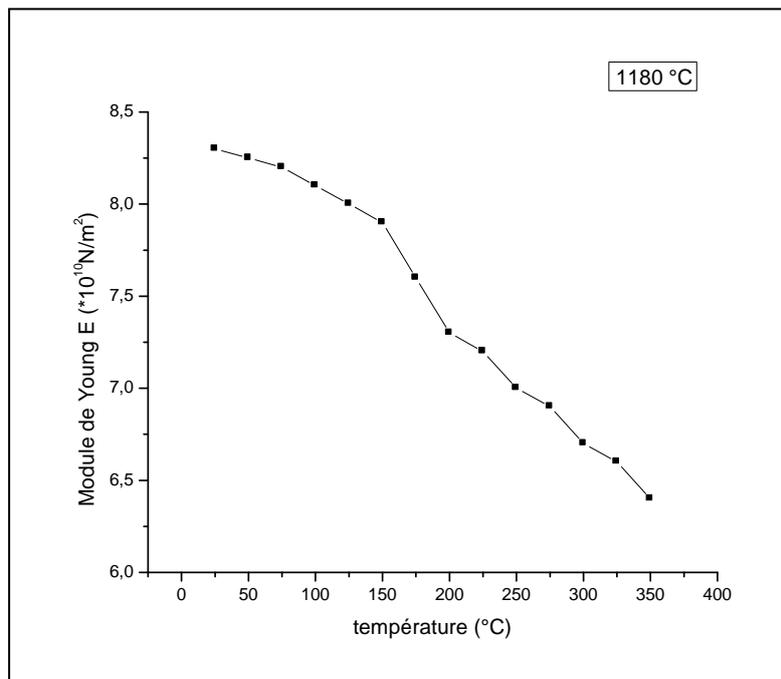


Figure IV.26 : Variation du module de Young en fonction de la température pour la composition A4.

## IV.8.CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons présenté l'ensemble des caractérisations effectuées : L'étude de différents coefficients diélectriques, piézoélectriques et mécaniques en fonction de plusieurs facteurs : La composition, La température, la température de frittage, la fréquence. Ces caractéristiques ont été réalisées par des méthodes simples, directes mais précises. L'étude de différents coefficients diélectriques en fonction de la température montre une dépendance de ces coefficients avec l'évolution de la température. En fait, l'augmentation de la température implique d'une part l'augmentation de la constante diélectrique et les pertes diélectriques jusqu'à atteindre une valeur maximale à la température de transition, puis elle diminue. D'autre part, elle implique la diminution de la résistivité.

Pour l'effet de la fréquence, on conclut qu'aux hautes fréquences les pertes diélectriques et la constante diélectrique prennent des valeurs très basses. Le constant diélectrique atteint une valeur maximale à 1150 °C pour l'échantillon A3 égale (34349,8791), le constant diélectrique de la composition A4 qui présente une meilleure valeur du constant diélectrique est de **49179,0849** à la température de frittage 1180 °C.

Pour la composition B2, la valeur maximale à 1180 °C, du constant diélectrique est (5831,3312).

On constate qu'à la température de frittage 1180 °C la composition A4 incluse dans la FMP prend un maximum de (**T<sub>c</sub> =450 °C**).

La constante diélectrique, le facteur de qualité mécanique, le coefficient piézoélectrique de charge, le coefficient piézoélectrique de tension et le facteur de couplage électromécanique planaire présentent des valeurs maximales pour la composition ( A4). En revanche, le module de Young a une valeur minimale.

**Références bibliographiques**

- [1] **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 Magister, Université de Constantine (1992).
- [2] **B. GUIFFARD**, « Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluore ». Thèse de doctorat, Lyon (1999).
- [3] **S. K. KORCHAGINA, L. F. RYBAKOVA, O. L. PARKHOMENKO, N. V. SADOVSKAYA and A. A. MIKHAILYUK**, « Rare-Earth-Doped  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$  Solid Solutions », *Inorg. Materi*, Vol 45, No 3, p 287 – 290, (2009).
- [4] **H. R. RUKMINI, R. N. P. CHOUDHARY and D. L. PRABHAKARA**, « Sintering temperature dependent ferroelectric phase transition of  $\text{Pb}_{0.91}(\text{La}_{1-z/3} \text{Li}_z)0.09(\text{Zr}_{0.65} \text{Ti}_{0.35})0.9775\text{O}_3$  », *J. Phys. Chemis. Soli*, Vol 61, p 1735 – 1743, (2000).
- [5] **W. CHAISAN, R. YIMNIRUN, S. ANANTA and D. P. CANN**, « Phase development and dielectric properties of  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.48})\text{O}_3 - x\text{BaTiO}_3$  ceramics », *Mater. Scien. Engine. B*, Vol 132, P 300-306, (2006).
- [6] **Z. HE, J. MA and R. Z. T. LI**, PZT-based, materials with bilayered structure preparation and ferroelectric properties, *J. Eur. Ceram. Soc*, Vol 23, p1943-1947, (2003).
- [7] **Y. XU**, *Ferroelectric materials and their applications*, North-Holland, Amsterdam, (1991).
- [8] **A. NORWICK and B. S. BERRY**, « anelastic relaxation in crystalline solids », academic press, New York, p1-3, (1972).
- [9] **D. DAMJANOVIC**, « Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics », *Rep. Prog. Phys*, vol 61, No9, p 1267-1324, (1998).
- [10] **Z. HE, J. MA, R. ZHANG and T. LI**, « Fabrication and characterization of bilayered  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ -based ceramics », *Materials. Letters*, Vol 56, p 1084 – 1088, (2002).
- [11] **Z. HE, J. MA and R. ZHANG**, « Investigation on the microstructure and ferroelectric properties of porous PZT ceramics », *Ceram. Int.* Vol 30, No 7, p1353-1356, (2004).
- [12] **C. LE PAVEN-THIVET, A. ISHIKAWA, A. ZIANI, L. LE GENDRE, M. YOSHIDA, J. KUBOTA, F. TESSIER and K. DOMEN**, « Photoelectrochemical Properties of Crystalline Perovskite Lanthanum Titanium Oxynitride Films under Visible Light », *Journal of Physical Chemistry C*, Vol 113, NO15, p 6156 - 6162 (2009).

- [13] **A. ZIANI, C. LE PAVEN-THIVET, L. LE GENDRE, D. FASQUELLE, J.C.CARRU, F. TESSIER and J. PINEL**, *Structural and dielectric properties of oxynitride perovskite LaTiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> thin films*, *Thin Solid Films*, Vol 517, p 544-549,(2008).
- [14] **W. HEYWANG and Z. ANGEW**, Ferroelektrizität in Perowskitischen Systemen und Ihre Technischen Anwendungen, *Phys*, Vol 19, p 473 - 481, (1965).
- [15] **V. A. ISUPOV**, X-Ray Study of the PZT Solid Solutions near the Morphotropic Phase Transition, *Solid State Communications*, Vol 17, No11, p 1331 - 1333, (1975).
- [16] **A. Y. DANTSIGER and E. G. FESENKO**, Relation between the Main Electro-Physical and Structural Parameters of Ferro- (Piezo-) Electric Ceramics and Methods of Their Changing, *J. phys. Soc. Japan*, Vol 28, p325 - 327, (1970).
- [17] **S. K. KORCHAGINA, L. F. RYBAKOVA, O. L. PARKHOMENKO, N. V. SADOVSKAYA and A. A. MIKHAILYUK**, Rare-Earth-Doped PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub> Solid Solutions, *Inorg. Materi*, Vol 45, No 3, p 287 – 290, (2009).
- [18] **C. A. RANDALL, N. KIM, J. P. KUCERA, W. CAO and T. R. SHROUT**, Intrinsic and extrinsic size effects in fine-grained morphotropic-phase-boundary Lead Zirconate Titanate ceramics, *J. Am. Ceram. Soc*, Vol 81, No 3, p 677-688, (1998).
- [19] **X. CHAO, Z. YANG, L. XIONG and Z. LI**, Effect of addition of Ba(W<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> in Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> ceramics on the sintering temperature, electrical properties and phase transition, *J. Alloys. Compoun*, Vol 509, p 512–517, (2011).
- [20] **A. BOUTARFAIA and S. E. BOUAOUD**, Tetragonal and Rhombohedral Phase Co-Existence in the System: PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-Pb(Fe<sub>1/5</sub>, Ni<sub>1/5</sub>, Sb<sub>3/5</sub>)O<sub>3</sub>, *Ceramics International*, Vol 22, No 4, p 281-286, (1996).

***Références  
bibliographiques***

# ***CONCLUSION GENERALE***

## CONCLUSION GENERALE

Durant ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation des céramiques piézoélectriques de Zircono-Titanate de Plomb PZT de structure pérovskite  $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$ . Cette étude est réalisée tout en variant  $x$  et effectuant des substitutions en site A et B de la structure pérovskite par une matrice dopante SNYNM d'un mélange des dopants accepteurs et donneurs ( $Sm_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $Mo_2O_3$ ), en vue de synthétiser de nouveaux matériaux présentant des propriétés diélectriques et piézoélectriques intéressantes au voisinage de la frontière morphotropique de phase (FMP).

La détermination quantitative par spectroscopie infrarouge effectuées sur nos poudres à différentes température de calcination montre l'existence de deux bandes de vibration dont une bande d'absorption entre  $450\text{ Cm}^{-1}$  et  $800\text{ Cm}^{-1}$  et le deuxième pic vers  $1400\text{ Cm}^{-1}$  ce dernier est caractéristique de la solution solide de  $PbTiO_3$ . on constate la disparition progressive du ce pic en fonction de la température de calcination. Ce qui confirme la formation et la stabilisation de la structure pérovskite à  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

Cette étude traite donc, deux parties principales : la première partie concerne la synthèse des PSNZT-PYNM à partir d'un mélange d'Oxydes par un procédé classique. La deuxième partie est consacrée à l'étude morphologique, structurale et à la caractérisation physique (propriétés diélectriques) de système quaternaire de formule générale :

**$Pb_{1-0.04}Sm_{0.02}Nd_{0.02}[(Zr_{0.55},Ti_{0.45})_{1-2z},z(Y_{2/3},Mo_{1/3}),z(Y_{2/3},Ni_{1/3})]O_3$**  avec

$z = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1$  pour la section « A » et

**$Pb_{1-2x}Sm_xNd_x[(Zr_{0.55},Ti_{0.45})_{1-0.02},0.01(Y_{2/3},Mo_{1/3}),0.01(Y_{2/3},Ni_{1/3})]O_3$** Avec

$x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1$  pour la section « B »

L'objectif essentiel est la détermination de la frontière morphotropique de phase (FMP) où coexistent les deux phases tétragonale et rhomboédrique. Plusieurs analyses sont utilisées pour l'identification morphologique et structurale telles que : la microscopie électronique à balayage (MEB), et l'Analyse spectrométrique dispersive en énergie (EDS) et la diffraction des rayons X (DRX), la distribution granulométrique laser. Des mesures électriques en fonction de plusieurs paramètres ont été réalisées par des méthodes simples directes mais précises.

### Principaux résultats obtenus

#### 1. Du point de vue morphologique et structurale

A partir de l'analyse des spectres des RX, la frontière morphotropique de phase où coexistent les deux phases (T+R) se trouve approximativement à  $z = 0.01- 0.07$  « section A », et à  $x = 0.02$  « section B », la ligne de transition a tendu vers les régions riches en Zirconium.

L'effet de la température de frittage sur la densité et la porosité a été étudié afin d'atteindre la température de frittage optimale. Cette température (1180 °C) correspond à la valeur maximale de la densité, donc la valeur minimale de la porosité et correspond aussi au produit de meilleure qualité. Les paramètres de maille des deux structures tétragonale et rhomboédrique varient avec la température de frittage et la variation du rapport Zr/Ti dans la matrice.

La répartition des grains est presque uniforme sur la totalité de la surface de l'échantillon, la taille moyenne des grains augmente significativement avec l'augmentation de la température de frittage. Pour former une solution plus dense et presque non poreuse à la température 1180 °C. Pour tous les échantillons, on note qu'aucune phase de parasite comme le pyrochlore n'est observé sur les micrographies du MEB. Cette observation est confirmée par les diagrammes de phases analysés par diffraction des rayons X et par l'Analyse spectrométrique dispersive en énergie (EDS) et par la distribution granulométrique laser.

### 2. Du point de vue physique

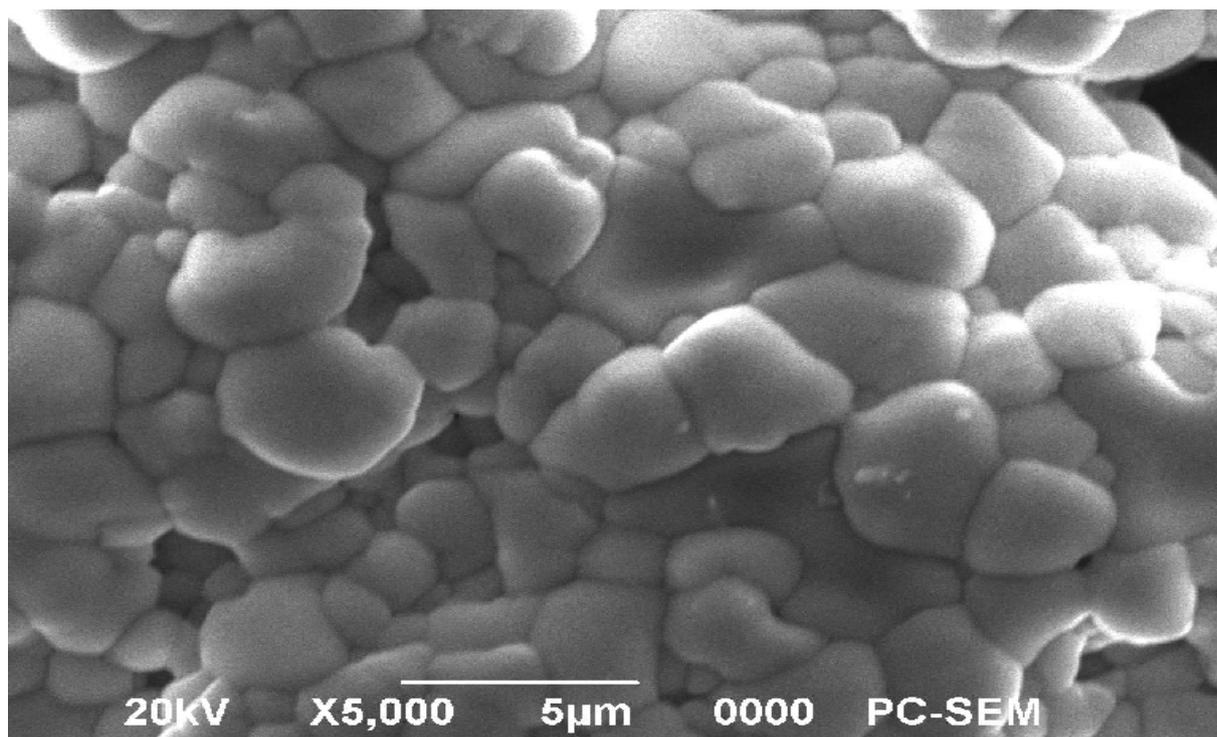
La meilleure réponse diélectrique en fonction des différents paramètres (la composition, température, fréquence) des PZT-SNYNM près de la FMP est optimale pour les taux de Zirconium  $Zr = 53.9 \%$  (échantillon B2) et  $Zr = 47.3\%$  (échantillon A4).

Les résultats de mesure à la température ambiante des différentes propriétés physiques de la composition A4 (proche de la frontière morphotropique de phase) frittés à la température optimale 1180 °C sont résumés ci-dessous :

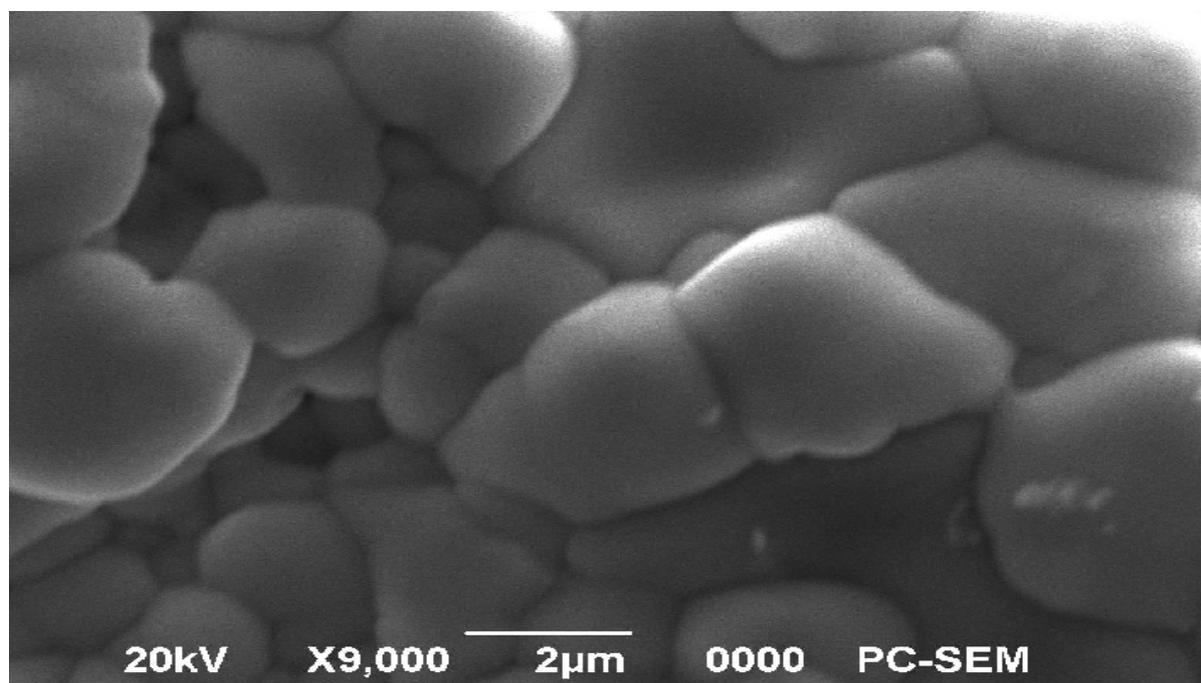
**En conclusion**, les résultats fiables obtenus pour la composition PZT-SNYNM (A4) frittés à 1180 °C près de la FMP sont :

- Un faible facteur de distorsion de 1,0134.
- Forte densité de 7,492 g/cm<sup>3</sup> (93,65 % de la densité théorique).
- Forte permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ ) de 49179,0849
- Température de curie  $T_c = 450$  °C
- Faible pertes diélectriques (0,012).
- Forte rigidité diélectrique 5.44 kV/mm.

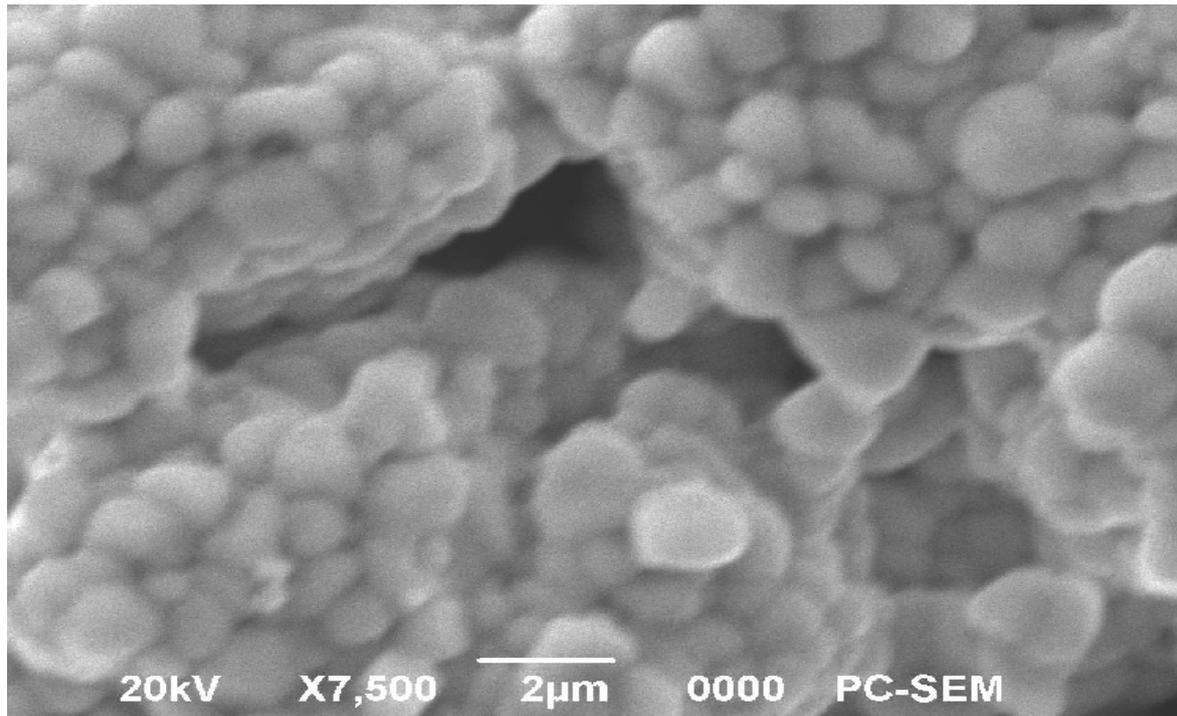
***ANNEXE***



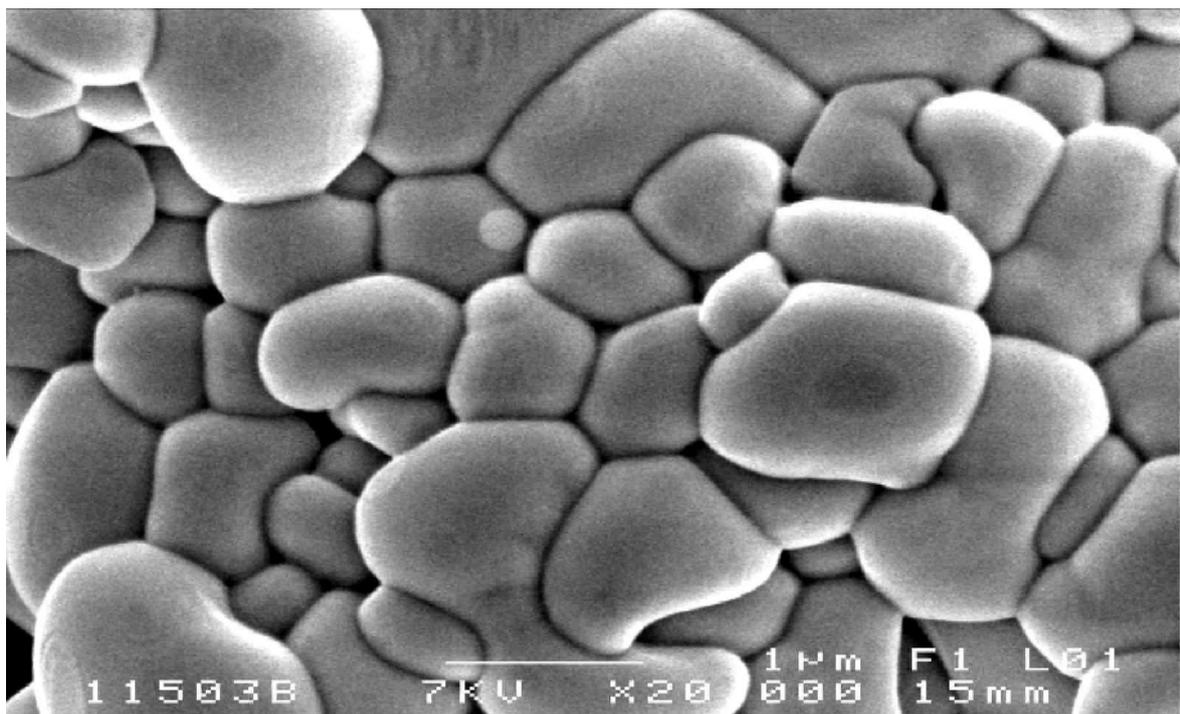
Photographie MEB pour La composition A4 fritté à 1150 °C.



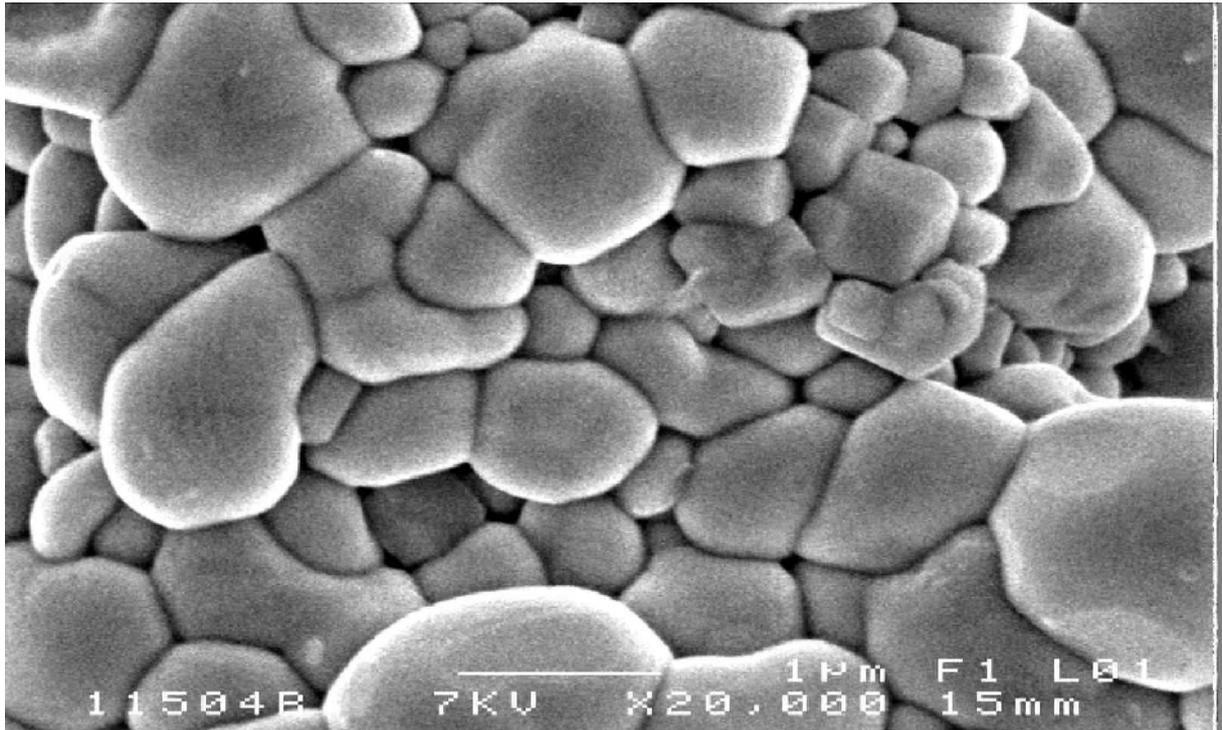
Photographie MEB pour La composition A4 fritté à 1180 °C.



Photographie MEB pour La composition A4 fritté à 1100 °C.



Photographie MEB pour La composition B3 fritté à 1150 °C.



Photographie MEB pour La composition B4 fritté à 1150 °C.



# annexe

Masterber 2000 - [c.7 apres calibration]

Objet: Labon Aridage Mesureur Conique Outils Sécurité Fenêtre Aide

Informations: Inform...

Mesureur de particules  
 Rapport de mesure de particules (M)  
 Rapport des lumières (M)  
 Rapport de force (M)

Nom de l'échantillon: c.2 apres calibration - Ref SOP: Mesuré le: mercredi 16 avr 2014  
 Origine de l'échantillon: Mesuré par: nctm Calculé le: mercredi 16 avr 2014  
 Référence de lot: Source du résultat: M98109

Particule: Déjà! Accessoire: Hyau 20200 (S) Observation: 0.75 %  
 Indice de réfraction Particule: 1.530 Absorption: 0.1 Modèle de calcul: Analyse standard  
 Dispersant: Eau Gamme: 0.350 à 2000.000 µm Résiduel pondéré: 3.621 %  
 Indice de réfraction Dispersant: 1.333

Concentration: 0.024 %vol Moyenne en volume D(4,3): 1.227 µm Surface spécifique: 294 m²/g  
 Span (10% - 90%): 2.119 Moyenne en surface D(3,2): 1.714 µm Uniformité: 57

Type de distribution: Volume

D(0.1): 0.38 µm    D(0.5): 0.488 µm    D(0.5): 4.416 µm

c.7 apres calibration - Moyenne, mercredi 16 avr 2014 - 22:54

Tab. (µm)	Volume (%)										
0.30	0.00	0.42	0.05	0.60	0.02	0.84	0.01	1.10	0.00	1.40	0.00
0.42	0.00	0.59	0.01	0.84	0.00	1.10	0.00	1.40	0.00	1.80	0.00
0.59	0.00	0.84	0.00	1.10	0.00	1.40	0.00	1.80	0.00	2.20	0.00
0.84	0.00	1.10	0.00	1.40	0.00	1.80	0.00	2.20	0.00	2.80	0.00
1.10	0.00	1.40	0.00	1.80	0.00	2.20	0.00	2.80	0.00	3.50	0.00
1.40	0.00	1.80	0.00	2.20	0.00	2.80	0.00	3.50	0.00	4.40	0.00
1.80	0.00	2.20	0.00	2.80	0.00	3.50	0.00	4.40	0.00	5.50	0.00
2.20	0.00	2.80	0.00	3.50	0.00	4.40	0.00	5.50	0.00	6.80	0.00
2.80	0.00	3.50	0.00	4.40	0.00	5.50	0.00	6.80	0.00	8.60	0.00
3.50	0.00	4.40	0.00	5.50	0.00	6.80	0.00	8.60	0.00	10.90	0.00
4.40	0.00	5.50	0.00	6.80	0.00	8.60	0.00	10.90	0.00	13.80	0.00
5.50	0.00	6.80	0.00	8.60	0.00	10.90	0.00	13.80	0.00	17.40	0.00
6.80	0.00	8.60	0.00	10.90	0.00	13.80	0.00	17.40	0.00	22.10	0.00
8.60	0.00	10.90	0.00	13.80	0.00	17.40	0.00	22.10	0.00	28.00	0.00
10.90	0.00	13.80	0.00	17.40	0.00	22.10	0.00	28.00	0.00	35.30	0.00
13.80	0.00	17.40	0.00	22.10	0.00	28.00	0.00	35.30	0.00	44.20	0.00
17.40	0.00	22.10	0.00	28.00	0.00	35.30	0.00	44.20	0.00	55.80	0.00
22.10	0.00	28.00	0.00	35.30	0.00	44.20	0.00	55.80	0.00	70.30	0.00
28.00	0.00	35.30	0.00	44.20	0.00	55.80	0.00	70.30	0.00	88.10	0.00
35.30	0.00	44.20	0.00	55.80	0.00	70.30	0.00	88.10	0.00	110.00	0.00
44.20	0.00	55.80	0.00	70.30	0.00	88.10	0.00	110.00	0.00	138.00	0.00
55.80	0.00	70.30	0.00	88.10	0.00	110.00	0.00	138.00	0.00	172.00	0.00
70.30	0.00	88.10	0.00	110.00	0.00	138.00	0.00	172.00	0.00	214.00	0.00
88.10	0.00	110.00	0.00	138.00	0.00	172.00	0.00	214.00	0.00	267.00	0.00
110.00	0.00	138.00	0.00	172.00	0.00	214.00	0.00	267.00	0.00	334.00	0.00
138.00	0.00	172.00	0.00	214.00	0.00	267.00	0.00	334.00	0.00	418.00	0.00
172.00	0.00	214.00	0.00	267.00	0.00	334.00	0.00	418.00	0.00	523.00	0.00
214.00	0.00	267.00	0.00	334.00	0.00	418.00	0.00	523.00	0.00	654.00	0.00
267.00	0.00	334.00	0.00	418.00	0.00	523.00	0.00	654.00	0.00	817.00	0.00
334.00	0.00	418.00	0.00	523.00	0.00	654.00	0.00	817.00	0.00	1020.00	0.00
418.00	0.00	523.00	0.00	654.00	0.00	817.00	0.00	1020.00	0.00	1270.00	0.00
523.00	0.00	654.00	0.00	817.00	0.00	1020.00	0.00	1270.00	0.00	1580.00	0.00
654.00	0.00	817.00	0.00	1020.00	0.00	1270.00	0.00	1580.00	0.00	1960.00	0.00
817.00	0.00	1020.00	0.00	1270.00	0.00	1580.00	0.00	1960.00	0.00	2430.00	0.00
1020.00	0.00	1270.00	0.00	1580.00	0.00	1960.00	0.00	2430.00	0.00	3010.00	0.00
1270.00	0.00	1580.00	0.00	1960.00	0.00	2430.00	0.00	3010.00	0.00	3730.00	0.00
1580.00	0.00	1960.00	0.00	2430.00	0.00	3010.00	0.00	3730.00	0.00	4610.00	0.00
1960.00	0.00	2430.00	0.00	3010.00	0.00	3730.00	0.00	4610.00	0.00	5770.00	0.00
2430.00	0.00	3010.00	0.00	3730.00	0.00	4610.00	0.00	5770.00	0.00	7240.00	0.00
3010.00	0.00	3730.00	0.00	4610.00	0.00	5770.00	0.00	7240.00	0.00	9060.00	0.00
3730.00	0.00	4610.00	0.00	5770.00	0.00	7240.00	0.00	9060.00	0.00	11300.00	0.00
4610.00	0.00	5770.00	0.00	7240.00	0.00	9060.00	0.00	11300.00	0.00	14050.00	0.00
5770.00	0.00	7240.00	0.00	9060.00	0.00	11300.00	0.00	14050.00	0.00	17430.00	0.00
7240.00	0.00	9060.00	0.00	11300.00	0.00	14050.00	0.00	17430.00	0.00	21600.00	0.00
9060.00	0.00	11300.00	0.00	14050.00	0.00	17430.00	0.00	21600.00	0.00	26800.00	0.00
11300.00	0.00	14050.00	0.00	17430.00	0.00	21600.00	0.00	26800.00	0.00	33300.00	0.00
14050.00	0.00	17430.00	0.00	21600.00	0.00	26800.00	0.00	33300.00	0.00	41400.00	0.00
17430.00	0.00	21600.00	0.00	26800.00	0.00	33300.00	0.00	41400.00	0.00	51400.00	0.00
21600.00	0.00	26800.00	0.00	33300.00	0.00	41400.00	0.00	51400.00	0.00	63800.00	0.00
26800.00	0.00	33300.00	0.00	41400.00	0.00	51400.00	0.00	63800.00	0.00	79100.00	0.00
33300.00	0.00	41400.00	0.00	51400.00	0.00	63800.00	0.00	79100.00	0.00	97900.00	0.00
41400.00	0.00	51400.00	0.00	63800.00	0.00	79100.00	0.00	97900.00	0.00	121000.00	0.00
51400.00	0.00	63800.00	0.00	79100.00	0.00	97900.00	0.00	121000.00	0.00	150000.00	0.00
63800.00	0.00	79100.00	0.00	97900.00	0.00	121000.00	0.00	150000.00	0.00	186000.00	0.00
79100.00	0.00	97900.00	0.00	121000.00	0.00	150000.00	0.00	186000.00	0.00	230000.00	0.00
97900.00	0.00	121000.00	0.00	150000.00	0.00	186000.00	0.00	230000.00	0.00	284000.00	0.00
121000.00	0.00	150000.00	0.00	186000.00	0.00	230000.00	0.00	284000.00	0.00	351000.00	0.00
150000.00	0.00	186000.00	0.00	230000.00	0.00	284000.00	0.00	351000.00	0.00	434000.00	0.00
186000.00	0.00	230000.00	0.00	284000.00	0.00	351000.00	0.00	434000.00	0.00	537000.00	0.00
230000.00	0.00	284000.00	0.00	351000.00	0.00	434000.00	0.00	537000.00	0.00	664000.00	0.00
284000.00	0.00	351000.00	0.00	434000.00	0.00	537000.00	0.00	664000.00	0.00	819000.00	0.00
351000.00	0.00	434000.00	0.00	537000.00	0.00	664000.00	0.00	819000.00	0.00	1007000.00	0.00
434000.00	0.00	537000.00	0.00	664000.00	0.00	819000.00	0.00	1007000.00	0.00	1234000.00	0.00
537000.00	0.00	664000.00	0.00	819000.00	0.00	1007000.00	0.00	1234000.00	0.00	1514000.00	0.00
664000.00	0.00	819000.00	0.00	1007000.00	0.00	1234000.00	0.00	1514000.00	0.00	1852000.00	0.00
819000.00	0.00	1007000.00	0.00	1234000.00	0.00	1514000.00	0.00	1852000.00	0.00	2260000.00	0.00
1007000.00	0.00	1234000.00	0.00	1514000.00	0.00	1852000.00	0.00	2260000.00	0.00	2750000.00	0.00
1234000.00	0.00	1514000.00	0.00	1852000.00	0.00	2260000.00	0.00	2750000.00	0.00	3340000.00	0.00
1514000.00	0.00	1852000.00	0.00	2260000.00	0.00	2750000.00	0.00	3340000.00	0.00	4060000.00	0.00
1852000.00	0.00	2260000.00	0.00	2750000.00	0.00	3340000.00	0.00	4060000.00	0.00	4940000.00	0.00
2260000.00	0.00	2750000.00	0.00	3340000.00	0.00	4060000.00	0.00	4940000.00	0.00	5990000.00	0.00
2750000.00	0.00	3340000.00	0.00	4060000.00	0.00	4940000.00	0.00	5990000.00	0.00	7250000.00	0.00
3340000.00	0.00	4060000.00	0.00	4940000.00	0.00	5990000.00	0.00	7250000.00	0.00	8770000.00	0.00
4060000.00	0.00	4940000.00	0.00	5990000.00	0.00	7250000.00	0.00	8770000.00	0.00	10600000.00	0.00
4940000.00	0.00	5990000.00	0.00	7250000.00	0.00	8770000.00	0.00	10600000.00	0.00	12800000.00	0.00
5990000.00	0.00	7250000.00	0.00	8770000.00	0.00	10600000.00	0.00	12800000.00	0.00	15400000.00	0.00
7250000.00	0.00	8770000.00	0.00	10600000.00	0.00	12800000.00	0.00	15400000.00	0.00	18400000.00	0.00
8770000.00	0.00	10600000.00	0.00	12800000.00	0.00	15400000.00	0.00	18400000.00	0.00	21900000.00	0.00
10600000.00	0.00	12800000.00	0.00	15400000.00	0.00	18400000.00	0.00	21900000.00	0.00	26000000.00	0.00
12800000.00	0.00	15400000.00	0.00	18400000.00	0.00	21900000.00	0.00	26000000.00	0.00	30800000.00	0.00
15400000.00	0.00	18400000.00	0.00	21900000.00	0.00	26000000.00	0.00	30800000.00	0.00	36400000.00	0.00
18400000.00	0.00	21900000.00	0.00	26000000.00	0.00	30800000.00	0.00	36400000.00	0.00	43000000.00	0.00
21900000.00	0.00	26000000.00	0.00	30800000.00	0.00	36400000.00	0.00	43000000.00	0.00	50700000.00	0.00
26000000.00	0.00	30800000.00	0.00	36400000.00	0.00	43000000.00	0.00	50700000.00	0.00	59700000.00	0.00
30800000.00	0.00	36400000.00	0.00	43000000.00	0.00	50700000.00	0.00	59700000.00	0.00	70200000.00	0.00
36400000.00	0.00	43000000.00	0.00	50700000.00	0.00	59700000.00	0.00	70200000.00	0.00	83500000.00	0.00

# annexe

**Mastersizer 2000 - [C2 avant calculatin]**

Objet: Cation Aridage Mesureur Conique Outils Sécurité Fenêtre Aice

Informations: Inform...

Mesureur maître  Fournisseur de données  Rapport de dilution de Jeries (Aice)  Rapport des Lumière (M)  Rapport de (M)

Nom de l'échantillon: C2 avec colchobir - Ref 500: Mesuré le: mercredi 16 mai  
 Origine de l'échantillon: Mesuré par: nctm Calculé le: mercredi 16 mai 2014  
 Référence de lot: Source du résultat: MYS0109

Particule: Déjà! Accessoire: Hyac 20200 (S) Obscurité: 98%  
 Indice de réfraction Particule: 1.530 Absorption: 0.1 Modèle de calcul: Analyse standard  
 Dispersant: Eau Gamme: 0.350 à 2200.000 µm Résiduel pondéré: 7.101%  
 Indice de réfraction Dispersant: 1.333

Concentration: 0.022 %v Moyenne en volume D(4,3): 0.895 µm Surface spécifique: 30.3 m²/g  
 Span (10% - 90%): 1.385 Moyenne en surface D(3,2): 1.110 µm Uniformité: 2.85  
 Type de distribution: Volume

D(0.1): 0.37 µm D(0.5): 0.486 µm D(0.9): 1.15 µm

C2 avant calculatin MYS0109 mercredi 16 mai 2014 11:49:59

Taille (µm)	Volume (%)										
0.37	0.02	0.42	0.04	0.48	0.08	0.55	0.12	0.63	0.20	0.72	0.30
0.42	0.04	0.48	0.08	0.55	0.12	0.63	0.20	0.72	0.30	0.81	0.40
0.48	0.08	0.55	0.12	0.63	0.20	0.72	0.30	0.81	0.40	0.90	0.50
0.55	0.12	0.63	0.20	0.72	0.30	0.81	0.40	0.90	0.50	1.00	0.60
0.63	0.20	0.72	0.30	0.81	0.40	0.90	0.50	1.00	0.60	1.10	0.70
0.72	0.30	0.81	0.40	0.90	0.50	1.00	0.60	1.10	0.70	1.20	0.80
0.81	0.40	0.90	0.50	1.00	0.60	1.10	0.70	1.20	0.80	1.30	0.90
0.90	0.50	1.00	0.60	1.10	0.70	1.20	0.80	1.30	0.90	1.40	1.00
1.00	0.60	1.10	0.70	1.20	0.80	1.30	0.90	1.40	1.00	1.50	1.10
1.10	0.70	1.20	0.80	1.30	0.90	1.40	1.00	1.50	1.10	1.60	1.20
1.20	0.80	1.30	0.90	1.40	1.00	1.50	1.10	1.60	1.20	1.70	1.30
1.30	0.90	1.40	1.00	1.50	1.10	1.60	1.20	1.70	1.30	1.80	1.40
1.40	1.00	1.50	1.10	1.60	1.20	1.70	1.30	1.80	1.40	1.90	1.50
1.50	1.10	1.60	1.20	1.70	1.30	1.80	1.40	1.90	1.50	2.00	1.60
1.60	1.20	1.70	1.30	1.80	1.40	1.90	1.50	2.00	1.60	2.10	1.70
1.70	1.30	1.80	1.40	1.90	1.50	2.00	1.60	2.10	1.70	2.20	1.80
1.80	1.40	1.90	1.50	2.00	1.60	2.10	1.70	2.20	1.80	2.30	1.90
1.90	1.50	2.00	1.60	2.10	1.70	2.20	1.80	2.30	1.90	2.40	2.00
2.00	1.60	2.10	1.70	2.20	1.80	2.30	1.90	2.40	2.00	2.50	2.10
2.10	1.70	2.20	1.80	2.30	1.90	2.40	2.00	2.50	2.10	2.60	2.20
2.20	1.80	2.30	1.90	2.40	2.00	2.50	2.10	2.60	2.20	2.70	2.30
2.30	1.90	2.40	2.00	2.50	2.10	2.60	2.20	2.70	2.30	2.80	2.40
2.40	2.00	2.50	2.10	2.60	2.20	2.70	2.30	2.80	2.40	2.90	2.50
2.50	2.10	2.60	2.20	2.70	2.30	2.80	2.40	2.90	2.50	3.00	2.60
2.60	2.20	2.70	2.30	2.80	2.40	2.90	2.50	3.00	2.60	3.10	2.70
2.70	2.30	2.80	2.40	2.90	2.50	3.00	2.60	3.10	2.70	3.20	2.80
2.80	2.40	2.90	2.50	3.00	2.60	3.10	2.70	3.20	2.80	3.30	2.90
2.90	2.50	3.00	2.60	3.10	2.70	3.20	2.80	3.30	2.90	3.40	3.00
3.00	2.60	3.10	2.70	3.20	2.80	3.30	2.90	3.40	3.00	3.50	3.10
3.10	2.70	3.20	2.80	3.30	2.90	3.40	3.00	3.50	3.10	3.60	3.20
3.20	2.80	3.30	2.90	3.40	3.00	3.50	3.10	3.60	3.20	3.70	3.30
3.30	2.90	3.40	3.00	3.50	3.10	3.60	3.20	3.70	3.30	3.80	3.40
3.40	3.00	3.50	3.10	3.60	3.20	3.70	3.30	3.80	3.40	3.90	3.50
3.50	3.10	3.60	3.20	3.70	3.30	3.80	3.40	3.90	3.50	4.00	3.60
3.60	3.20	3.70	3.30	3.80	3.40	3.90	3.50	4.00	3.60	4.10	3.70
3.70	3.30	3.80	3.40	3.90	3.50	4.00	3.60	4.10	3.70	4.20	3.80
3.80	3.40	3.90	3.50	4.00	3.60	4.10	3.70	4.20	3.80	4.30	3.90
3.90	3.50	4.00	3.60	4.10	3.70	4.20	3.80	4.30	3.90	4.40	4.00
4.00	3.60	4.10	3.70	4.20	3.80	4.30	3.90	4.40	4.00	4.50	4.10
4.10	3.70	4.20	3.80	4.30	3.90	4.40	4.00	4.50	4.10	4.60	4.20
4.20	3.80	4.30	3.90	4.40	4.00	4.50	4.10	4.60	4.20	4.70	4.30
4.30	3.90	4.40	4.00	4.50	4.10	4.60	4.20	4.70	4.30	4.80	4.40
4.40	4.00	4.50	4.10	4.60	4.20	4.70	4.30	4.80	4.40	4.90	4.50
4.50	4.10	4.60	4.20	4.70	4.30	4.80	4.40	4.90	4.50	5.00	4.60
4.60	4.20	4.70	4.30	4.80	4.40	4.90	4.50	5.00	4.60	5.10	4.70
4.70	4.30	4.80	4.40	4.90	4.50	5.00	4.60	5.10	4.70	5.20	4.80
4.80	4.40	4.90	4.50	5.00	4.60	5.10	4.70	5.20	4.80	5.30	4.90
4.90	4.50	5.00	4.60	5.10	4.70	5.20	4.80	5.30	4.90	5.40	5.00
5.00	4.60	5.10	4.70	5.20	4.80	5.30	4.90	5.40	5.00	5.50	5.10
5.10	4.70	5.20	4.80	5.30	4.90	5.40	5.00	5.50	5.10	5.60	5.20
5.20	4.80	5.30	4.90	5.40	5.00	5.50	5.10	5.60	5.20	5.70	5.30
5.30	4.90	5.40	5.00	5.50	5.10	5.60	5.20	5.70	5.30	5.80	5.40
5.40	5.00	5.50	5.10	5.60	5.20	5.70	5.30	5.80	5.40	5.90	5.50
5.50	5.10	5.60	5.20	5.70	5.30	5.80	5.40	5.90	5.50	6.00	5.60
5.60	5.20	5.70	5.30	5.80	5.40	5.90	5.50	6.00	5.60	6.10	5.70
5.70	5.30	5.80	5.40	5.90	5.50	6.00	5.60	6.10	5.70	6.20	5.80
5.80	5.40	5.90	5.50	6.00	5.60	6.10	5.70	6.20	5.80	6.30	5.90
5.90	5.50	6.00	5.60	6.10	5.70	6.20	5.80	6.30	5.90	6.40	6.00
6.00	5.60	6.10	5.70	6.20	5.80	6.30	5.90	6.40	6.00	6.50	6.10
6.10	5.70	6.20	5.80	6.30	5.90	6.40	6.00	6.50	6.10	6.60	6.20
6.20	5.80	6.30	5.90	6.40	6.00	6.50	6.10	6.60	6.20	6.70	6.30
6.30	5.90	6.40	6.00	6.50	6.10	6.60	6.20	6.70	6.30	6.80	6.40
6.40	6.00	6.50	6.10	6.60	6.20	6.70	6.30	6.80	6.40	6.90	6.50
6.50	6.10	6.60	6.20	6.70	6.30	6.80	6.40	6.90	6.50	7.00	6.60
6.60	6.20	6.70	6.30	6.80	6.40	6.90	6.50	7.00	6.60	7.10	6.70
6.70	6.30	6.80	6.40	6.90	6.50	7.00	6.60	7.10	6.70	7.20	6.80
6.80	6.40	6.90	6.50	7.00	6.60	7.10	6.70	7.20	6.80	7.30	6.90
6.90	6.50	7.00	6.60	7.10	6.70	7.20	6.80	7.30	6.90	7.40	7.00
7.00	6.60	7.10	6.70	7.20	6.80	7.30	6.90	7.40	7.00	7.50	7.10
7.10	6.70	7.20	6.80	7.30	6.90	7.40	7.00	7.50	7.10	7.60	7.20
7.20	6.80	7.30	6.90	7.40	7.00	7.50	7.10	7.60	7.20	7.70	7.30
7.30	6.90	7.40	7.00	7.50	7.10	7.60	7.20	7.70	7.30	7.80	7.40
7.40	7.00	7.50	7.10	7.60	7.20	7.70	7.30	7.80	7.40	7.90	7.50
7.50	7.10	7.60	7.20	7.70	7.30	7.80	7.40	7.90	7.50	8.00	7.60
7.60	7.20	7.70	7.30	7.80	7.40	7.90	7.50	8.00	7.60	8.10	7.70
7.70	7.30	7.80	7.40	7.90	7.50	8.00	7.60	8.10	7.70	8.20	7.80
7.80	7.40	7.90	7.50	8.00	7.60	8.10	7.70	8.20	7.80	8.30	7.90
7.90	7.50	8.00	7.60	8.10	7.70	8.20	7.80	8.30	7.90	8.40	8.00
8.00	7.60	8.10	7.70	8.20	7.80	8.30	7.90	8.40	8.00	8.50	8.10
8.10	7.70	8.20	7.80	8.30	7.90	8.40	8.00	8.50	8.10	8.60	8.20
8.20	7.80	8.30	7.90	8.40	8.00	8.50	8.10	8.60	8.20	8.70	8.30
8.30	7.90	8.40	8.00	8.50	8.10	8.60	8.20	8.70	8.30	8.80	8.40
8.40	8.00	8.50	8.10	8.60	8.20	8.70	8.30	8.80	8.40	8.90	8.50
8.50	8.10	8.60	8.20	8.70	8.30	8.80	8.40	8.90	8.50	9.00	8.60
8.60	8.20	8.70	8.30	8.80	8.40	8.90	8.50	9.00	8.60	9.10	8.70
8.70	8.30	8.80	8.40	8.90	8.50	9.00	8.60	9.10	8.70	9.20	8.80
8.80	8.40	8.90	8.50	9.00	8.60	9.10	8.70	9.20	8.80	9.30	8.90
8.90	8.50	9.00	8.60	9.10	8.70	9.20	8.80	9.30	8.90	9.40	9.00
9.00	8.60	9.10	8.70	9.20	8.80	9.30	8.90	9.40	9.00	9.50	9.10
9.10	8.70	9.20	8.80	9.30	8.90	9.40	9.00	9.50	9.10	9.60	9.20
9.20	8.80	9.30	8.90	9.40	9.00	9.50	9.10	9.60	9.20	9.70	9.30
9.30	8.90	9.40	9.00	9.50	9.10	9.60	9.20	9.70	9.30	9.80	9.40
9.40	9.00	9.50	9.10	9.60	9.20	9.70	9.30	9.80	9.40	9.90	9.50
9.50	9.10	9.60	9.20	9.70	9.30	9.80	9.40	9.90	9.50	10.00	9.60
9.60	9.20	9.70	9.30	9.80	9.40	9.90	9.50	10.00	9.60	10.10	9.70
9.70	9.30	9.80	9.40	9.90	9.50	10.00	9.60	10.10	9.70	10.20	9.80
9.80	9.40	9.90	9.50	10.00	9.60	10.10	9.70	10.20	9.80	10.30	9.90
9.90	9.50	10.00	9.60	10.10	9.70	10.20	9.80	10.30	9.90	10.40	10.00
10.00	9.60	10.10	9.70	10.20	9.80	10.30	9.90	10.40	10.00	10.50	10.10
10.10	9.70	10.20	9.80	10.30	9.90	10.40	10.00	10.50	10.10	10.60	10.20
10.20	9.80	10.30	9.90	10.40	10.00	10.50	10.10	10.60	10.20	10.70	10.30
10.30	9.90	10.40	10.00	10.50	10.10	10.60	1				

Les diagrammes de DRX pour les compositions frittés à 1180 °C

