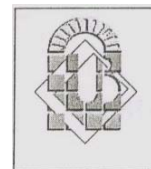


République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de
la Recherche Scientifique



UNIVERSITE MOHAMED KHIDER – BISKRA
FACULTÉ DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGÉNIEUR
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre:.....

Série:.....

MÉMOIRE

Pour obtenir

Le Diplôme de Magister en Chimie

Option : Sciences des Matériaux

Par

Loubna BEN AMOR

-Thème-

***Détermination des propriétés diélectriques et piézo-
électriques des céramiques :***

$XPbZrO_3-YPbTiO_3-ZPb (Fe_{1/5},Ni_{1/5},Nb_{3/5})O_3$

Soutenue le : 10 /12 / 2005, devant la Commission d'Examen :

Mr. H. MERAZIG	Professeur, Univ. Constantine	Président
Mr. A. BOUTARFAIA	Professeur, Univ. Biskra	Rapporteur
Mr. M. OMARI	Professeur, Univ. Biskra	Examineur
Mr. C. BOUDAREN	Maître de Conférence, Univ. Constantine	Examineur
Mr. B. BOUDINE	Maître de Conférence, Univ. Constantine	Examineur

Remerciements

Ce travail à été réalisé au laboratoire de Chimie appliquée de l'université Mohamed Khider - Biskra, sous la direction de Monsieur le professeur Ahmed BOUTARFAIA, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance de m'avoir confier et diriger ce mémoire, ses conseils et ses encouragements a largement contribué à l'accomplissement de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur H. MERAZIG professeur à l'université de Constantine, qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail de recherche et de présider le jury.

Je tiens à exprimer également ma reconnaissance à Mers : B. BOUDINE, maître de conférence à l'université de Constantine, M. OMARI, professeur à l'université de Biskra et C. BOUDAREN, maître de conférence à l'université de Constantine pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de participer à ce jury.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur C. BOUDAREN maître de conférence à l'université de Constantine, de m'avoir assuré l'analyse par rayons X. Je voudrais témoigner ici de sa compétence.

Je ne peux manquer de remercier Mon amis et collègue au laboratoire : Z. NECIRA de son aide irremplaçable pour la réalisation de ce travail. Sa gentillesse, ses grandes qualités humaines.

Je suis très reconnaissante de l'aide précieuse de M^{elle} F.Z. SRITI, maître de conférence à l'université de Biskra, qui a contribué pour une large part à ce travail.

Sans omettre le personnel du laboratoire de Biskra : M^f : B. GRIRA, W. TERGUINI, S. SGUIROU et H. BEN MACHICHE un grand merci pour l'aide matériel et moyen qu'ils ont mis à ma disposition pour mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier M^r : ALOUANI, chef de laboratoire de L'ENICA-Biskra, pour son aide précieuse qu'il m'a assurée lors de mes mesures électriques.

J'adresse de sincères remerciements à : S. AMEID, M.Y. HACHANI et H. ZAIM, ingénieurs d'état en électronique, spécialement, S. AMEID pour sa présence, son esprit scientifique ont été d'une aide irremplaçable.

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Dédicace

Je dédie ce travail

A, la mémoire de mes parents.

A, ma très chère sœur, Nadjeh.

A, mes très chers frères, Amar et Yazid.

A toute ma famille.

**Détermination des propriétés diélectriques et piézoélectriques des céramiques :
X PbZrO₃ – Y PbTiO₃ – Z Pb (Fe_{1/5}, Ni_{1/5}, Nb_{3/5}) O₃**

RÉSUMÉ

Ce travail a pour objectif, d'étudier les propriétés diélectriques et piézoélectriques d'un nouveau matériau en céramique, type **PZT** de structure perovskite dans le système ternaire : **x PbZrO₃ – y PbTiO₃ – z Pb (Fe_{1/5}, Ni_{1/5}, Nb_{3/5}) O₃** avec $x + y + z = 100\%$, $41 \leq x \leq 55$, $43 \leq y \leq 57$ et $z = 2\%$.

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

Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par la méthode de synthèse à voie solide. Les échantillons ont subi un frittage à : 1100, 1150, 1180 et 1200°C successivement, afin d'optimiser la température de frittage où la densité d'échantillon est maximale (près de la densité théorique) et donc le produit de meilleur qualité physique.

L'étude des propriétés diélectriques de tous les échantillons a montré une forte permittivité diélectrique ($\epsilon_r = 13108,47$) et un faible facteur de dissipation (**tg $\delta = 1,2\%$**) pour la composition N°6 supposés près de la frontière morphotropique de phase où coexiste les deux phase tétragonale (T) et rhomboédrique (R). Ces résultats sont confirmés par les analyses par Rayon X.

L'étude des propriétés piézoélectriques de l'échantillon 51/47/2 a montré également une valeur maximale du facteur de couplage électromécanique planaire (**K_p = 62%**). Ces résultats sont semblables aux résultats trouvés par d'autres auteurs.

Mots clés : Phase rhomboédrique / Propriétés diélectriques / Analyse par Rayon X / Propriétés piézoélectriques/ Structure perovskite / Permittivité diélectrique / Frontière morphotropique de phase / Facteur de dissipation / Facteur de couplage électromécanique planaire.

**Determination of the dielectric and piezoelectric properties of ceramics :
X PbZrO₃ - Y PbTiO₃ - Z Pb (Fe_{1/5}, Ni_{1/5}, Nb_{3/5}) O₃**

Summary

This work aims at, the study of dielectric and piezoelectric properties of a new ceramics material of type **PZT** of perovskite structure, in the ternary system : **x PbZrO₃ – y PbTiO₃ – z Pb (Fe_{1/5}, Ni_{1/5}, Nb_{3/5}) O₃** with $x + y + z = 100\%$, $41 \leq x \leq 55$, $43 \leq y \leq 57$ and $z = 2\%$.

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

The samples chosen for this study were prepared by solid-state reaction.

The samples have undergoes a sintering with :1100, 1150, 1180 and 1200°C successively, in order to optimize the temperature of sintering where the density of the sample is at the maximum (near the theoretical density) and thus the product of better physical quality.

The study of the dielectric properties of all samples showed a highest dielectric constant ($\epsilon_r = 13108,47$) and a lower loss constant (**tg $\delta = 1,2\%$**) for the composition N°6 supposed to be near the morphotropic phase boundary, where both phases tetragonal (T) and rhombohedral (R) coexist. These results are confirmed by the analysis of X-Ray.

The study of the piezoelectric properties of the sample 51/47/2 also has shown a highest value of the planar electromechanical coupling factor (**K_p = 62%**). These results are identical with the results found by other authors.

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

تحديد الخصائص العازلة و الكهروميكانيكية (البيرزوكهربائية) للسيراميك:
 $X \text{ PbZrO}_3 - Y \text{ PbTiO}_3 - Z \text{ Pb (Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Nb}_{3/5}) \text{ O}_3$

ملخص

يهدف هذا العمل لدراسة الخصائص العازلة و الكهروميكا نيكية (بييرزوكهربائية) لمحلول صلب من السيراميك من صنف **PZT** وهذا بعد اظافة ثلاث مركبات (شوائب) بنسب كتلية صغيرة للشبكة البلورية من بنية البيروفسكيت ذو الصيغة الكيميائية الجديدة : $x \text{ PbZrO}_3 - y \text{ PbTiO}_3 - z \text{ Pb (Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Nb}_{3/5}) \text{ O}_3$ حيث :

$$z = 2\% \text{ و } 43 \leq y \leq 57, 41 \leq x \leq 55, x + y + z = 100\%$$

دراستنا تمت بإجراء استبدال في الموقع B لأجل تحسين خصائصه الفيزيائية.

العينات المختارة لهذه الدراسة تم تحضيرها بواسطة التقا على الصلب.

درجات الحرارة العالية (1100, 1150, 1180 و 1200 م °) درست لأجل تحديد الحرارة المثالية التي عندها تكون كثافة السيراميك عالية (قريبة من الكثافة النظرية) التي توافق المركب ذو الخصائص الفيزيائية الجيدة ثم درست جميع العينات عن طريق القياسات الكهربائية لتحديد المركب وثابت العزل الكهربائي العالي ($\epsilon_r = 13108,47$) وذو معامل ضياع صغير ($\text{tg } \delta = 1,2\%$) الموافق للمركب 51/47/2 القريب من الحد المورفوتروبي للطور الذي يحوي الطورين الرباعي (T) و المعيني (R).

دعمت هذه النتائج بتحليل انعراج الأشعة السينية (RX). الخصائص الكهروميكا نيكية للمركب رقم 6 درست ووجدت قيمة عالية للثابت الكهروميكا نيكي ($K_p = 62\%$). هذه النتائج مطابقة لما وجد في دراسات سابقة.

الكلمات المفتاحية : الطور الرباعي/ الخصائص العازلة/ تحاليل انعراج الأشعة السينية/ الخصائص البيروكهربائية/ بنية البيروفسكيت/ ثابت العزل الكهربائي/ الحد المورفوتروبي للطور/ معامل الضياع/ الثابت الكهروميكا نيكي.

Sommaire

RÉSUMÉ

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

Introduction Générale 1-2

Bibliographie 3

Chapitre I : Notions fondamentales et généralités

I-1	Introduction	4-5
I-2	La diélectricité	5
I-3	La ferroélectricité	8
	<i>I-3.1 Polarisation des matériaux ferroélectriques</i>	8-9
	<i>I-3.2 Cycle d'hystérésis</i>	9-10
	<i>I-3.3 Contribution intrinsèque et extrinsèque dans les matériaux ferroélectriques</i>	10
	<i>I-3.4 Vieillessement</i>	11
	<i>I-3.5 Température de Curie et transition de phase</i>	11
I-4	La piézoélectricité	12-13
	<i>I-4.1 L'effet piézoélectrique</i>	13
	<i>I-4.2 Matériaux piézoélectriques</i>	13
	<i>I-4.3 Coefficients piézoélectriques</i>	14-16
I-5	La pyroélectricité	16
I-6	L'élasticité	16-17
I-7	Les propriétés piézoélectriques, diélectriques et mécaniques d'un matériau ferroélectrique	17
I-8	Les céramiques piézoélectriques de type ABO_3	18
	<i>I-8.1 Rappels sur la structure perovskite</i>	18-20
I-9	Matières premières des céramiques piézoélectriques	20
	<i>I-9.1 Le dioxyde de Titane TiO_2</i>	20

<i>I-9.2 L'oxyde de Zirconium ZrO_2</i>	20
<i>I-9.3 L'oxyde de Plomb Pb_3O_4</i>	20
<i>I-9.4 L'oxyde de Niobium Nb_2O_5</i>	21
<i>I-9.5 L'oxyde de Fer Fe_2O_3</i>	21
<i>I-9.6 L'oxyde de Nickel NiO</i>	21
I-10 Classification des céramiques piézoélectriques	21
<i>I-10.1 Titanate de Baryum $BaTiO_3$</i>	21
<i>I-10.2 Titanate de Plomb $PbTiO_3$</i>	21-22
<i>I-10.3 Zirconate de Plomb $PbZrO_3$</i>	22
<i>I-10.4 Zirconate - Titanate de Plomb $Pb (Zr_x Ti_{1-x}) O_3$</i>	22-24
Bibliographie	25-27

Chapitre II : Techniques expérimentales

II-1 Introduction	28
II-2 La Méthode céramique	28
II-3 Mode de préparation des échantillons	29-32
II-4 Morphologie des céramiques	33
<i>II-4.1 La densité (d)</i>	33
<i>II-4.2 La porosité (p)</i>	33
II-5 La diffraction des Rayons X	34
<i>II-5.1 Diffractomètre à poudre</i>	34
II-6 Méthodes de mesure des propriétés diélectriques et piézoélectriques	35
<i>II-6.1 Mesure des propriétés diélectriques</i>	36
II-6.1.1 Mesure de la constante diélectrique (ϵ_r)	36-38
II-6.1.2 Mesure du facteur de dissipation ($\text{tg } \delta$)	38-40
II-6.1.3 Mesure de la rigidité électrique	41
II-6.1.4 Mesure de la résistivité (ρ)	41
<i>II-6.2 Mesure des propriétés piézoélectriques</i>	42
II-6.2.1 La polarisation	42
II-6.2.2 Définitions et caractérisations	42-44
II-6.2.3 Méthode de résonance et circuit équivalent	44-46
<i>II-6.3 Mesure des propriétés ferroélectriques</i>	46
Bibliographie	47-48

**Chapitre III : Détermination de la Frontière Morphotropique de Phase
dans la solution solide : $x \text{PbZrO}_3 - y \text{PbTiO}_3 - z \text{Pb} (\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Nb}_{3/5}) \text{O}_3$**

III-1	Introduction	49-50
III-2	Synthèse	50-51
III-3	Résultats et discussion	52
	<i>III-3.1 Étude morphologique des céramiques PZTFNN</i>	52
	III-3.1.1 La densité	52-53
	III-3.1.2 La porosité	53
	<i>III-3.2 Étude des propriétés diélectriques</i>	55-56
	III-3.2.1 La constante diélectrique	56-60
	III-3.2.2 Le facteur de dissipation (perte diélectrique)	61-65
	III-3.2.3 La résistivité et la conductibilité électrique	65-68
	<i>III-3.3 Étude des propriétés ferroélectriques</i>	68-69
	<i>III-3.4 Étude des propriétés piézoélectriques</i>	69
	III-3.4.1 Le facteur de couplage électromécanique planaire K_p	70-71
	III-3.4.2 Le coefficient piézoélectrique de charge d_{31}	72-73
	III-3.4.3 Le coefficient piézoélectrique de tension g_{31}	73-74
	<i>III-3.5 Étude des propriétés mécaniques</i>	74
	III-3.5.1 Le facteur de qualité mécanique Q_m	74-75
	III-3.5.2 Le module de Young E	76-77
	<i>III-3.6 Caractérisation par diffraction des Rayons X</i>	78-81
III-4	Conclusion	82
	Bibliographie	83-84

Conclusion générale

85-86

ANNEXE I

i-iv

ANNEXE II

v-vi

ANNEXE III

vii-viii

Liste des figures

<i>N°</i>	<i>figures</i>	<i>pages</i>
1	Schéma d'un condensateur : a) sans le diélectrique, b) avec le diélectrique.	5
2	Orientation des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique.	9
3	Cycle d'hystérésis $P = f(E)$ d'un matériau ferroélectrique.	10
4	Transition de phase de type displacif dans $BaTiO_3$ de structure perovskite.	12
5	Représentation de l'effet direct et inverse de la piézoélectricité.	13
6	Symétrie et piézoélectricité.	14
7	Échantillon sous forme de disque.	16
8	Relations entre les propriétés thermiques, électriques et mécaniques d'un cristal.	17
9	Structure perovskite cubique.	18
10	Déformations possibles de la structure de PZT.	23
11	Diagramme de phase du PZT.	24
12	Organigramme général des différentes étapes de la synthèse.	29
13	Emplacement des produits dans le creuset.	31
14	Mécanisme de transfert de matière.	32
15	Principe du diffractomètre à poudre.	35
16	Montage représentant le pont de Schering.	36
17	Montage expérimental d'une mesure directe.	37
18	Schéma représentatif d'un condensateur.	38
19	Circuit de déphasage.	39
20	Visualisation du déphasage de signal qui traverse l'échantillon.	40
21	Méthode de l'ellipse.	40

22	Montage représentant la méthode de mesure de la tension de claquage d'un isolant.	41
23	Schéma du processus de polarisation.	42
24	Le circuit équivalent.	45
25	Schéma de principe de la méthode de résonance - antirésonance.	45
26	Schéma représentatif du montage Sawyer -Tower.	46
27	Pourcentage en poids.	51
28	Évolution de la densité en fonction de la température de frittage.	52
29	Variation de la porosité en fonction de la température de frittage.	53
30	Évolution de la densité en fonction de la concentration Zr%.	54
31	Variation de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage.	56
32	Variation de la constante diélectrique en fonction de la température : a) 1100°C, b) 1150°C et c) 1180°C.	57
33	Variation de la constante diélectrique en fonction de la température.	58
34	Variation de la température de Curie en fonction de la composition en Zr%.	59
35	Variation de la constante diélectrique en fonction de la composition en Zr (%).	59
36	Variation de la constante diélectrique en fonction de fréquence.	60
37	Variation du facteur de dissipation en fonction de la température : a) 1180°C, b) 1150°C et c) 1100°C.	62
38	Variation du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage.	63
39	Variation du facteur de dissipation en fonction de composition Zr (%).	64
40	Variation du facteur de dissipation en fonction de fréquence.	64
41	Variation de la résistivité en fonction de la température : a) 1180°C, b) 1150°C et c) 1100°C.	65
42	Variation de la conductibilité en fonction de la température : a) 1180°C, b) 1150°C et c) 1100°C.	66
43	Variation de la résistivité en fonction de la température de frittage.	67

44	Variation de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la composition en Zr (%).	68
45	Premiers cycles d'hystérésis $P = f(E)$.	69
46	Variation du facteur de couplage en fonction de la température de frittage.	70
47	Variation du facteur de couplage en fonction de composition Zr (%).	71
48	Variation du facteur de couplage en fonction de la température.	71
49	Variation du coefficient de charge en fonction : a) de la température de frittage, b) de la composition en Zr (%).	72
50	Variation du coefficient de charge en fonction de la température.	73
51	Variation du coefficient de tension en fonction : a) de la température de frittage, b) de composition en Zr (%).	73
52	Variation du coefficient de tension en fonction de la température.	74
53	Variation du facteur de qualité mécanique en fonction : a) de la température de frittage, b) de la composition en Zr (%).	75
54	Variation du facteur de qualité mécanique en fonction de la température.	75
55	Variation du module de Young en fonction de la température de frittage.	76
56	Variation du module de Young en fonction de composition en Zr (%).	77
57	Variation du module de Young en fonction de la température.	77
58	Spectres de diffraction typiques des phases: rhomboédrique (R) et tétragonale (T).	79
59	Différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R).	79
60	Allures du pic caractéristique de la phase T+R à 1180°C.	80
61	Allures des pics caractéristiques des différentes phases T et R à 1180°C.	81

Liste des tableaux

<i>N°</i>	<i>tableaux</i>	<i>pages</i>
1	Caractéristiques des produits de départ.	30
2	Constituant nécessaire de la pâte d'argent.	35
3	Différents types des dopants.	50
4	Variation du facteur de tolérance de céramique du type <i>PZTFNN</i> .	51
5	Évolution de quelques propriétés physiques de $XPbZrO_3$ - $YPbTiO_3$ - ZPb ($Fe_{1/5}$, $Ni_{1/5}$, $Nb_{3/5}$) O_3 en fonction de température de frittage.	55
6	Comparaison de quelques paramètres diélectriques de $XPbZrO_3$ - $YPbTiO_3$ - ZPb ($Fe_{1/5}$, $Ni_{1/5}$, $Nb_{3/5}$) O_3 fritté à trois températures différentes.	61
7	Propriétés piézoélectriques et mécaniques de céramique de <i>PZTFNN</i> .	78
8	Nature des phases à 1180°C.	80

Introduction générale

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

Les premières applications industrielles sont apparues pendant la première guerre mondiale avec le générateur d'ondes ultrasonores pour la mesure et la détection sous-marine mis au point par Paul Langevin [2]. A partir de 1943 les progrès technologiques permettent l'élaboration des premiers matériaux piézoélectriques sous forme de céramique de titanate de baryum. Quelques années plus tard [3], des céramiques formées de solutions solides de zircono-titanate de plomb (**PZT**) de formule de base $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ furent mises au point. Aujourd'hui, les céramiques de type **PZT** sont utilisées dans de nombreuses applications telles que : les générateurs d'impulsion, les capteurs et les actionneurs. Ceci est grâce à leurs propriétés physiques excellentes au voisinage de la frontière morphotropique de phase (**FMP**) [4] qui sépare les deux phases ferroélectriques de différentes symétries, l'une tétragonale (composition riche en Ti) et l'autre rhomboédrique (composition riche en Zr) [5].

L'étude et l'utilisation des céramiques de type **PZT** sont alors devenues d'un intérêt majeur parce qu'elles possèdent des propriétés diélectriques importantes. En effet, l'amélioration de ces propriétés par des dopants provoque des augmentations à des coefficients de charge. En particulier l'étude des propriétés piézoélectriques des dopants insérées dans des matériaux est devenue fondamentale [6].

C'est dans ce cadre que ce travail de thèse a été effectuée. Il concerne essentiellement la recherche de nouveaux matériaux céramiques piézoélectriques du système $\text{xPbZrO}_3\text{-yPbTiO}_3\text{-zPb}(\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Nb}_{3/5})\text{O}_3$ abrégé **PZT-PFNN** depuis leur élaboration jusqu'à leur caractérisation. Le but de ce travail sera de déterminer la zone de coexistence des deux phases ferroélectriques où les propriétés sont meilleures et de sélectionner la température de frittage

optimale c'est à dire une céramique possédant la densité maximale et de bonnes propriétés physiques ainsi qu'une méthode de préparation relativement aisée.

Diverses méthodes sont employées pour localiser les compositions correspondantes à la frontière morphotropique de phase des céramiques de type **PZT** et ses dérivées (addition des dopants) [7]. Parmi ces méthodes utilisées pour l'investigation :

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

En se servant de ces deux méthodes, nous conforterons nos résultats par les travaux antérieurs [8,9] en essayant en même temps d'étudier l'influence de dopant **Nb**, sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques.

Le présent travail est structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre rappelle ce qu'il faut savoir d'une céramique. Il sera fait une présentation de quelques généralités et notions fondamentales sur les propriétés physiques des céramiques (piézoélectricité, ferroélectricité, etc...). Nous décrirons également les conditions de sa fabrication.

Dans le deuxième chapitre, les techniques expérimentales, l'analyse par Rayon X et un exposé des différents montages électriques pour les mesures diélectriques et piézoélectriques seront présentées.

Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration et à la caractérisation des échantillons après frittage. Plus globalement, cette étude vise à déterminer la frontière morphotropique de phase (**FMP**) et à déterminer l'influence de la composition et de la température sur le comportement diélectrique et électromécanique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **E. Defaÿ**, Thèse de Doctorat. Université de Lyon, (1999).
- [2] Ouvres scientifiques de Paul Langevin, Centre National de la recherche scientifique, (1950).
- [3] **D.V. Taylor** and **D. Damjanovic**. App. Phys. Lett. , 76 [12] 1615-17 (2000).
- [4] **A. Garg** and **D.C. Agrawal**, “Structural and electrical studies of CeO₂ modified Lead-Zirconate-Titanate ceramics”, J. Mater. Sci: Mater. Electron. 10,649-52 (1999).
- [5] **B. Noheda**, Structure and high-piezoelectricity in Lead oxide solid solutions. Appl. Phys. Lett (2002).
- [6] **T. Kamiya**, **T. Suzuki**, **T. Tsurumi** and **M. Daimon**, Effect of Manganese addition on piezoelectric properties of Pb (Zr_{0,5}, Ti_{0,5}) O₃ (1992).
- [7] **V. Koval**, **C. Alemany**, **J. Briancin**, **H. Brunckova**, **K. Saks**, Effect of PMN modification on structure and electrical response of x PMN-(1-x) PZT ceramic systems. J. Eurp. Ceram. Soc. (2003) 1157-1166.
- [8] **A. Boutarfaia**, Ceram. Inter, 26 (2000) 587.
- [9] **A. Boutarfaia**, Ceram. Inter, 27 (2001) 91.

Chapitre I

Notions fondamentales et généralités

I-1. Introduction

La notion de céramique est historiquement liée à la notion de terre cuite et de poterie, d'où le terme grec « Κεραμικος » [1,2]. Elle représente actuellement l'ensemble des matériaux inorganiques non métalliques [3].

La phase technologique clé de l'élaboration d'une céramique est son frittage [4]. Ce dernier est le cycle température-atmosphère-temps au cours duquel les grains, initialement mis au contact les uns avec les autres par des opérations de mise en forme, se lient à la suite de l'action de divers mécanismes de transport pour ensuite acquérir la microstructure recherchée. Les propriétés générales des céramiques dépendent de ses types de liaisons et de l'architecture atomique qui en résulte [5].

En distingue deux types de céramiques [6] :

- ❖ Les céramiques traditionnelles (réfractaires, sanitaires, tuiles, briques et carreaux...etc.).
- ❖ Les céramiques nouvelles; les matériaux appartenant à cette famille sont très variés car ils comprennent non seulement des oxydes (Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 ...) mais aussi de nombreux d'autres composés comme les Carbures, Nitrures et Borures [7]. En fonction du type d'application, on peut distinguer : les céramiques thermomécaniques, les céramiques électroniques et les céramiques pour application diverses (optique, nucléaire, médecine...).

L'étude qui va être présentée dans ce travail concerne les céramiques électroniques qui sont les céramiques diélectriques, piézoélectriques, magnétiques, supraconductrices et électrooptiques.

Pour les céramiques diélectriques et piézoélectriques, les principaux composés utilisés sont le Titanate de Baryum $BaTiO_3$, le Titanate de Plomb $PbTiO_3$ et le Zirconate-Titanate de Plomb $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ [8]. Cette dernière, notée **PZT**, est la plus utilisée pour différentes applications (condensateurs électriques, écouteurs, microphones...) du fait de ces propriétés piézoélectriques remarquables et de son coûts très faibles.

Ce chapitre présente tout d'abord un rappel sur la piézoélectricité, la pyroélectricité et la diélectricité illustrées par l'exemple des céramiques classiques de **PZT** (céramiques ferroélectriques). Après la description de l'origine de la ferroélectricité et des cycles d'hystérésis, leur comportement linéaire est défini. Enfin les domaines sont présentés. Cette présentation a pour but de mieux situer les céramiques de type **PZT** par rapport à des matériaux bien connus. Dans un second temps est présentée l'étude bibliographique sur les matériaux de type **PZ**, **PT**, **PZT**. Le cas des **PZT** est détaillé pour illustrer les concepts nouveaux qu'ont apporté ces poudres. Enfin un rapide aperçu des premiers résultats que l'on peut trouver sur la synthèse et l'élaboration est donné.

I-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 des dipôles élémentaires qui s'orientent suivant le sens du champ électrique [9].

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

Afin de préciser les grandeurs diélectriques mesurées, prenons l'exemple d'un condensateur. Dans un premier lieu le condensateur est constitué de deux plaques parallèles placées dans le vide, séparées d'une distance e et aux quelles on applique une différence de potentiel V (Fig.I.1-a) [10]. Et dans un second lieu on introduit un diélectrique entre les plaques du condensateur (Fig.I.1-b).

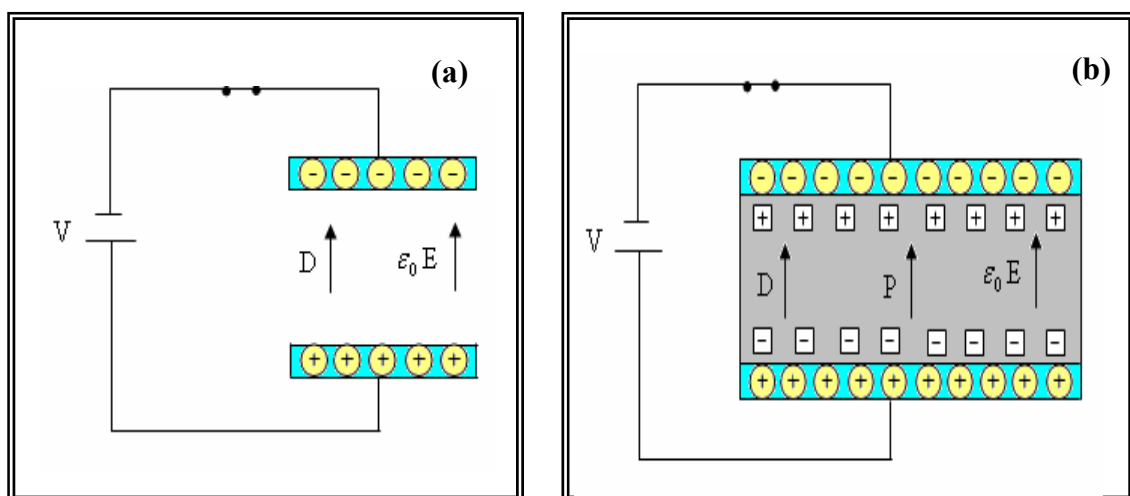


Figure I. 1 : Schéma d'un condensateur
a) sans le diélectrique, b) avec le diélectrique

➤ **La constante diélectrique (ϵ_r)**

La densité superficielle **D** des charges électriques qui apparaissent sur les plaques (séparées par le vide) est déterminée par la relation :

$$D = \epsilon_0 E \quad (C/m^2) \quad (I.1)$$

Où :

E : Champ électrique (V / m).

ϵ_0 : Permittivité électrique du vide ($8,854 * 10^{-12}$ (F / m)).

La capacité **C₀** d'un condensateur sans le diélectrique est :

$$C_0 = \frac{Q}{V} = \frac{D S}{E e} = \epsilon_0 \frac{S}{e} \quad (F) \quad (I.2)$$

Avec :

Q : Charge électrique totale de chaque plaque.

V : Différence de potentiel appliqué.

e : Distance entre les deux plaques (m).

S : Aire totale de la plaque (m²).

Lorsqu'on introduit un diélectrique entre les plaques du condensateur, des charges positives s'accumulent près de la plaque chargée négativement, alors que l'effet inverse apparaît près de l'autre plaque (**Fig.I.1-b**).

La densité superficielle des charges électriques devient :

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (I.3)$$

La capacité **C** d'un condensateur avec le diélectrique est :

$$C = \epsilon \frac{S}{e} \quad (I.4)$$

On définit la constante diélectrique du matériau ϵ_r comme le rapport de sa permittivité à celle du vide.

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (\text{I.5})$$

ϵ : permittivité électrique du diélectrique.

Ou bien le rapport entre les capacités du condensateur avec et sans le diélectrique :

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad (\text{I.6})$$

➤ *La rigidité diélectrique*

Tout matériau diélectrique soumis à un champ électrique perd d'une manière définitive ses propriétés d'isolement 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, qui est exprimé comme une tension par unité de longueur.

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

➤ *La résistivité (ρ) et la conductibilité électrique (γ)*

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

La conductibilité n'est que l'inverse de la résistivité.

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

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

Les pertes augmentent dans les diélectriques selon leur nature aux basses fréquences et aux fréquences élevées. Ceci limite le domaine d'utilisation des condensateurs [11].

I-3. La ferroélectricité

Les cristaux ferroélectriques forment un sous groupe des cristaux pyroélectriques (cf. P. 16) où la direction de la polarisation spontanée peut être réorientée ou même renversée sous l'action d'un champ électrique externe [12].

I-3.1. Polarisation des matériaux ferroélectriques

La plupart des matériaux ferroélectriques sont fabriqués sous forme de céramiques polycristallines, mais il est possible d'obtenir ces matériaux sous forme de monocristaux qui sont par ailleurs extrêmement fragiles. Les céramiques polycristallines ferroélectriques sont formées de grains et de joints de grains. Pour des raisons énergétiques chaque grain est divisé en domaines au sein desquels les dipôles sont orientés dans la même direction. Deux domaines adjacents possèdent des directions de polarisation différentes, définies par la symétrie cristalline, et sont séparés par une frontière appelée « mur de domaine ». Il faut savoir que cette zone de transition ne détruit pas la cohérence du réseau cristallin, mais sous sollicitation électrique ou mécanique, les murs de domaine se déplacent et leur mouvement est responsable de certaines pertes dans la céramique. Cependant il existe des compositions (matériaux dopés) pour lesquelles les murs de domaine sont moins mobiles.

Les polarisations spontanées des différents domaines sont orientées au hasard après frittage et le matériau n'a macroscopiquement aucun moment dipolaire électrique. Pour que le matériau possède un moment dipolaire rémanent, il faut orienter ses domaines dans une direction donnée. On doit donc soumettre le matériau ferroélectrique à un champ électrique intense qui aligne préférentiellement dans sa direction la polarisation des domaines. Les murs de domaines vont alors se déplacer, certains domaines vont croître en volume et d'autres disparaîtrons avec l'augmentation du champ. Les dipôles se réorientent plus ou moins facilement suivant leur configuration initiale.

Dans les matériaux de structure tétragonale et rhomboédrique, les domaines à 180° basculent complètement car le réseau ne subit pas de déformation structurale [13]. En revanche, les domaines à 71° et 109° (structure rhomboédrique) et 90° (structure tétragonale) induisent des déformations importantes du réseau cristallin [14,15] qui se traduisent par une réorientation

partielle de ces domaines. D'après Hardtl, Gerthsen et Schmidt [16], le mouvement des murs de domaines à 90° constitue le mécanisme primordial de pertes diélectriques et mécaniques dans les céramiques.

Un ferroélectrique est nécessairement un piézoélectrique (l'inverse n'est pas vrai) [17].

La **Figure I.2** représente le phénomène de réorientation des domaines lors de la polarisation d'une céramique ferroélectrique.

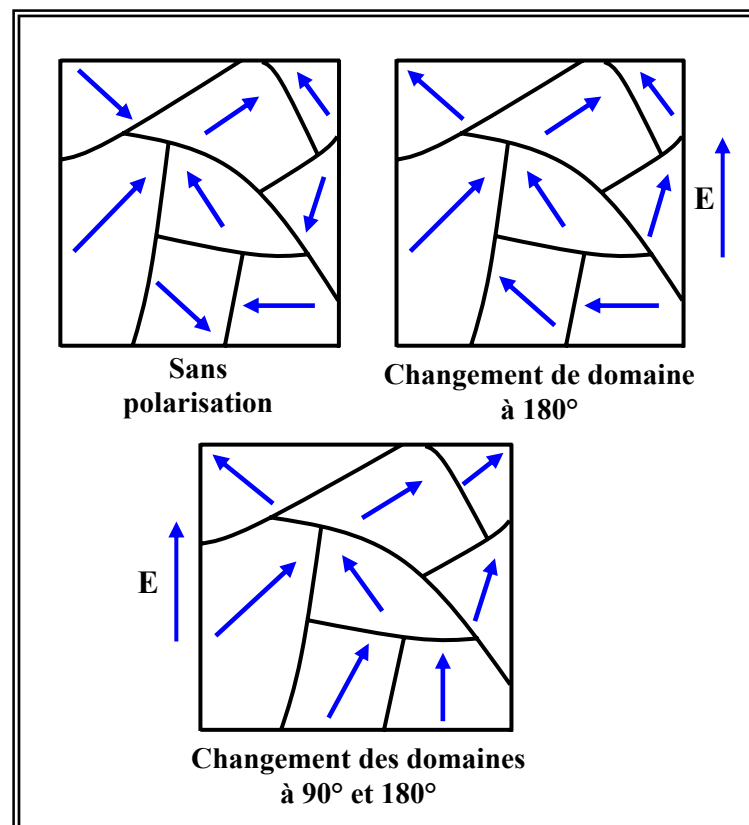


Figure I.2 : Orientation des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique

I-3.2. Cycle d'hystérésis

Il représente la variation de la polarisation \mathbf{P} en fonction du champ \mathbf{E} (**Fig.I.3**). Lorsqu'on applique un faible champ, la courbe démarre de l'origine mais avec seulement une variation très faible en fonction du champ appliqué, plus le champ augmente, plus le nombre de domaines orientés dans la même direction que le champ augmente, et plus la polarisation croît jusqu'à la saturation (\mathbf{P}_s). Lorsque le champ décroît, la polarisation diminue et même lorsque le champ s'annule, le cristal conserve une polarisation appelée polarisation rémanente (\mathbf{P}_r).

La polarisation va s'annuler lorsque le champ E , appliqué dans la direction opposée, atteint une certaine valeur nommée champ coercitif (E_c).

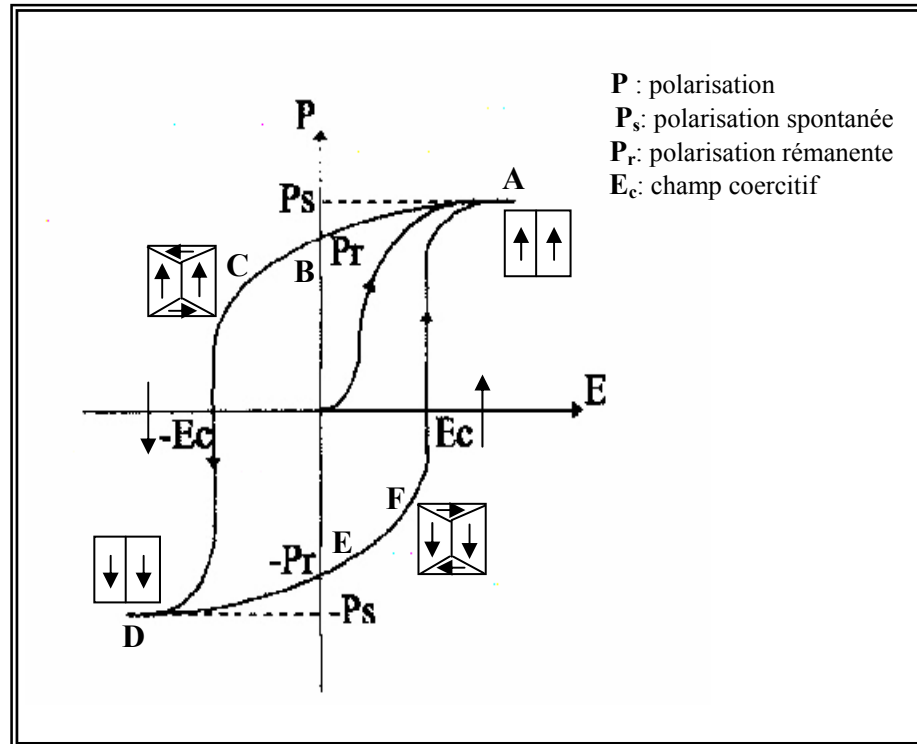


Figure I. 3 : Cycle d'hystérésis $P = f(E)$ d'un matériau ferroélectrique

I-3.3. Contribution intrinsèque et extrinsèque dans les matériaux ferroélectriques

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

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

I-3.4. Vieillessement

Les propriétés des matériaux ferroélectriques soumis à des sollicitations mécaniques, électriques ou thermiques répétées peuvent être modifiées et diminuent sensiblement avec le temps. Ce phénomène, appelé vieillissement, est relié à la variation progressive de la configuration des murs de domaine avec le temps, car ils se réarrangent dans une configuration plus stable qui minimisent l'énergie de la céramique piézoélectrique. Dans certains matériaux cela fait apparaître un champ interne E_i de direction opposée à l'axe de polarisation, il diminue sensiblement la polarisation rémanente.

I-3.5. Température de Curie et transition de phase

➤ Température de Curie

La polarisation spontanée d'une céramique ferroélectrique décroît avec l'augmentation de la température et s'annule au-dessus d'une température T_C appelée température de Curie [18]. Au-delà de cette température, le matériau ferroélectrique se trouve dans un état paraélectrique non polaire. Le passage polaire – non polaire correspond à une transition de phase. La symétrie cristalline de la phase non polaire est toujours plus élevée que celle de la phase polaire.

La permittivité diélectrique relative ϵ_r atteint une valeur maximale à la température de Curie [19]. Au-dessus de cette température la permittivité relative ϵ_r , mesurée sous champ faible le long de l'axe de polarisation, suit la loi de Curie-Weiss définie par :

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_0} \quad (\text{I.7})$$

Où :

C : Constante de Curie.

T : Température absolue (K).

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

➤ Transition de phase

La polarisation spontanée apparaît naturellement comme le paramètre d'ordre décrivant la transition de phase. La polarisation apparaissant dans la phase ferroélectrique peut être la conséquence d'un déplacement relatif des ions de charges différentes au sein de la structure perovskite générant ainsi un moment dipolaire. La transition est alors une transition displacive, comme pour le Titanate de Baryum (**Fig.I.4**) dont la température de Curie est à peu près 400 K.

La polarisation peut également être induite par une mise en ordre des dipôles électriques existants : il s'agit alors d'une transition ordre-désordre rencontrée, par exemple, dans KH_2PO_4 .

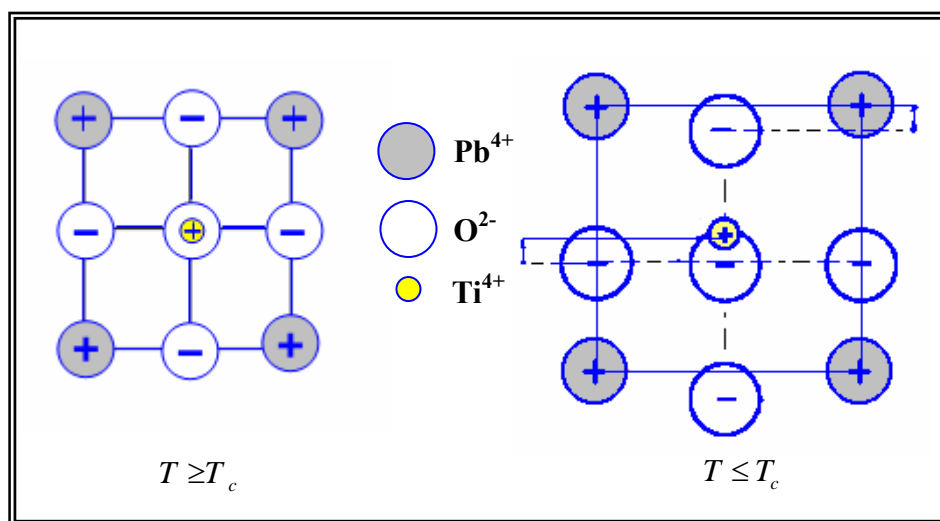


Figure I. 4 : Transition de phase de type displacif dans BaTiO_3 de structure perovskite

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

I-4. La piézoélectricité

La piézoélectricité est le résultat d'un couplage entre l'énergie électrique et l'énergie mécanique d'un matériau. Lorsque l'effet pyroélectrique (**cf. P. 16**) est négligeable, les

équations piézoélectriques (**Voir Annexe I**) relient une variable mécanique (déformation **S** ou contrainte **T**) et une variable électrique (champ électrique **E** ou induction électrique **D**).

I-4.1. L'effet piézoélectrique

La piézoélectricité peut être définie comme suit : un matériau piézoélectrique développe un potentiel à travers ses frontières une fois soumis à un effort mécanique « effet piézoélectrique direct ». De même, quand un champ électrique est appliqué au matériau, une déformation mécanique s'ensuit « effet piézoélectrique inverse» [20]. Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur des corps isolants, ils sont schématisés sur la **Figure I.5**.

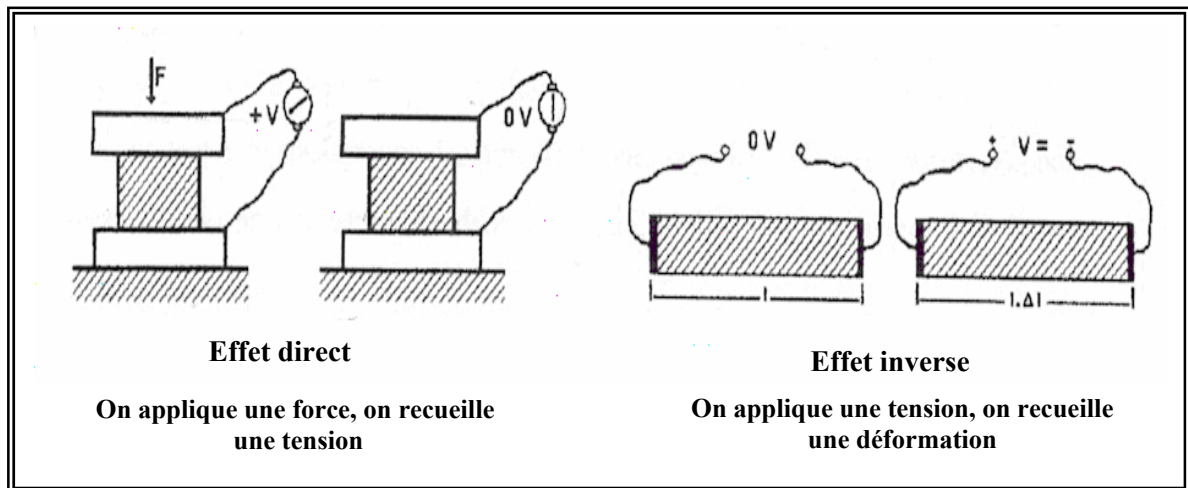


Figure I. 5 : Représentation de l'effet direct et inverse de la piézoélectricité

I-4.2. Matériaux piézoélectriques

La piézoélectricité est un effet linéaire qui est liée à la structure microscopique du solide. L'origine microscopique de l'effet piézoélectrique est le déplacement des charges ioniques dans une structure cristalline.

En l'absence de la contrainte externe, la distribution des charges dans le cristal est symétrique et le moment dipolaire globale est nul (**Fig.I.6-a**). Cependant quand un effort externe est appliqué, les charges sont déplacées et la distribution de charge n'est plus symétrique, une polarisation globale se développe et induit un champ électrique interne (**Fig.I.6-b**). Ainsi, pour qu'un matériau soit piézoélectrique sa structure cristalline doit être nécessairement non centro-symétrique (absence de centre de symétrie) [21].

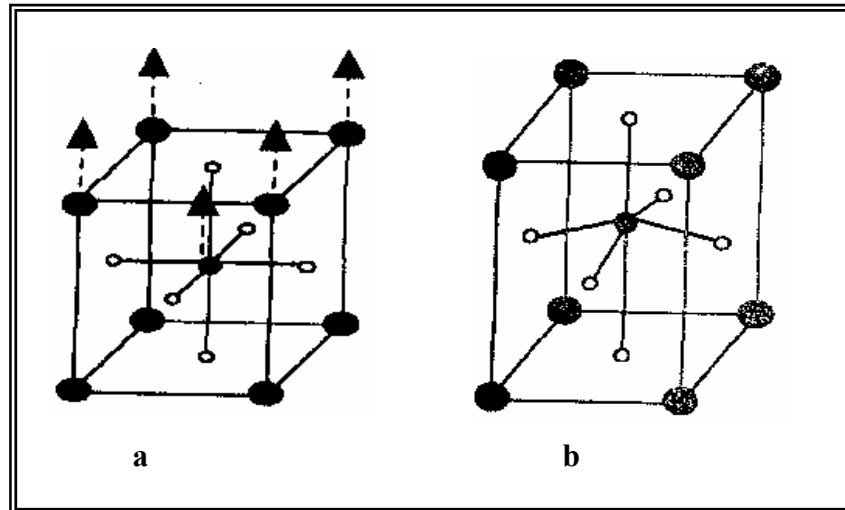


Figure I.6 : Symétrie et piézoélectricité

I-4.3. Coefficients Piézoélectriques

❖ La constante piézoélectrique de charge d_{mn}

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

❖ La constante piézoélectrique de tension g_{mn}

Indique le gradient de potentiel (circuit ouvert) causé par un effort donné, ou réciproquement la contrainte produite par une densité de charge donnée.

Les expressions de ses deux coefficients sont :

Effet direct (à champ constant)

$$d_{mn} = \frac{\text{Densité de charge sur électrode normale à l'axe } m}{\text{Contrainte suivant l'axe } n} \quad (C/N) \quad (I.8)$$

Effet inverse (à effort constant)

$$d_{mn} = \frac{\text{Déformation relative suivant l'axe } n}{\text{Champ électrique suivant l'axe } m} \quad (m/V) \quad (I.9)$$

Effet direct (à induction constante)

$$g_{mn} = \frac{\text{Champ électrique suivant l'axe } m}{\text{Contrainte suivant l'axe } n} \quad (\text{V.m/N}) \quad (\text{I.10})$$

Effet inverse (à effort constant)

$$g_{mn} = \frac{\text{Déformation relative suivant l'axe } n}{\text{Densité de charge sur électrode normale à l'axe } m} \quad (\text{m}^2/\text{C}) \quad (\text{I.11})$$

Les deux indices des coefficients piézoélectriques (**m**, **n**) désignent respectivement la direction de l'axe de polarisation et celui de la déformation de l'échantillon [22].

❖ Coefficient de couplage électromécanique K

Le couplage électromécanique est défini comme étant l'aptitude de la céramique piézoélectrique à transformer l'énergie électrique emmagasinée en énergie mécanique (et inversement), il est caractérisé par un coefficient de couplage **K**.

On peut écrire :

$$K^2 = \frac{\text{énergie transformée}}{\text{énergie fournie}} \quad (\text{I.12})$$

Les coefficients **K** sont calculés à partir des courbes d'admittances en fonction de la fréquence.

Les expressions de ses coefficients piézoélectriques dépendent de la forme de céramique et de son mode de vibration.

Dans notre cas le mode de vibration est radial et la céramique est sous forme d'un disque (**Fig.I.7**), alors les coefficients utiles sont : **K_p**, **d₃₁**, **g₃₁**.

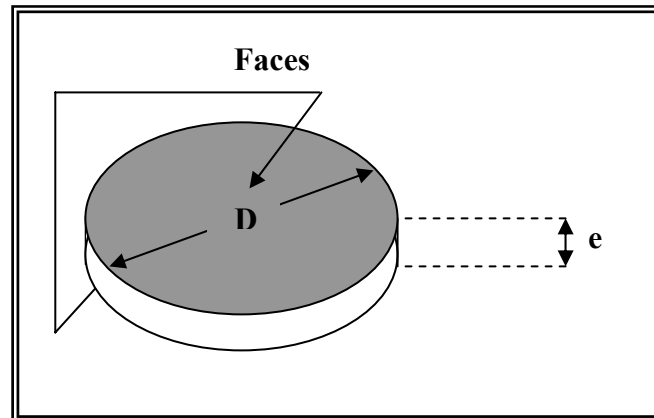


Figure I. 7 : Échantillon sous forme de disque

❖ Coefficient de surtension mécanique Q_m

Le coefficient de surtension mécanique, appelé aussi facteur de qualité mécanique, mesure les pertes mécaniques dans la céramique.

Il est défini par :

$$Q = 2\pi \frac{\text{énergie maximale emmagasinée pendant une période}}{\text{énergie dissipée pendant une période}} \quad (\text{I.13})$$

I-5. La pyroélectricité

Un cristal pyroélectrique est un cristal qui possède une polarisation spontanée en l'absence d'un champ extérieur.

Les cristaux sont dits pyroélectriques et polaires en raison de la variation de la polarisation spontanée avec la température. Comme l'effet piézoélectrique, l'effet pyroélectrique comporte deux contributions : la contribution intrinsèque ou primaire due à la variation du degré d'ordre dipolaire avec la température, donc particulièrement élevée au voisinage de la T_C , et la contribution triviale ou secondaire due à la simple dilatation thermique.

I-6. L'élasticité

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

$$E = \frac{\text{Contrainte}}{\text{Déformation}} \quad (N/m) \quad (\text{I.14})$$

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

I-7. Les propriétés piézoélectriques, diélectriques et mécaniques d'un matériau ferroélectrique

Les propriétés des matériaux piézoélectriques changent sous l'influence de la température, de la contrainte et du champ électrique. Les variations se traduisent par des effets mécaniques, électriques ou thermiques. Les différentes relations thermodynamiques réversibles qui existent entre ces effets sont représentées par le diagramme symbolique [23] de la Figure I.8.

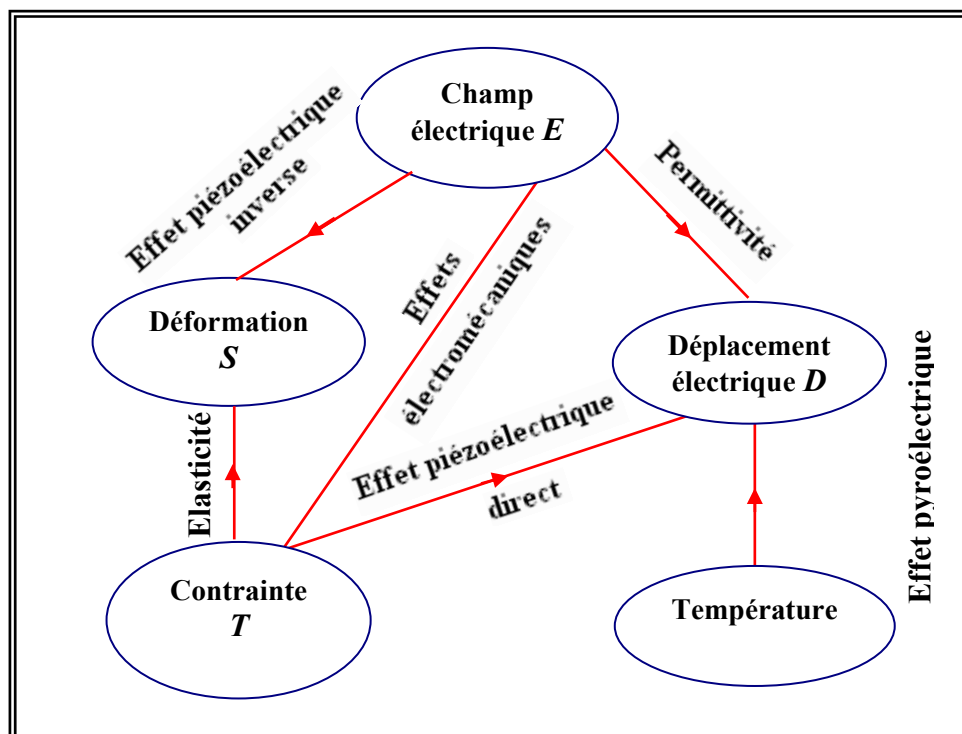


Figure I. 8 : Relations entre les propriétés thermiques, électriques et mécaniques d'un cristal

I-8. Les céramiques piézoélectriques de type ABO_3

La céramique piézoélectrique à une structure polycristalline qui est obtenue par frittage à haute température. C'est un matériau dur, rigide et chimiquement inerte.

Le Titanate de Baryum $BaTiO_3$ a été le premier matériau utilisé dans les années quarante pour réaliser des composants céramiques piézoélectriques. Cependant, il n'est plus utilisé pour ce type d'applications car sa température de Curie est trop proche de la température ambiante et aussi sa valeur de coefficient de couplage électromécanique est faible (0.35) en comparaison avec les solutions solides Zirconate-Titanate de Plomb **PZT** de structure perovskite. Ces derniers sont les matériaux piézoélectriques les plus importants commercialement.

I-8.1. Rappels sur la structure perovskite

Le nom de cette structure est celui du minéral $CaTiO_3$ [24]. Les oxydes de structure perovskite ont comme formule générale : ABO_3 où A est un cation de grand rayon monovalent ou bivalent et de coordinance douze, B est un cation de rayon plus faible tétravalent ou pentavalent et de coordinance six.

Dans un arrangement cubique, A occupe les sommets, B le centre du cube et l'oxygène le centre des six faces. Ainsi l'ion B se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygène (BO_6) (Fig.I.9).

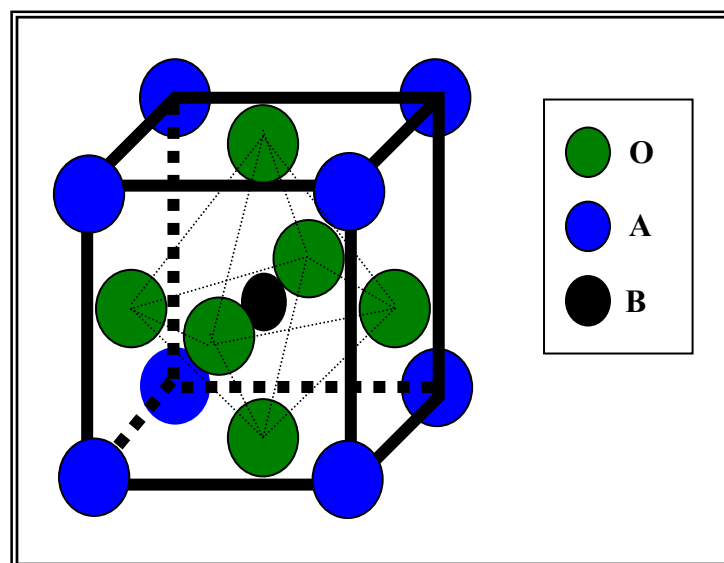


Figure I. 9 : Structure perovskite cubique

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

$$R_A + R_O = t \sqrt{2} (R_B + R_O) \quad (I.15)$$

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

Pour que toute solution solide possède la structure perovskite, elle doit satisfaire les conditions suivantes :

a- Conditions d'électroneutralités

Soit le composé suivant :

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

$$\sum_{i=1}^K X_{A_i} n_{A_i} + \sum_{j=1}^L X_{B_j} n_{B_j} = 6 \quad (I.16)$$

Avec :

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

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

b- Conditions stœchiométriques

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

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

c- Conditions géométriques

Les rayons des cations doivent obéir à la relation suivante :

$$t = \frac{(\overline{R_{A_i}} + R_O)}{\sqrt{2} (\overline{R_{B_j}} + R_O)} \quad (I.17)$$

Où :

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

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

Il est avantageux que les cations A et B soient en contact avec les anions O^{2-} pour former une structure stable. Donc, la structure est d'autant plus stable que le facteur t se rapproche de l'unité, en plus lorsque $t > 1$ la phase ferroélectrique sera stable par contre si $t < 1$ la phase antiferroélectrique devient la plus stable [25].

I-9. Matières premières des céramiques piézoélectriques

Ce sont généralement des oxydes simples, nous citons :

I-9.1. Le dioxyde de Titane TiO_2

C'est une poudre amorphe et blanche à froid. Il possède une température de fusion de 2000°C. Le rutile TiO_2 est de structure quadratique et de paramètres $a = 4,59 \text{ \AA}$ et $c = 2,96 \text{ \AA}$ [24].

I-9.2. L'oxyde de Zirconium ZrO_2

Zirconia (oxyde de Zirconium) de couleur blanche [26], une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et au corrosion, une conductivité thermique basse et un coefficient de frottement bas [27].

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

I-9.3. L'oxyde de Plomb Pb_3O_4

L'oxyde de Plomb Pb_3O_4 , de couleur rouge, est formé à partir du chauffage de PbO ou PbO_2 en l'air [28].

I-9.4. L'oxyde de Niobium Nb₂O₅

L'oxyde de Niobium est une poudre blanche, dense et chimiquement inerte. Il est obtenu par déshydratation de l'acide Niobic [28].

I-9.5. L'oxyde de Fer Fe₂O₃

Il est obtenu par le chauffage du FeO (OH) à la température de 200°C, sa couleur est rouge-brun. Il est utilisé dans les pâtes à basse température et les émaux [29].

I-9.6. L'oxyde de Nickel NiO

L'oxyde de Nickel est un solide vert avec une structure de roche sallée, il est formé par chauffage de l'hydroxyde, Carbonate, l'oxalate ou le Nitrate de Nickel (II) [30].

Il est insoluble dans l'eau mais se dissout facilement en acide. Sa température de fusion est très élevée.

I-10. Classification des céramiques piézoélectriques

I-10.1. Titanate de Baryum BaTiO₃

Le Titanate de Baryum est un matériau ferroélectrique de structure perovskite, il est le plus connu. Il possède des propriétés piézoélectriques, il est largement utilisé dans les condensateurs à cause de sa constante diélectrique élevée (supérieur à 1000). Sa température de Curie est de 393°C [31]. Il a été préparé par chauffage à haute température.



Sa classe de symétrie à température ambiante est de 4mm [32].

I-10.2. Titanate de Plomb PbTiO₃

Le Titanate de Plomb est obtenu par une réaction entre TiO₂ et PbO. Cette réaction est accompagnée d'un dégagement d'une faible quantité de chaleur.



A température ambiante le Titanate de Plomb est une substance ferroélectrique isomorphe avec du Titanate de Baryum. Il possède une symétrie quadratique [33] avec les paramètres : $a = 3,899 \text{ \AA}$ et $c = 4,153 \text{ \AA}$ [34] et le groupe d'espace $P4/mmm$ [35].

Le rapport c/a de 1,06 indique que cette structure possède une distorsion relativement importante par rapport à la structure perovskite [36]. Cet oxyde, possède une température de Curie élevée égale à 490°C [37]. Au delà de cet valeur (à 535°C), il devient paraélectrique avec une structure cubique dont le paramètre $a = 3,960 \text{ \AA}$ [38]. Sa constante diélectrique est basse, environ de 200.

I-10.3. Zirconate de Plomb PbZrO_3

Le Zirconate de Plomb est obtenue par la réaction :



A la température ambiante, le Zirconate de Plomb possède une structure orthorhombique de paramètres : $a = 5,87 \text{ \AA}$, $b = 11,74 \text{ \AA}$ et $c = 8,10 \text{ \AA}$. Cette variété qui est antiferroélectrique est stable à basse température. A $T = 230^\circ\text{C}$ (point de Curie) [39], on observe une transition vers une autre variété cristalline paraélectrique de symétrie cubique.

I-10.4. Zirconate-Titanate de Plomb

Les Zircono-Titanates de Plomb (**PZT**) sont préparés à partir d'un mélange binaire de PbTiO_3 (ferroélectrique) et de PbZrO_3 (antiferroélectrique) [40]. Il faut savoir que ce mélange est miscible en toutes proportions.

Le produit de ce mélange $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}, \text{Ti}_x)\text{O}_3$ a des caractéristiques piézoélectriques et diélectriques nettement supérieures à celles des composés initiaux [41].

Les propriétés de ces **PZT** sont optimales au voisinage de PbZrO_3 52% / PbTiO_3 48%, rapport qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques [42].

➤ Diagramme de phase des solutions solides de PbZrO_3 et PbTiO_3

La structure perovskite cubique ne se rencontre qu'au-dessus de la température de Curie [43]. Au dessous de T_C on observe des distorsions de la maille cubique suivant l'axe z (système

quadratique) et les axes x, y, z (système rhomboédrique). Ces distorsions sont schématisées sur la **Figure I.10**.

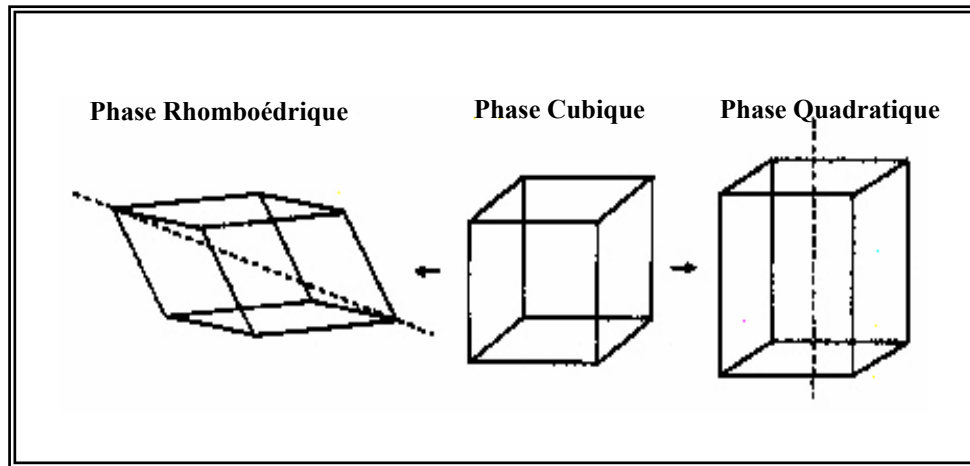


Figure I. 10 : Déformations possibles de la structure de PZT

La **Figure I.11** montre le diagramme de phase du mélange $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$, proposé par Jaffe [28,41], en fonction du pourcentage de PbTiO_3 et de la température.

La maille perovskite peut être sous trois formes suivant la température et le rapport Zr/Ti . Sur ce diagramme, la phase haute température est d'une symétrie cubique quelle que soit la composition. En revanche, la ligne T_C présente la frontière entre la phase paraélectrique cubique (groupe ponctuel : $m3m$) et la phase ferroélectrique [44]. La frontière morphotropique de phase (**FMP**) divise la phase ferroélectrique en deux régions :

- Une région de symétrie quadratique (groupe ponctuel : $P4mm$) pour $x > 0,5$ (composition riche en Titane).
- Une région de symétrie rhomboédrique (groupe ponctuel : $R3m$) pour $x < 0,5$ (composition riche en Zirconium).

A température ambiante, la **FMP** se situe au voisinage du rapport $\text{Zr}/\text{Ti} = 52/48$. D'après Mishra [45], la **FMP** correspond à un mélange biphasique quadratique / rhomboédrique pour des taux de Zirconium compris entre 49 et 55% [46].

La largeur de la frontière dépend du procédé d'élaboration des céramiques et peut être modifier en introduisant des dopants dans la structure perovskite [47]. Les paramètres de maille changent brutalement pour les compositions proches de la frontière morphotropique de phase. Des études récentes [48] montrent que cette région est constituée non seulement d'un mélange de phases quadratique et rhomboédrique mais également d'une phase monoclinique.

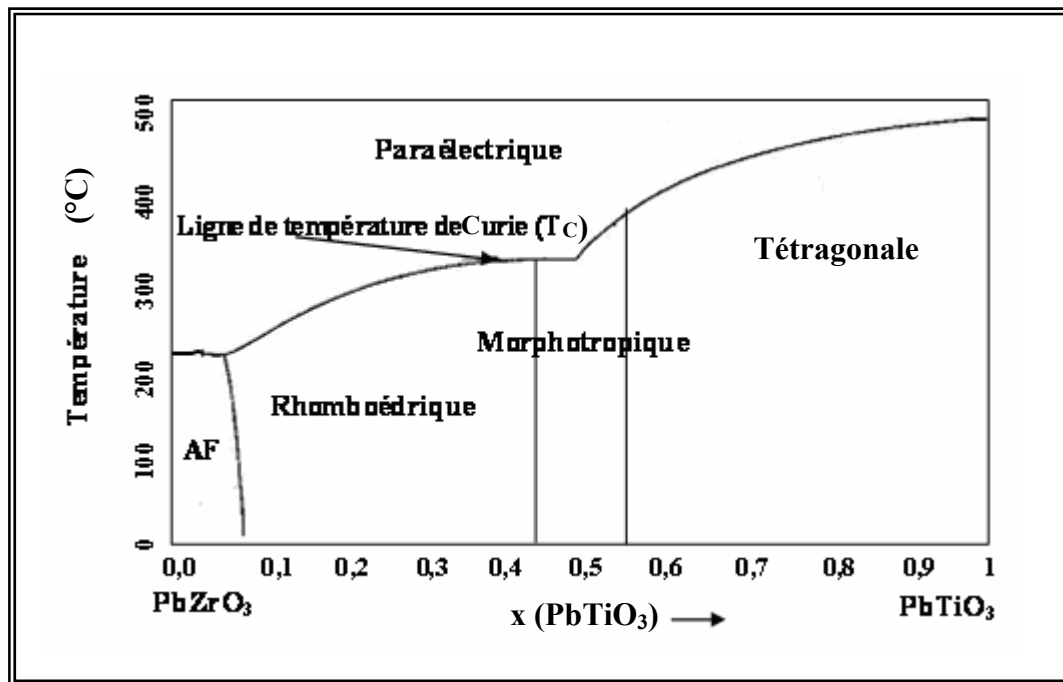


Figure I. 11 : Diagramme de phase du PZT

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **J.L. Chermant**, Céramiques Techniques des marquet, (1989).
- [2] **L. L'écrivain**, Technique de l'ingénieur, A7290-5-(1982).
- [3] **S.K. Pakjian, S.R. Schmid**, Manufacturing processes for Engineering Materials, Fourth Edition, (2003).
- [4] **D. Dumara**, Technique de l'ingénieur, D274, (1982).
- [5] **K.M. Leonard, C. Tantigate and A. Safari**, J. Am. Ceram. Soc. Vol 80 n° = 4, (1997), 957.
- [6] **J.M. Haussonne**, Céramique pour l'électronique et l'électrotechnique, presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (2002).
- [7] **R. Perrin**, Chimie industriel, (1998).
- [8] **L.B. Kong, J. Ma, H.T. Huang, W. Zhu et O.K. Tan**, Lead Zirconate Titanate ceramics derived from oxide mixture treated by a high-energy ball milling process Elsevier Science 50 (2001) 129-133.
- [9] **R. Bonnefille**, Technique de l'ingénieur D-(1996).
- [10] **J.P. Bailon, J-M. Dorlot**, DES Matériaux, 3ème édition Ecole polytechnique de Montréal, (2000).
- [11] **R. Besson**, Aide-mémoire d'électronique pratique Composants.Radio.Télévision et Vidéo. Sonorisation, Dunod. Paris, (1998).
- [12] **C. Kittel, B.A, Ph. D**, Physique de l'état solide 5^e édition DUNOD, Paris, (1983).
- [13] **G. Arlt**, "The influence of microstructure on the properties of ferroelectric ceramics», Ferroelectrics, 104, 217-27 (1990).
- [14] **A.E. Glazounov, H. Kunge, J-T. Reszat, and M.J. Hoffmann**, Contribution from ferroelastic Domain Switching Detected Using X-Ray Diffraction to R- Curves in Lead Zirconate Ceramics. J Am. Ceram. Soc, 84-(12) 2921-29 (2001).
- [15] **T. Ogawa**, Domain Structure of ferroelectric ceramics. Ceramic international, (2000).
- [16] **P. Gerthse, K.H. Hardtl, N.A. Schmidt**, Correlation of mechanical and electrical losses in ferroelectric ceramics. J. Appl. Phys., (1980) Vol.51 N°2, P. 1131-1134.
- [17] **R. Fournie**, Technique de l'ingénieur D 213-1 (1982).

- [18] **B. Jaffe et al**, Properties of piezoelectric Ceramics in the Solid-Solution Series Lead Titanate - Lead Zirconate - Lead Oxid. J of research of the national Bureau of Standards .55, (1955) 239-254.
- [19] **S.B. Krupanidhi, N. Maffei, M. Sayer, EL-Assal, K.R.F**, Planar magnetron sputtering and Characterisation of Ferroelectric Pb (Zr,Ti) O₃ Films. J. Appl. Phys., I (1983), Vol. 54, N°11, P. 6601-6609.
- [20] **G.H. Haerthing**, « Piezoelectric and Electrooptic ceramics”, pp.139-225 in ceramic Materials for Electronics, Edited by R.C. Buchanan, New York: Marcel Dekker, Inc., (1986).
- [21] **A. Erkens**, Piézo-électricité, technique de l'ingénieur, E 1890, (1982).
- [22] **B. Guiffard**, Thèse de Doctorat. Université de Lyon, (1999).
- [23] **S.B. Lang**, Ferroelectrics and related phenomena. New York: Gordon and Breach Science Publishers, (1974).P 562.
- [24] **J. Angenault**, Symétrie et Structure Cristallochimie du solid. Paris (2001).
- [25] **S.E. Park et al**, Effect on electrical properties of Barium and Strontium additions in the Lead Lanthanum Zirconate Stannate Titanate System. J. Am. Ceram. Soc, 80 [2]407-12 (1997).
- [26] **C. Duval**, Technique de l'ingénieur A2190 (1982).
- [27] **S. Kalpakjian, S.R. Schmid**, Manufacturing processes for engineering materials fourth edition, (2003).
- [28] **R.B. Heslop, K. Jones**, Inorganic chemistry Amsterdam-Oxford-New York, (1976).
- [29] **F.A. Cotton and G. Wilkinson**, Advanced inorganic chemistry, (1971).
- [30] **R.E. Hummel**, Electronic properties of Materials Third Edition October, (2000).
- [31] **N.W. Ashcroft, N.D. Mermin**, Physique des solides, paris, (2002).
- [32] **R. Lèvy et J.M. Jonathan**, L'optique non linéaire et ses matériaux, France, (2000).
- [33] **J. K., M. Leonard, C. Tantigate, and A. Safari**, Effect of Composition on the Electromechanical Properties of (1-x) Pb(Mg_{1/3}, Nb_{2/3}) O₃ - x PbTiO₃ Ceramics.J.Am.Ceram.Soc.80[4]957-64 (1997).
- [34] **Y. Ichi et M. Takashige**, J. Phys. Society. Japan Vol. 52 N°4 (1983) 1127-1130.
- [35] **I. M. Reaney, K. Brooks, R. Klissurska, C. Pawlaczyk, and N. Setter**, J. Am. Ceram. Soc. 77 [5] 1209-16 (1994).
- [36] **N. Ichinose and M. Kimura**. J. App. Phys.Vol. 31 (1992) pp. 3033-3036.

- [37] **D-Hwan Suh, N-Kyoung Kim, J-Ho Kim**, Crystallographic and dielectric studies on Pb (Zn_{1/3}, Ta_{2/3}) O₃ - substituted Pb [(Zn_{1/3}, Nb_{2/3}), Ti] O₃ system. *Materials letters* 50 (2001).
- [38] **T. Yi Chen, S-Y. Chu** .*J. of the European ceramic Society* 23 (2003) 2171-2176.
- [39] **B. Jaffe et al**, Properties of piézoélectrique ceramics in the solid-solution series Lead Titanate-Lead Zirconate-Lead Oxide. *J of research of the national bureau of standards.* 55, (1955) 239-254.
- [40] **A. Ballato**, Piezoelectricity: old effect, New thrusts, *IEEE trans. Ultrason. Ferroelectric, Freq. Control* 42(5) (1995).
- [41] **B. Jaffe**, *Piezoelectric Ceramics*. London : Academic Press, (1971). P. 317.
- [42] **W. Qiu, H. Hoon Hng**, Effects of dopants on the microstructure and properties of PZT Ceramics. *Materials chemistry and physics* 75 (2002)151-156.
- [43] **W. Viehland, J-Fang Li, X. Dai and Z. Xu**, Structural and property studies of high Zr-content Lead Zirconate Titanate, *J. Phys. chem. solids* Vol 57, N°.10 (1995).
- [44] **Z. Surowiak, S.V.G. Achenko, R. Skulski, M.F. Kupriyanov, D. Bochenek**, Influence of Cyclic phase transitions on some properties of the ferroelectric perovskites. *J. of the European Ceramic society* 22 (2002).
- [45] **S.K. Mishra, A.P. Singh, D. Pandey**, Thermodynamic nature of phase transitions in Pb (Zr_x, Ti_{1-x}) O₃ ceramics near the morphotropic phase boundary. II. Dielectric and piezoelectric studies. *philos. Mag.*, (1997), Vol. 76, n°2, P 227-240.
- [46] **Mitsui, T. L-Bornstein**, *Numerical data and functional relationships in science and technology*. Berlin: Spinger Verlag, (1969). Vol. 3, Ferro and antiferroelectric substances. P.308.
- [47] **C. Cheon, Park, J.** Temperature stability of the resonant frequency in Cr₂O₃-doped Pb (Zr, Ti) O₃ ceramics. *J. Mater. Sci. Lett.*, (1997), Vol. 16, P 2043-2046.
- [48] **B. Noheda, J. A. Gonzalo, L.EL. Cross, et al**, Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite : The structure of Pb (Zr_{0,52}, Ti_{0,48}) O₃. *Physical Review B*, (2000), vol. 61, n°13, pp.8687-8696.

Chapitre II

Techniques expérimentales

II-1. Introduction

L'intérêt porté aux propriétés des matériaux ayant les caractéristiques ferroélectriques, tels que les solutions solides de type **PZT** et ses dérivées, a entraîné le développement d'une grande variété de méthodes pour les préparer. La technique choisie pour former un matériau ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé (la taille des grains, la porosité, l'état de surface, l'homogénéité...).

Il existe plusieurs méthodes de synthèses telles que :

- ❖ **Méthode de céramique.**
- ❖ Synthèse micro-ondes.
- ❖ Méthode sol-gel.
- ❖ Méthode électrochimique.

A l'échelle industrielle, les économies d'énergie favorisent les méthodes qui ne nécessitent pas de haute température. La méthode céramique est la plus utilisée à cause de sa simplicité et son faible coût de revient. C'est pour cela que nous avons choisis cette méthode dans la synthèse de nos échantillons.

II-2. La méthode céramique

La méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides (produits de départ), pour les faire réagir et former le produit désiré [1]. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire.

La méthode céramique présente quelques inconvénients [2,3] :

- ❖ Elle met en jeu de hautes températures qui nécessitent des 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 temps de maintien).
- ❖ L'hétérogénéité de composition du produit final obtenu.

Afin d'éviter ces inconvénients et synthétiser un produit avec la composition désirée, il est donc important que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des

particules, qu'ils soient très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximale et réduire la distance de diffusion des réactifs. 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-3. Mode de préparation des échantillons

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

Les différentes étapes de synthèse sont représentées sur un organigramme (**Fig.II.1**).

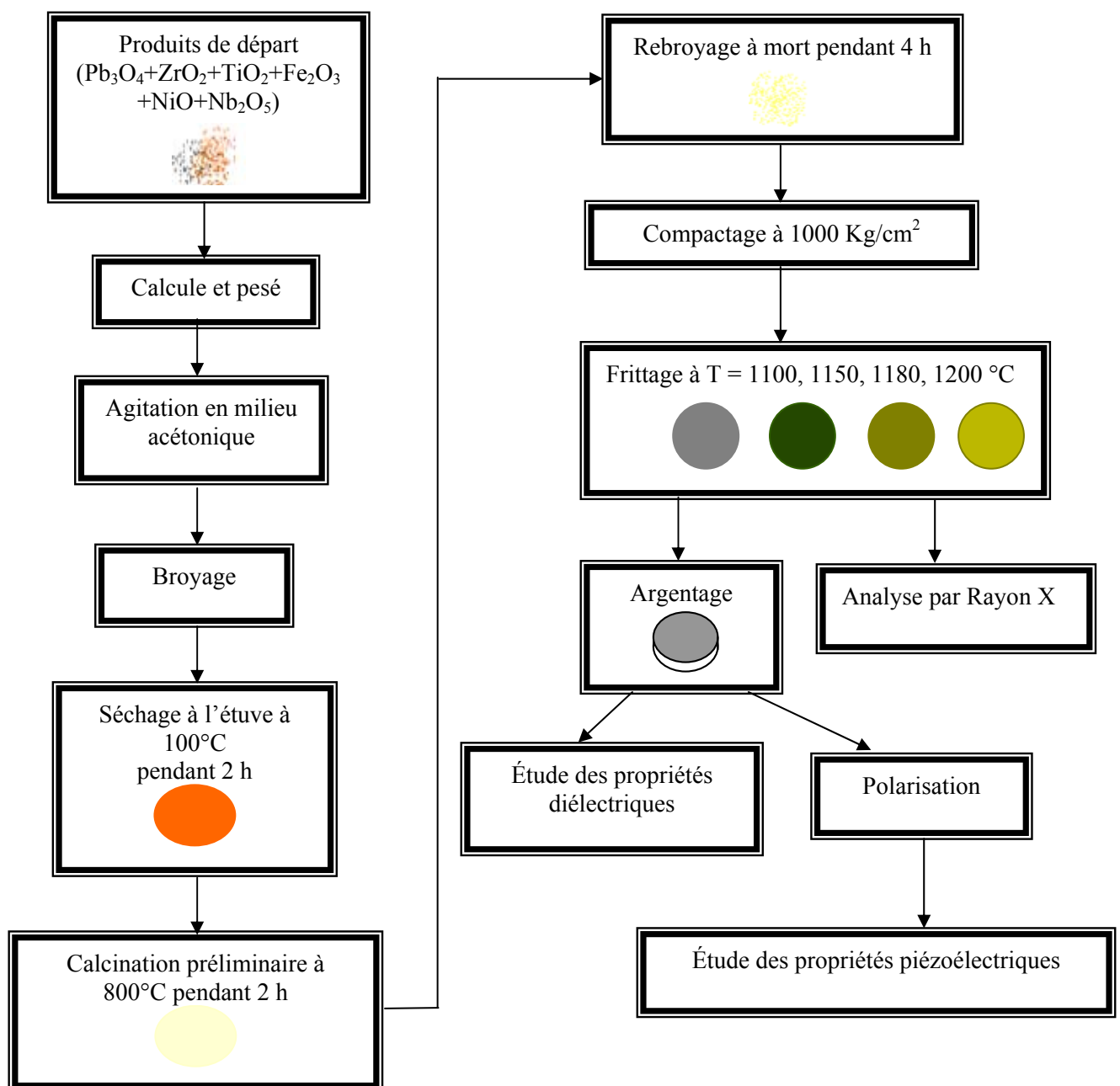


Figure II.1 : Organigramme général des différentes étapes de la synthèse

Nous allons maintenant essayer d'expliquer ces étapes.

Tous d'abord, en ce qui concerne les produits de départ, se sont des oxydes techniques dont les taux de pureté sont donnés dans le **tableau II.1**.

Tableau II.1 : Caractéristiques des produits de départ.

	Oxydes	Masse molaire g/mole	Degré de pureté %
La matrice de bases	Pb ₃ O ₄	685,5976	99,90
	ZrO ₂	123,2228	99,90
	TiO ₂	79,8788	99,90
Les dopants	Fe ₂ O ₃	159,6922	98
	NiO	74,6894	99,9
	Nb ₂ O ₅	265,80976	99,6

Une fois que tous ces produits sont présents, on entame la préparation de la solution solide (**PZTFNN**) par : broyage et traitement thermique, mise en particule et mise en forme et frittage [4].

◆ *Broyage et traitement thermique*

les quantités de produits nécessaires à la synthèse d'un mélange d'environ 20g sont calculées, pesées et mélangées en milieu acétonique par l'agitation, qui facilite l'étape d'homogénéisation de la poudre du mélange, pendant deux heures. Puis, la pâte obtenue, est séchée à 100°C dans une étuve, la poudre est broyée dans un mortier en verre pendant quatre heures. Le broyage permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la réaction suivante par une diffusion solide/solide plus rapide. A l'aide d'une presse manuelle, la poudre obtenue est compactée sous forme de pastilles de 2g de masse, de diamètre fixe (11 mm) et d'épaisseur variable selon la force appliquée. Enfin, une calcination préliminaire à 800°C est effectuée pendant deux heures dans un four programmable avec une vitesse de chauffage de 2°C/mn. Dans le cas général la taille des grains obtenus après calcination n'est pas optimale pour réussir les étapes ultérieures. La poudre de pérovskite obtenue est donc broyée en particules de dimensions bien déterminées [5,6].

◆ Mise en particule et mise en forme

On ajoute à la solution solide (pastilles rebroyées) des gouttes d'eau bidistillée pour avoir une bonne distribution des grains (augmenter la densité et la surface de contact des grains), ensuite on presse la poudre de 1,1g de poids à 1000 kg/cm^2 sous forme de pastilles.

◆ Frittage

Le frittage est l'étape la plus délicate car c'est celle qui se déroule à la plus haute température. Il est effectué pendant deux heures dans un four programmable à différentes températures : 1100, 1150, 1180 et 1200°C.

Une température de frittage supérieur à 1100°C entraîne inévitablement une perte de plomb par volatilisation du PbO [7,8]. Pour éviter ce départ de plomb qui rend le matériau non stœchiométrique, une atmosphère riche en PbO doit être maintenue, en introduisant au même temps une poudre d'oxyde mixte à base de Plomb comme PbZrO_3 , PbTiO_3 ou même une **PZT** ($\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5}, \text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$) [9,10]. Il est préférable d'utiliser une poudre de PbZrO_3 car son activité de PbO est plus grande que celle de PbTiO_3 ou du **PZT** [11].

Les pastilles à fritter et celle de PbZrO_3 sont placées dans un creuset fermé en alumine (**Fig.II.2**). Pour mesurer les pertes de masse, on pèse les pastilles avant et après le frittage. Les pertes ainsi observées ne dépassant pas 2%. Il est important de signaler la présence de MgO sous les creusets pour faciliter leur déplacement.

Les pastilles obtenues sont de diamètres de 10 - 11mm et d'épaisseur de 1,1 - 1,6mm.

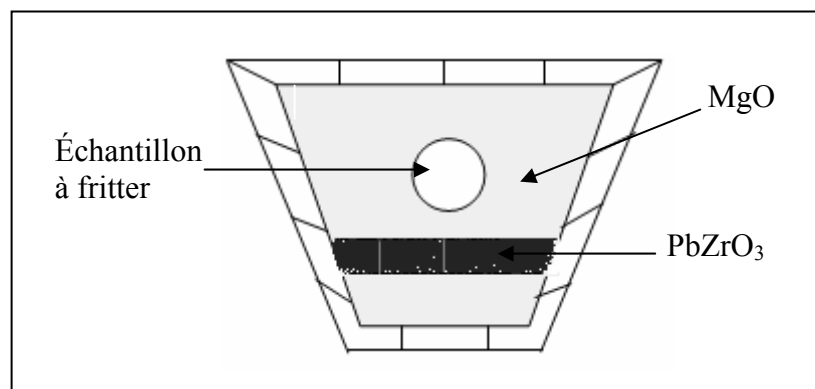


Figure II.2 : Emplacement des produits dans le creuset

Comme cette étape est très importante pour la préparation des échantillons, nous avons donc essayé, dans ce qui va suivre et dans le cas général, de la détailler un peu plus.

➤ Définition et généralités

Une des phases finales du cycle d'élaboration du matériau céramique est le frittage.

Le frittage est la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants [12].

En terme énergétique, le frittage résulte de la minimisation de l'énergie libre de surface d'un solide et fait intervenir plusieurs mécanismes de transfert de matière (**Fig.II.3**) [13] tels que :

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

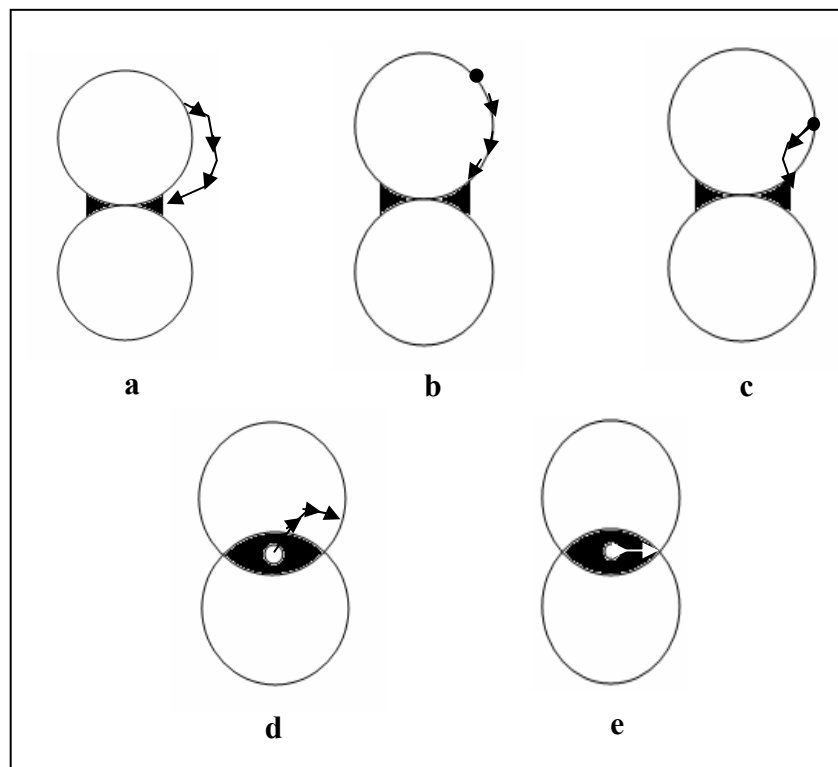


Figure II.3 : Mécanisme de transfert de matière

Deux paramètres prépondérants interviennent pendant l'étape du frittage, il s'agit de la température et de l'atmosphère de frittage qui influent directement sur la densité, la taille des grains de la céramique, ainsi que sur l'homogénéité en composition du matériau [14].

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

II-4. Morphologie des céramiques

II-4.1. La densité (d)

Les propriétés physiques d'une substance sont liées à sa densité, plus le matériau est dense plus ces propriétés sont meilleures. La densité des échantillons frittés est calculée à l'aide d'un palmer électronique, sa valeur théorique est 8 g/cm^3 .

La densité est calculée par la formule :

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

Où :

m : Masse de l'échantillon (g).

Φ : Diamètre de l'échantillon (cm).

e : Epaisseur de l'échantillon (cm).

II-4.2. La Porosité (P)

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

La porosité est exprimée par la relation :

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

Où :

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

d_{th} : Densité théorique (g/cm^3).

II-5. La diffraction des Rayons X

Cette analyse permet d'obtenir un certain nombre d'information sur les caractéristiques structurales telles que les phases en présence, leur proportion et leur structure cristalline.

II-5.1. Diffractomètre à poudre

Le terme poudre signifie simplement que le faisceau incident tombe sur un ensemble de cristallites, orientées aléatoirement, suffisamment nombreuses pour que toutes les orientations soient réalisées. L'échantillon est plan ; son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre et peut tourner autour de cet axe à une vitesse angulaire constante et réglable ω . La fente (F) d'entrée d'un compteur se déplace sur le cercle (c) à une vitesse 2ω . Les mouvements sont réglés de telle façon que si l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon est nul, la source (S), l'axe (C) et la fente (F) se trouvent rigoureusement dans le plan de référence SCP du diffractomètre ; lorsque l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence θ , la fente du détecteur se trouve donc en position 2θ [15].

Lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode de poudre fournit une série de couples (θ, I) , la longueur d'onde étant connue, on peut donc convertir directement l'angle θ en distance interréticulaire [16] par la formule suivante :

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

Les diagrammes de diffraction des Rayons X des échantillons étudiés ont été enregistrés sur le diffractomètre **SIEMENS D500** de géométrie Bragg-Brentano. Le principe de diffraction est représenté sur la **Figure II.4**, nos mesures ont été effectuées au Laboratoire de Cristallographie de Constantine, utilisant la radiation K_{α} du cuivre ($\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,54056 \text{ \AA}$). Les spectres ont été enregistrés dans le domaine angulaire $10^{\circ} < 2\theta < 80^{\circ}$ qui semble être suffisant pour l'identification des différentes phases.

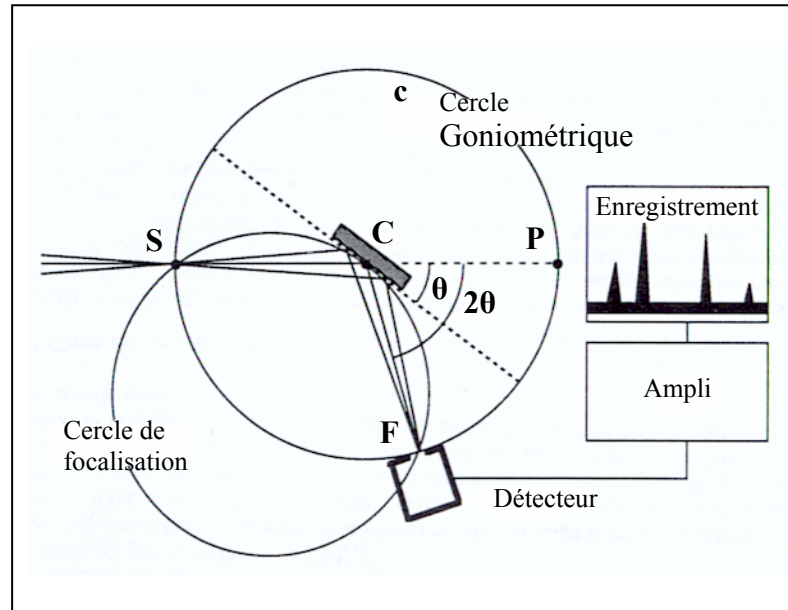


Figure II.4 : Principe du diffractomètre à poudre

II-6. Méthodes de mesure des propriétés diélectriques et piézoélectriques

Avant de commencer les mesures, il faut tout d'abord réaliser une étape importante qui est l'argentage. En fait, afin d'assurer un meilleur contact avec les électrodes (appareil de mesure), les pastilles sont métallisées à l'aide d'une couche mince de la pâte d'argent sur les deux faces. On prépare la pâte d'argent par la composition des constituants du **tableau II.2** en ajoutant l'eau bidistillé [17].

Tableau II.2 : Constituant nécessaire de la pâte d'argent.

Constituant	Pourcentage massique
Oxyde d'Argent Ag_2O	96,48
Oxyde de Bismuth (Bi_2O_3)	1,5
Colophène	2,2

Les échantillons métallisés ont subi une calcination à 750°C pendant trente minutes avec un contrôle de vitesse afin d'éviter la perte des produits organiques et donc des pastilles non poreuses.

II-6.1. Mesure des propriétés diélectriques

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

II-6.1.1. Mesure de la constante diélectrique (ϵ_r)

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

a) Pont de Schering

C'est un pont de mesure électrique spécifique pour la mesure des impédances capacitives, dont le schéma est illustré dans la **Figure II.5 [18]**.

La condition d'équilibre du pont s'écrit :

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

Où :

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

C_x : Capacité de l'échantillon (F).

ω : Pulsation (rad.Hz).

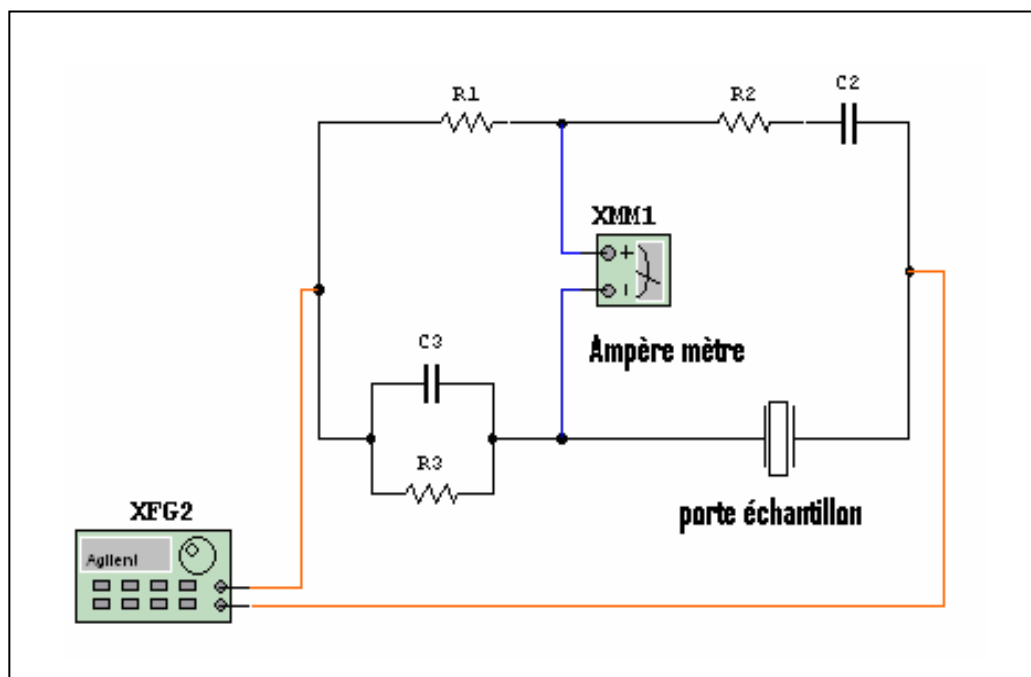


Figure II.5 : Montage représentant le pont de Schering

b) Mesure directe

Pour cette mesure, on utilise un LCR mètre, qui est un appareil spécifique pour la mesure des éléments : capacitifs, inductifs et résistifs. Nous avons utilisé la 2ème méthode à cause de sa simplicité, son montage expérimental est illustré dans le schéma synoptique ci- dessous (**Fig. II.6**) :

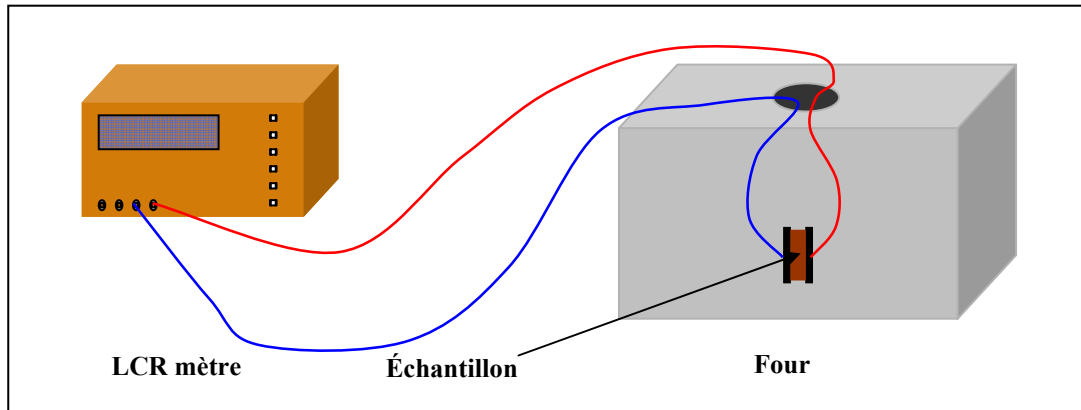


Figure II.6 : Montage expérimental d'une mesure directe

Appareillage utilisé

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

Des mesures sur six échantillons à différentes températures de frittages ont été effectués en balayant la gamme de température entre : 25 - 400°C. Nous savons que pour pouvoir mesurer la constante diélectrique ε_r , qui est en fonction de la capacité, nous devons mesurer la capacité de l'échantillon. Les mesures de cette dernière en fonction de la température sont prélevées directement d'après l'appareillage utilisé.

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

Où :

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

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

Dans notre cas le diélectrique c'est l'échantillon qui a la forme d'un disque (cf. **Chap.I Fig.I-7 P.16**) donc:

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

ε_0 : Permittivité du vide ($8,854 * 10^{-12}$ F/m).

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

e : Epaisseur de la pastille (m).

Cette dernière relation peut être simplifier comme suit :

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

Φ : Diamètre de l'échantillon (m).

II-6.1.2. Mesure du facteur de dissipation ($\text{tg } \delta$)

Un condensateur réel comporte par construction une résistance série R_s (électrodes, fils de sortie) et une résistance parallèle R_p (isolement du diélectrique, résistivité du matériau) [19]. Le courant qui traverse le condensateur est la résultante d'un courant en phase (pertes) et d'un courant dû à la capacité pure (**Fig.II.7**).

L'angle des pertes δ (complément de l'angle de phase φ) est donnée par :

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

Où :

ω (pulsation) = $2 \pi f$ (f : fréquence de mesure).

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

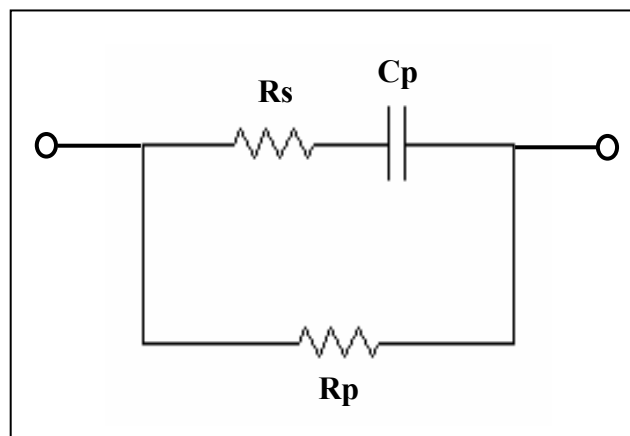


Figure II.7 : Schéma représentatif d'un condensateur

L'appareillage utilisé pour effectuer cette mesure est le LCR mètre (cf. P.37), en plus on peut effectuer la mesure à l'aide d'un oscilloscope.

▪ *Mesure à l'oscilloscope*

On réalise le montage suivant (Fig.II.8) :

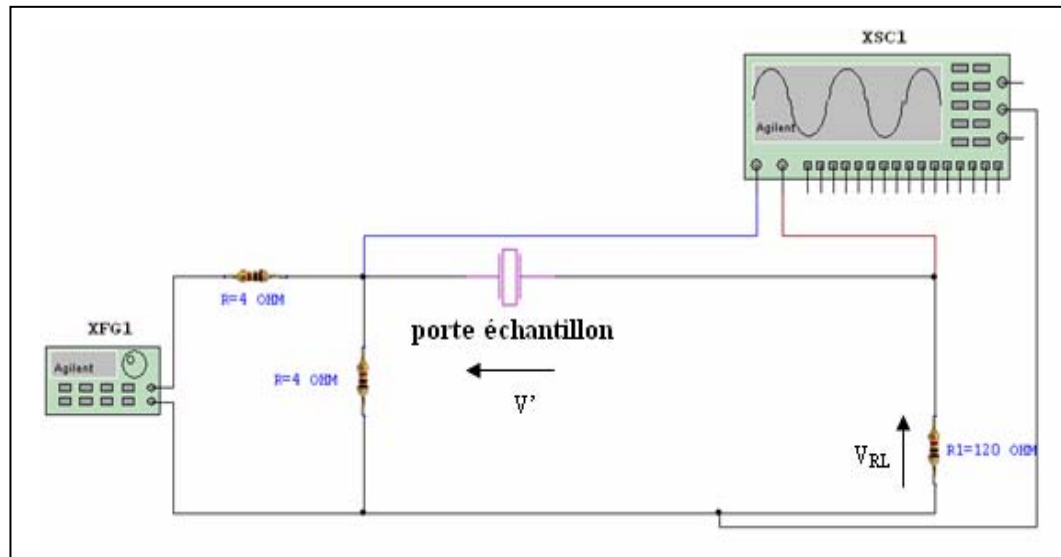


Figure II.8 : Circuit de déphasage

Les appareils utilisés dessus sont :

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

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

On fait varier la fréquence du signal d'entrer puis on visualise à l'aide d'un oscilloscope numérique les deux signaux (Voir Annexe II). On obtient le déphasage, par

exemple à 75 kHz (**Fig.II.9-a**), et on peut alors calculer le facteur de dissipation $\text{tg } \delta$ en utilisant la relation (**Fig.II.9-b**):

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

Où :

d : Déphasage (s).

D : Période (s).

Quand l'oscilloscope fonctionne en « mode XY », on mesure donc le déphasage par la méthode de l'ellipse [20] (**Fig II.10**) et on aura la relation :

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

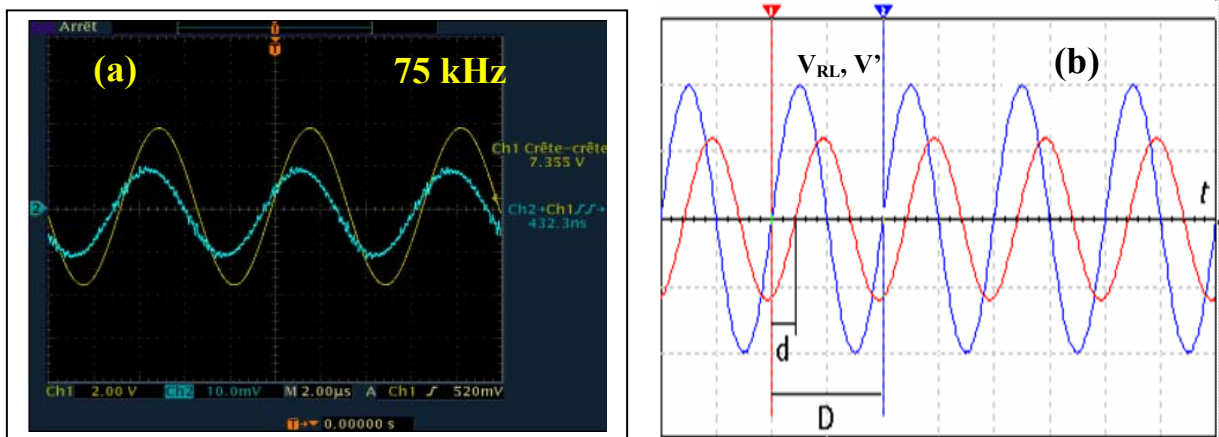


Figure II.9 : Visualisation du déphasage de signal qui traverse l'échantillon

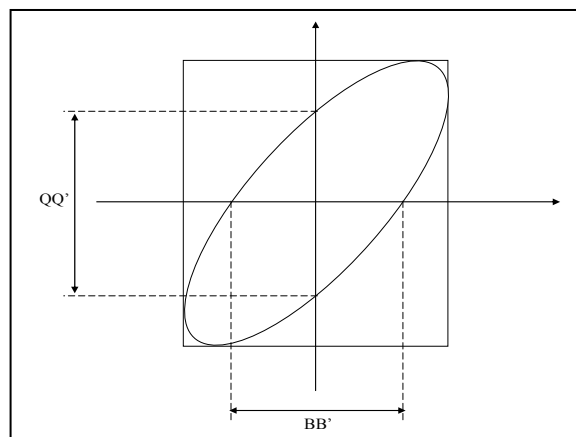


Figure II.10 : Méthode de l'ellipse

II-6.1.3. Mesure de la rigidité électrique

La rigidité électrique est le rapport de la tension de claquage sur l'épaisseur de l'échantillon. La tension de claquage est la tension maximale qui entraîne la dégradation du matériau; les forces électrostatiques deviennent en effet si élevées qu'elles peuvent provoquer la rupture des liaisons. La **Figure II.11** montre un simple montage pour mesurer la tension de claquage. En fait, pour cette mesure en 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.

Pour nos échantillons la valeur de la tension de claquage varie entre 2,5 et 3,5 KV, selon la composition en Zr %, et la valeur de la rigidité électrique, par exemple, pour l'échantillon N°6 est de 1,785 KV/mm.

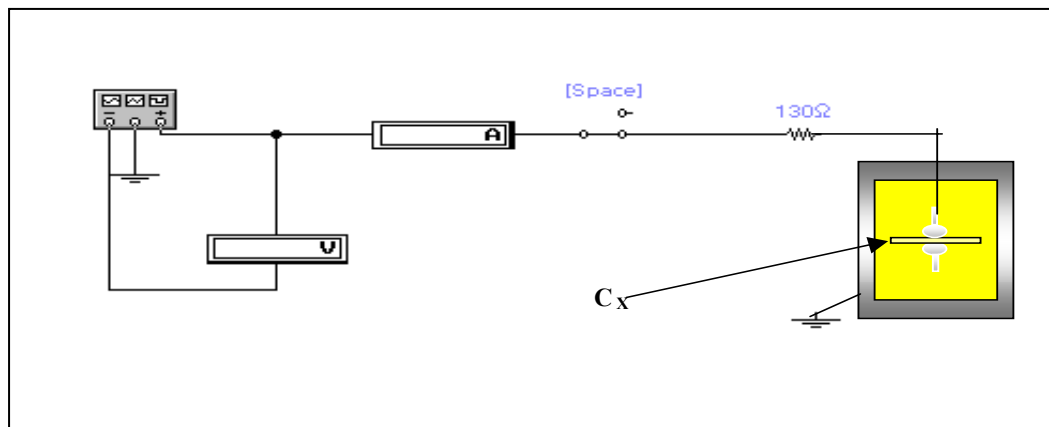


Figure II.11 : Montage représentant la méthode de mesure de la tension de claquage d'un isolant

II-6.1.4. Mesure de la résistivité (ρ)

La résistance de la solution solide **PZT** est mesurée à l'aide d'un circuit LCR (cf. P.37), puis la résistivité est calculée par la relation suivante [21] :

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

R_x : Résistance du matériau (Ohm).

Φ : Diamètre de l'échantillon (cm).

S : Surface de l'échantillon (cm²).

II-6.2. Mesure des propriétés piézoélectriques

II-6.2.1. La polarisation

Avant d'effectuer les mesures piézoélectriques, on doit réaliser d'abord la polarisation. La **Figure II.12** illustre le schéma de principe de ce procédé [22].

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

La méthode qui permet la réalisation de la polarisation est très simple, elle consiste à : les pastilles sont immergées dans l'huile de silicone et chauffées à une température de 110°C, puis soumises à un champ électrique continu de l'ordre de 2,5 KV pendant 45 minutes, en doit tenir compte du fait que le champ appliqué doit être suffisant pour aligné tous les moments dipolaires.

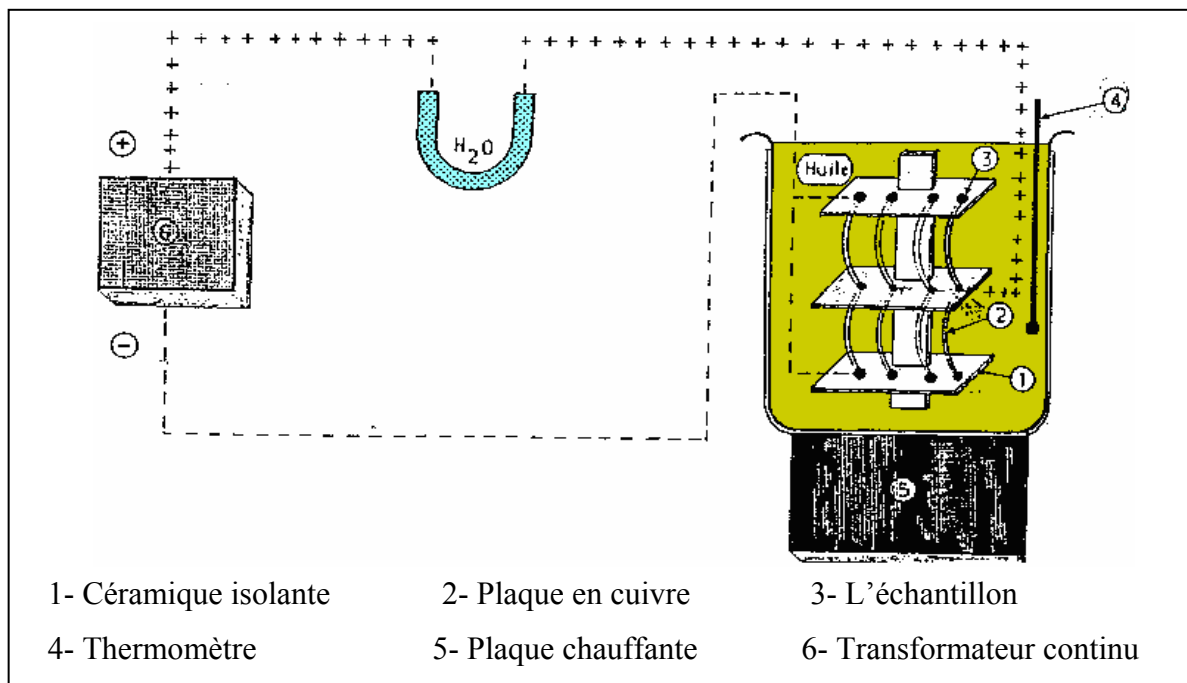


Figure II.12 : Schéma du processus de polarisation

II-6.2.2. Définitions et caractérisations

Les paramètres électromécaniques du mode transversal d'un matériau piézoélectrique sont : les coefficients piézoélectriques de charge et de tension (d_{31} et g_{31}), le facteur de

couplage électromécanique planaire K_p , le facteur de qualité mécanique Q_m et le module de Young E .

Les caractéristiques électromécaniques sont mesurées à différentes températures et à 24 heures après polarisation. Ils sont donnés par les relations suivantes [23-26] :

➤ *Facteur de couplage électromécanique planaire K_p*

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

➤ *Module de Young E*

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

➤ *Coefficient piézoélectrique de charge d_{31}*

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

➤ *Coefficient piézoélectrique de tension g_{31}*

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

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

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

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

Avec :

A : Température ambiante (°C).

B : Température évaluée (°C).

d : Densité (Kg/m³).

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

Φ : Diamètre (m).

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

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

ε_r : Constante diélectrique relative.

f_r : Fréquence de résonance (kHz).

f_a : Fréquence d'antirésonance (kHz).

➤ *Facteur de qualité mécanique Q_m*

Le facteur de qualité mécanique Q_m mesure les pertes mécaniques dans la céramique [27,28], il est calculé par la relation suivante :

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

Avec :

C_1 : Capacité (F).

R_1 : Résistance de résonance (Ohm).

II-6.2.3. Méthode de résonance et circuit équivalent

Les différents coefficients piézoélectriques telles que \mathbf{K}_p , \mathbf{E} et \mathbf{d}_{31} ont été mesurés en utilisant la méthode standard de résonance et d'antirésonance. 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.13 [27-29]**.

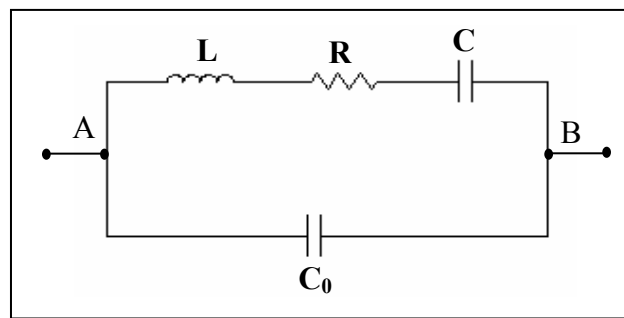


Figure II.13 : Le circuit équivalent

On doit réaliser le schéma de principe qui est sur la **Figure II.14 [30]**. La fréquence de résonance f_r est la fréquence du signal d'excitation qui correspond à une V_{cc} du signal de sortie maximale. Par contre lors qu'on continue à augmenter la fréquence du signal d'excitation, on obtient la fréquence d'antirésonance f_a qui correspond à une V_{cc} du signal de sortie minimale. La résistance de résonance R_r est mesurée par la substitution de l'échantillon (la pastille) par une résistance ajustable, qui va être étalonnée pour donner la même allure du signal de sortie à la résonance.

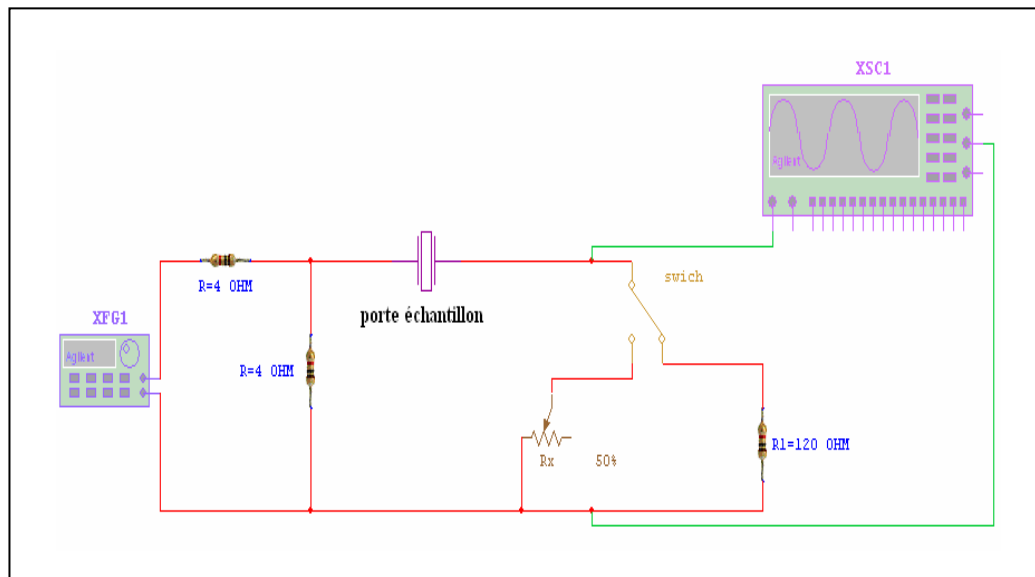


Figure II.14 : Schéma de principe de la méthode de résonance- antirésonance

Appareillage utilisé

- Générateur de fonction numérique (TG 1010 Programmable 10 MHz DDS).

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

II-6.3. Mesure des propriétés ferroélectriques

❖ Cycle d'hystérésis

La méthode consiste à mesurer la polarisation d'une céramique ferroélectrique en fonction du champ électrique qui lui est appliqué. Les cycles $\mathbf{P} = \mathbf{f}(\mathbf{E})$ d'un matériau, réalisés à 120°C, permettent de déterminer la polarisation spontanée et rémanente (\mathbf{P}_s et \mathbf{P}_r), ainsi que le champ coercitif (champ minimum pour retourner les dipôles). Les cycles d'hystérésis sont réalisés, à l'aide d'un circuit de Sawyer - Tower [31] ou une version modifiée de lui (Fig.II.15) [32], sur des céramiques de diamètre $\Phi = 11,2$ mm et d'épaisseur $e = 1,29$ mm plongées dans un bain d'huile de silicone thermostaté.

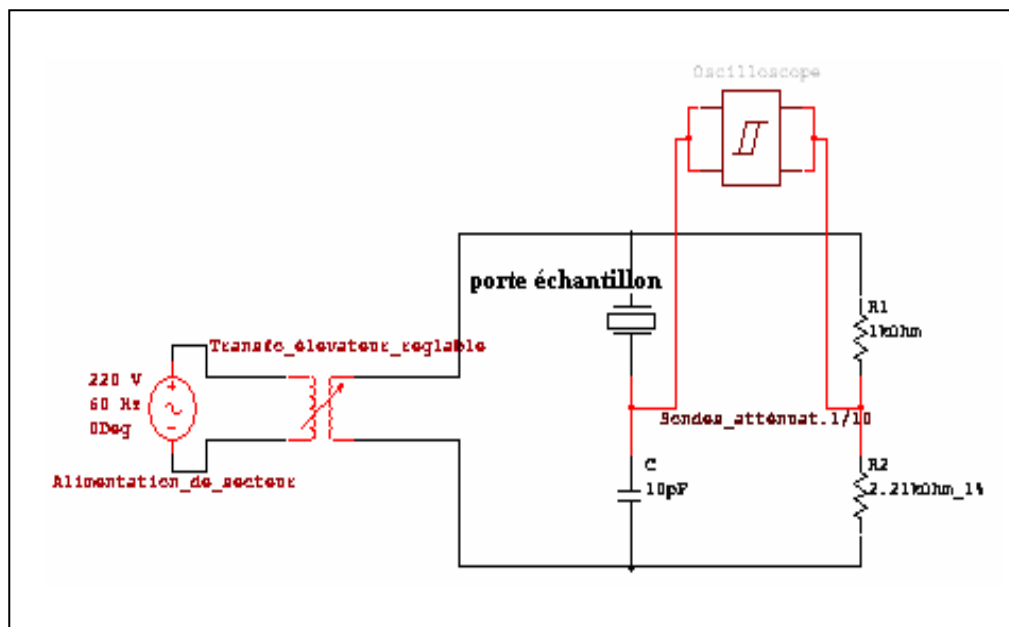


Figure II.15 : Schéma représentatif du montage Sawyer-Tower

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **E. Moore, L. Smart**, Introduction a la chimie du solide, Masson, Paris, (1997).
- [2] **E. Jaren and P. Duran**, Mechanism of the solid state formation of Lead Zirconate Titanate. Journal de physique. Colloque C1, supplément au n°2, Tome 47, Février, (1986) page C1-537.
- [3] **K. Kazuyuki et al**, Determination of the compositional fluctuation in the perovskite ternary system $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, J. Am. Ceram. Soc. 71 [10] C-444-C-446 (1988).
- [4] **R.L. Goldberg, S.W. Smith**, Multilayer piezoelectric ceramics for two dimensional array transducers, IEEE trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. control. 41 (1994).
- [5] **J. M. Haussoune**, Technique de l'ingénieur, E1820-2 (1996).
- [6] **J.M. Haussoune**, Céramique pour l'électroniques et l'électrotechnique, presses polytechniques et universitaires romandes, (2002).
- [7] **K.R.M. Rao, P. Rao, A.V. Komarneni**, Reactive PZT precursor powder by coprecipitation. Mater. Lett. , (1996), vol.28, p 463-467.
- [8] **S. Kim, G.S. Lee, T.R. Shrout et al**, Fabrication of fine- grain piezoelectric ceramics using reactive calcinations. J. Mater. Sci., (1991), vol. 26, p 4411-4415.
- [9] **A.I. Kingon, J.B. Clark**, Sintering of PZT ceramics: I, atmosphere control. J. Am. Ceram. Soc., (1983), vol. 66, n°4, p 253-256.
- [10] **S.S. Chiang, M. Nishioka, R.M. Fulrath**, Effect of processing on microstructure and properties of PZT ceramics. Am. Ceram. Soc. Bull., (1981), vol. 60, n°4, p 484-489.
- [11] **E.C. Subbarao**, « Studies on Lead Titanate ceramics containing Niobium or Tantalum» ibid (1960).
- [12] **G. Cizeron**, Le frittage sous son aspect physico – chimique. L'industrie céramique, (1968), vol. 611, n° 10, p 713-729.
- [13] **E. Boucher**, Thèse de doctorat Université de Lyon, (2002).
- [14] **L.E. Depero, L. Sangaletti, F. Parmigiani**, Structural modeling based on the Oxygen sublattice features in the perovskite family. In proceedings of the symposium of material research society, Boston-USA, December 2-5 (1996). Pittsburgh: Material Research Society, (1997). vol. 453, p 461-466.
- [15] **J-P Eberhart**, Analyse structurale et chimique des matériaux, Paris, (1997).

-
-
- [16] **J-L Martin, A. George**, Caractérisation expérimentale des matériaux, tome II, (1998).
- [17] **K. Okazaki**, Ceram. Engrinening for Diélectrics. Tokyo, (1969).
- [18] **J. Thurin**, Mesures électriques et électroniques 6° édition, éditions eyrolles. Paris, (1977).
- [19] **R. Besson**, Aide-mémoire d'électronique pratique composants. Radio. Télévision et Vidéo. Sonorisation, Dunod. Paris, (1998).
- [20] **P. Garot**, « Mesures et essais sur circuits électriques et dispositifs électroniques. Tome 1. Editions CASTEILLA. Paris, (1992).
- [21] **J.M. Dorlot, J.P. Bailon, J. Masounave**, Des matériaux, éditions de l'école polytechnique de Montréal, (1992).
- [22] **N. Uchida et T. Ikeda, Japan**, J. Appl. Phys., 4 (1965)867.
- [23] **F. Kulcsar**, Electromechanical properties of Lead Titanate Zirconate ceramics with Lead partially replaced by Calcium or Strontium, J. Am. Cerm. Soc. Kulcsar. Vol.42, N1 (1958).
- [24] **H. Ouchi**, J. Am. Cerm. Soc, Vol.51, N°3, (1968).
- [25] **B. Jaffe, R.S. Roth et S. Marzullo**, J. Res. Nat. Bur. Std, 55 (1955) 239.
- [26] **K. Carl and K.H. Hardtl**, Electromechanical Activity in Pb (Zr_x, Ti_{1-x}) O₃, phys. stat. sol. (a) S, 87 (1971).
- [27] **W.P. Mason et H. Jaffe**, Proceeding I.R.E, (1954) 921.
- [28] **H. Ouchi, M. Nishida, and S. Hayakawa**, Piezoelectric properties of Pb ($Mg_{1/3}, Nb_{2/3}$) O₃ - PbTiO₃ - PbZrO₃ ceramics modified with certain additives, J. Amer. Ceram. Soc (1966).
- [29] **S. Takahashi, S. Hirose, K. Uchino**, Stability of PZT piezoelectric ceramics under vibration Level change. J. Am. Ceram. Soc.77 [9] 2429-32 (1994).
- [30] **A. Garg, D.C. Agrawal**, Effect of net PbO content on mechanical and electromechanical properties of Lead Zirconate Titanate ceramics. Materials science and Engineering, (1999).
- [31] **C.B. Sawyer and C.H. Tower**, Phys. Rev., 35 (1930), PP. 269-273. 21.
- [32] **M.H. Lente and J.A. Eiras**, Interrelationship between self-heating and ferroelectric properties in PZT ceramics during polarisation reorientation, J. Phys.: Condens. Matter 12 (2000).

Chapitre III

Détermination de la Frontière

Morphotropique de phase dans la solution

solide : $x\text{PbZrO}_3 - y\text{PbTiO}_3 - z\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Nb}_{3/5})\text{O}_3$

III-1. Introduction

Pour des applications piézoélectriques, tel que la fabrication des transducteurs ferroélectriques, les valeurs relatives élevées de la constante diélectrique et les constantes piézoélectriques sont nécessaires [1]. Plusieurs auteurs [2] ont essayé d'améliorer les propriétés physiques de ces matériaux en les étudiant avec une substitution de Pb ou (Zr, Ti) par d'autres ions. Plusieurs méthodes sont utilisées pour localiser la frontière morphotropique de phase (FMP) des céramiques de types PZT et ses dérivées, parmi lesquelles la méthode d'addition géométrique (diffraction des Rayons X) et l'étude des propriétés diélectriques et piézoélectriques en fonction de la composition et de la température.

Jaffe et al [3] ont constaté qu'une constante diélectrique de plus que 1110 pourrait être obtenue par le remplacement partiel de ZrO_2 par SnO_2 . Kulcsar [4,5] a montré que par une substitution partiel de Pb par Sr, la constante diélectrique est plus de 1300. D'autres auteurs [6-11] ont constaté que l'addition de grands ions de terres rares et d'ions pentavalents augmente la constante diélectrique, par contre l'addition des ions des métaux de transition augmente le facteur de qualité mécanique et diminue la constante et les pertes diélectriques. Donc on peut conclure que la nature des dopants joue un rôle important sur les propriétés. En fait, selon leur valence, leur taille et leur géométrie on trouve trois types de dopants (tableau III.1) [12,13] avec des céramiques de propriétés différentes qui changent en variant le rapport Zr/Ti. Les matériaux PZT dopés avec des accepteurs sont dits durs car ils se dépolarisent difficilement sous l'action d'une contrainte, par contre celles dopés avec des donneurs sont dits doux car ils sont facilement dépolarisables.

Tableau III.1 : Différents types des dopants

	Dopants accepteurs	Dopants donneurs	Dopants isovalents
Exemples	K ⁺ et Na ⁺ dans le site A et Fe ^{+2/3+} , Ni ^{+2/3+} dans le site B.	La ⁺³ (site A) ou Nb ⁺⁵ et W ⁺⁶ (site B).	Ba ⁺² , Sr ⁺² , Ca ⁺² , dans le site A et Ce ⁺⁴ en site B.
Propriétés physiques	Augmentation : - du facteur de qualité mécanique, du champ coercitif, de la conductivité. Diminution : - de la permittivité, des pertes diélectriques, des coefficients de couplage, de la taille des grains de la céramique.	Augmentation : - de la permittivité, des pertes diélectriques, des coefficients de couplage. Diminution : - du facteur de qualité mécanique, du champ coercitif, de la conductivité et du point de Curie.	Augmentation : de la permittivité. Diminution : du point de Curie.

Dans ce chapitre, nous allons essayer de déterminer la région de coexistence des deux phases tétragonale et rhomboédrique dans le système ternaire $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Nb}_{3/5})\text{O}_3$ à l'aide de la méthode dite « l'addition géométrique » et les mesures des propriétés diélectriques et piézoélectriques. Dans un deuxième temps nous observerons l'influence du dopage sur les propriétés citées auparavant (cf. **Chap. II § 6.1, 2 et 3**).

III-2. Synthèse

La synthèse de nos échantillons a été détaillée au chapitre II (cf. **P 29 -30**). Les céramiques que nous avons choisies pour l'étude ont une formule chimique: $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Nb}_{3/5})\text{O}_3$ avec $41 \leq x \leq 55$, $43 \leq y \leq 57$ et $z = 2\%$. La **Figure III.1** donne à titre d'exemple le pourcentage en poids pour la composition ($x = 41$, $y = 57$).

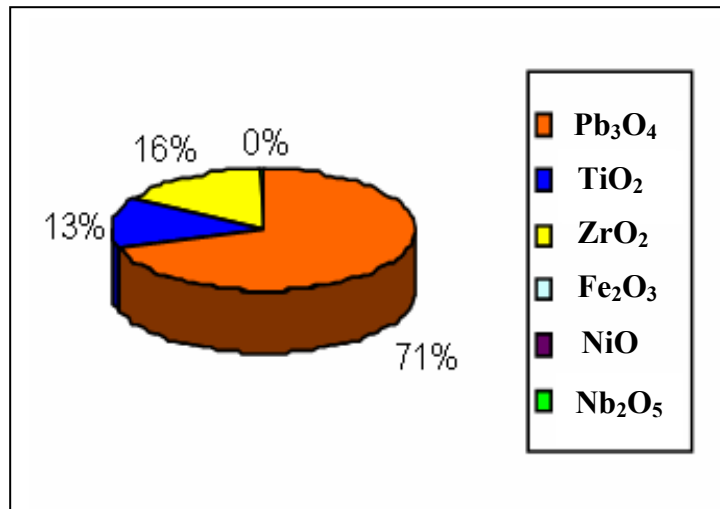


Figure III.1 : Pourcentage en poids

Les compositions étudiées dans ce travail sont résumées dans le **tableau III.2** avec les valeurs de leurs facteurs de tolérance **t**. Toutes les conditions de stabilité de la structure perovskite sont vérifiées.

Tableau III.2 : Variation du facteur de tolérance de céramique du type PZTFNN.

N° de composition	Formule	Facteur de tolérance (t)
1	$\text{Pb} \left[\text{Zr}_{0,41} \text{Ti}_{0,57} (\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Nb}_{3/5})_{0,02} \right] \text{O}_3$	0,86512
2	$\text{Pb} \left[\text{Zr}_{0,43} \text{Ti}_{0,55} (\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Nb}_{3/5})_{0,02} \right] \text{O}_3$	0,86423
3	$\text{Pb} \left[\text{Zr}_{0,45} \text{Ti}_{0,53} (\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Nb}_{3/5})_{0,02} \right] \text{O}_3$	0,86333
4	$\text{Pb} \left[\text{Zr}_{0,47} \text{Ti}_{0,51} (\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Nb}_{3/5})_{0,02} \right] \text{O}_3$	0,86244
5	$\text{Pb} \left[\text{Zr}_{0,49} \text{Ti}_{0,49} (\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Nb}_{3/5})_{0,02} \right] \text{O}_3$	0,86155
6	$\text{Pb} \left[\text{Zr}_{0,51} \text{Ti}_{0,47} (\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Nb}_{3/5})_{0,02} \right] \text{O}_3$	0,86067
7	$\text{Pb} \left[\text{Zr}_{0,53} \text{Ti}_{0,45} (\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Nb}_{3/5})_{0,02} \right] \text{O}_3$	0,859838
8	$\text{Pb} \left[\text{Zr}_{0,55} \text{Ti}_{0,43} (\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Nb}_{3/5})_{0,02} \right] \text{O}_3$	0,858957

III-3. Résultats et discussion

III-3.1. Étude morphologique des céramiques PZTFNN

III-3.1.1. La Densité

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

Afin de déterminer la température de frittage optimale, nous avons étudié la densité en fonction de la température de frittage. Les mesures de la densité ont été réalisées pour toutes les compositions. A titre d'exemples nous illustrons quelques compositions sur la **Figure III.2**. La densité croît avec la température de frittage pour atteindre une valeur maximale à 1180°C, cette valeur est donc la température de frittage optimale, puis elle diminue. A cette température la densité est de 95,6143 % de la valeur de la densité théorique. L'augmentation de la densité implique une diminution du nombre et de dimension des pores, ce qui signifie que le volume de la maille diminue et donc la structure devient plus compacte. La température optimale de frittage correspond à l'équilibre évaporation – recondensation de PbO, établit selon la réaction suivante :

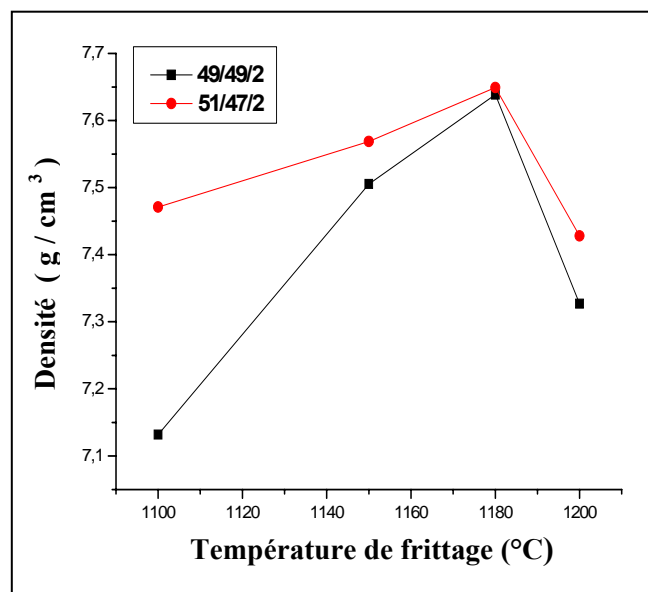
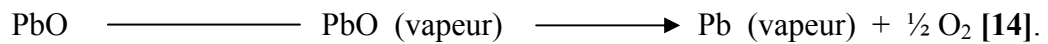


Figure III.2 : Évolution de la densité en fonction de la température de frittage

La température de frittage optimale dépend de plusieurs facteurs tels que : l'addition des impuretés, la vitesse de frittage, le temps de maintien ainsi que la quantité de PbZrO_3 ajoutée. Ainsi la qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [15].

III-3.1.2. La porosité

La variation de la porosité en fonction de la température de frittage est rapportée sur la courbe de la **Figure III.3**.

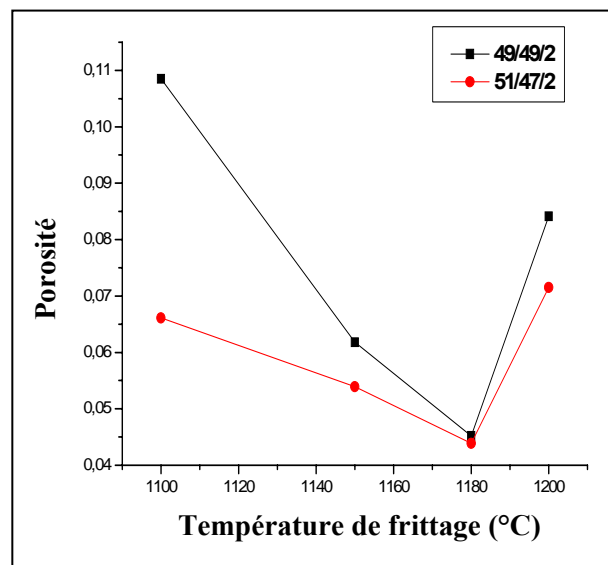


Figure III.3 : Variation de la porosité en fonction de la température de frittage

Nous constatons que l'allure de la courbe de la porosité est l'inverse de celle de la densité (Voir **Fig.III.2**), elle diminue pour les deux échantillons ($\text{Zr} = 49\%$, 51%) jusqu'à atteindre un minimum (de valeurs 0,0452 et 0,04386 respectivement). La température correspondante à ce minimum (1180°C) est la même que celle qui correspond à la densité maximale.

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

L'évolution de la densité en fonction de la concentration de Zirconium à la température de frittage 1180°C est donnée par la figure III.4.

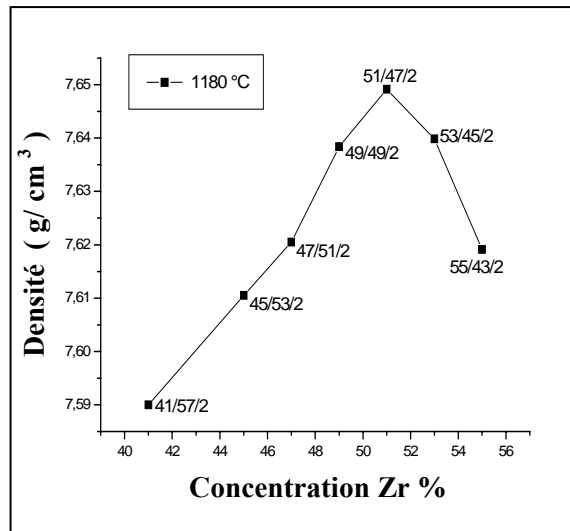


Figure III.4 : Évolution de la densité en fonction de la concentration Zr%

La **Figure III.4** montre que la densité augmente avec l'augmentation de la concentration de Zr jusqu'à atteindre une valeur maximale de 7,649 g/cm³ à Zr% = 51, puis elle diminue à 7,619 g/cm³ (Zr = 55%). La valeur maximale obtenue à Zr = 51% nous laisse prétendre que cette composition est importantes pour les études qui viennent.

Le **tableau III.3** montre quelques propriétés physiques de **PZTFNN** fritté aux différentes températures.

Tableau III.3 : Évolution de quelques propriétés physiques de $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Nb}_{3/5})\text{O}_3$ en fonction de température de frittage.

X	Y	Z	T de Frittage (°C)	Épaisseur (mm)	Diamètre Φ (mm)	Poids avant frittage (g)	Poids après frittage (g)	Densité d (g/cm^3)	Pourcentage de la densité théorique
0,41	0,57	0,02	1100	1,447	11,085	1,01	1,034	7,408	92,6
0,45	0,53			1,577	10,922	1,11	1,128	7,4113	92,64
0,47	0,51			1,336	11,126	0,956	0,967	7,4185	92,73
0,49	0,49			1,454	11,039	1,01	0,992	7,132	89,15
0,51	0,47			1,45	10,844	1,00	0,98	7,4710	93,38
0,53	0,45			1,463	10,810	1,004	1,00	7,4811	93,51
0,55	0,43			1,400	11,004	0,970	0,968	7,274	90,92
0,41	0,57	0,02	1150	1,384	11,011	1,02	0,990	7,5158	93,94
0,45	0,53			1,613	10,905	1,13	1,153	7,6105	95,13
0,47	0,51			1,414	10,947	1,001	1,005	7,5553	94,44
0,49	0,49			1,43	10,90	1,00	1,001	7,5054	93,817
0,51	0,47			1,300	10,970	0,950	0,942	7,5687	94,608
0,53	0,45			1,327	10,863	0,924	0,913	7,516	93,95
0,55	0,43			1,441	10,781	0,986	0,986	7,4993	93,74
0,41	0,57	0,02	1180	1,299	11,178	0,949	0,957	7,59	94,875
0,45	0,53			1,470	10,949	1,01	1,054	7,6191	95,239
0,47	0,51			1,510	10,919	1,078	1,081	7,6205	95,25
0,49	0,49			1,400	10,97	1,00	1,001	7,6384	95,48
0,51	0,47			1,309	11,055	0,948	0,957	7,6491	95,6146
0,53	0,45			1,612	10,935	1,156	1,152	7,6398	95,49
0,55	0,43			1,470	10,949	1,054	1,044	7,6191	95,23

Les résultats montrent que l'augmentation de la température de frittage implique l'augmentation des densités mesurées quelque soit l'échantillon.

III-3.2. Étude des propriétés diélectriques

Lorsqu'on prend uniquement en considération les propriétés diélectriques on choisit de préférence un matériau non polaire, car cela permet d'obtenir une haute résistivité, une forte

constante diélectrique et une faible perte diélectrique. C'est pour cela que nous avons réalisé ces mesures sur nos échantillons avant leur polarisation.

III-3.2.1. La constante diélectrique (ϵ_r)

➤ *Étude de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage*

Ces mesures ont été faites par l'intermédiaire d'un LCR mètre permettant de mesurer la permittivité et l'angle des pertes diélectriques à 1 kHz (cf. **Chap.II P.37**). Sur la **Figure III.5** sont donnés les différentes allures. Nous constatons que l'échantillon 51/47/2 a une valeur de la constante diélectrique supérieure à celle des autres compositions. Cette valeur est maximale (867,69) à la température de frittage 1180°C, qui correspond à la densité maximale.

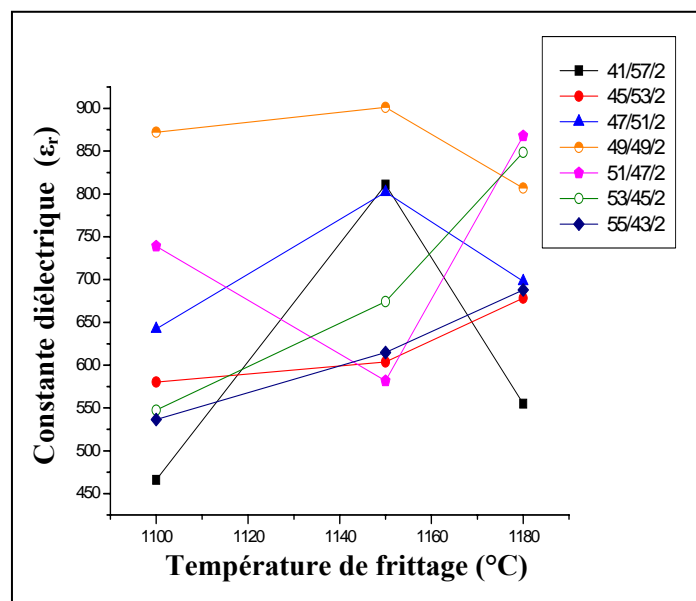


Figure III.5 : Variation de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage

➤ *Étude de la constante diélectrique en fonction de la température*

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

L'évolution de la constante diélectrique mesurée à 1 kHz en fonction de la température est illustré dans les **Figures III.6-a, b et c**. Les résultats sont donnés pour les températures de frittage 1100, 1150 et 1180°C. Il apparaît en effet que la valeur de la constante diélectrique dépend beaucoup de la température. Les courbes ci-dessous montrent que les différents échantillons gardent pratiquement la même allure quelque soit la température de frittage.

En fait, ϵ_r croît avec la température dans le domaine de la ferroélectricité, elle passe par un maximum qui correspond à la température de Curie ; puis décroît dans la zone où la céramique n'est plus ferroélectrique. On peut aussi voir que l'échantillon 51/47/2 a toujours une valeur maximale de la constante diélectrique (13108,47) à la température de frittage 1180°C.

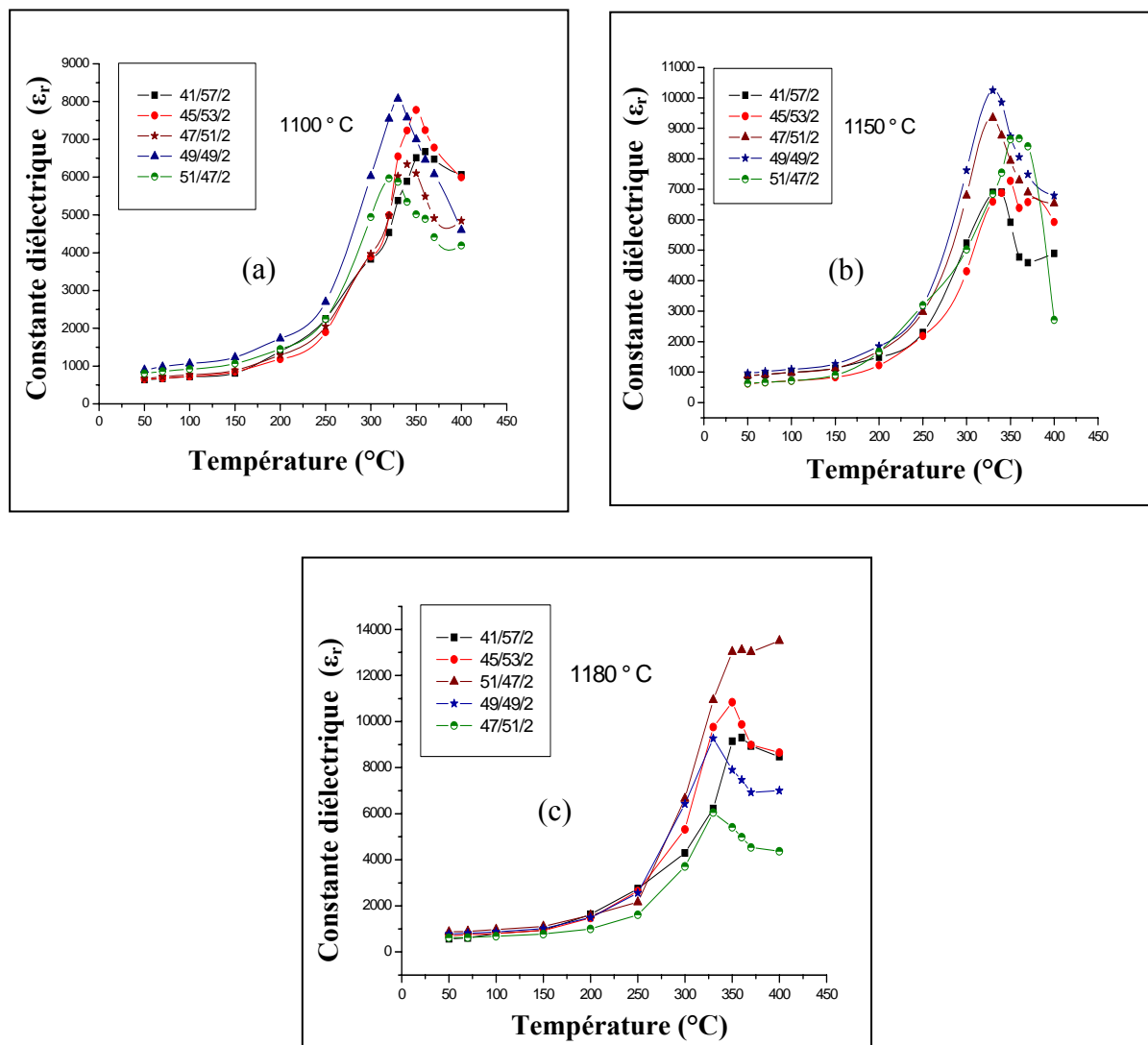


Figure III.6 : Variation de la constante diélectrique en fonction de la température : a) 1100°C, b) 1150°C et c) 1180°C

L'échantillon 43/55/2 présente une exception dans l'évolution de ϵ_r (T). En fait la constante diélectrique augmente continûment en fonction de la température (Fig.III.7), donc cet échantillon ne possède pas un point de Curie [16].

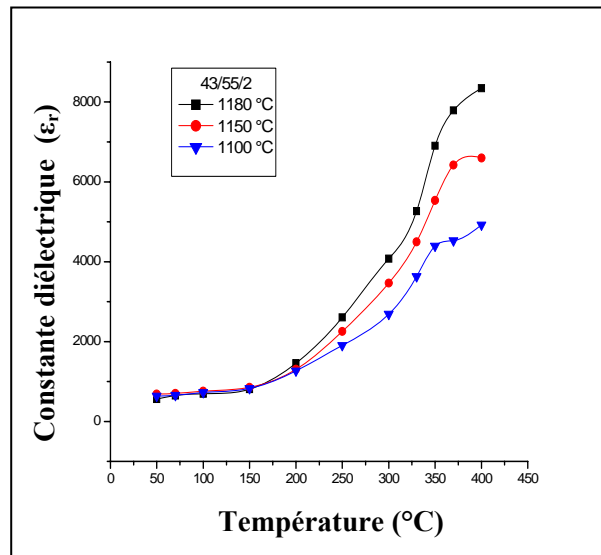


Figure III.7 : Variation de la constante diélectrique en fonction de la température

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

La **Figure III.8** donne la variation de la température de Curie en fonction du taux de Zirconium à différentes températures de frittage. On remarque sur cette figure que pour la température de frittage 1100°C, la température de Curie diminue linéairement avec l'augmentation de la composition en Zr, tandis que pour les températures de 1150 et 1180°C (les courbes sont superposées) elle varie aléatoirement avec le pourcentage en Zr.

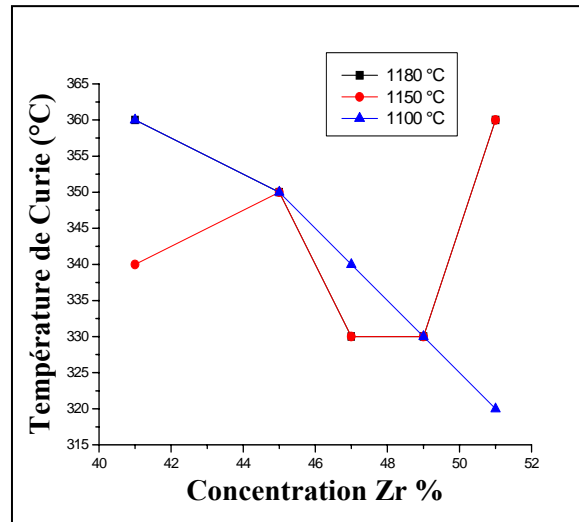


Figure III.8 : Variation de la température de Curie en fonction de la composition en Zr%

➤ *Étude de la constante diélectrique en fonction de la concentration de Zirconium*

Le rapport Zr/Ti joue un rôle important sur les propriétés diélectriques des céramiques de type **PZT**, car au voisinage de la frontière morphotropique de phase la constante diélectrique devient de plus en plus élevée [17]. La **Figure III.9** montre la variation de la constante diélectrique en fonction de la composition en Zr à la température de frittage 1180°C. La constante diélectrique du céramique étudiée augmente progressivement avec l'augmentation de concentration en Zr atteignant un maximum (867,69) au point morphotropique (Zr% = 51), puis elle diminue. La valeur élevée de ϵ_r au point morphotropique est en accord avec les résultats de Jaffe et al [18].

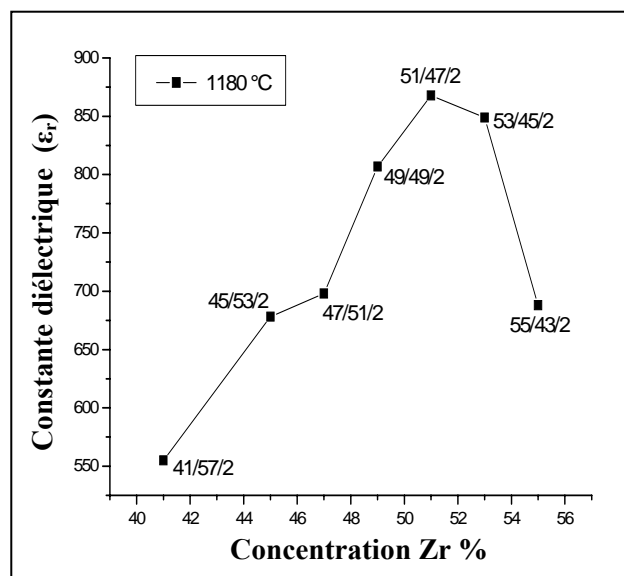


Figure III.9 : Variation de la constante diélectrique en fonction de la composition en Zr (%)

➤ *Étude de la constante diélectrique en fonction de la fréquence*

Les mesures de ϵ_r en fonction de la fréquence ont été effectuées sur tous les échantillons. Vu les propriétés importantes révélées par l'échantillon 51/47/2, nous allons présenter sa courbe $\epsilon_r = f(\text{fréquence})$ (Fig.III.10) à la température de frittage optimale 1180°C.

On remarque une diminution de la constante diélectrique avec l'augmentation de la fréquence, ceci correspond à un aspect normal pour les ferroélectriques en générale [19- 21].

Certains auteurs [22,23] expliquent que la valeur maximale de la constante diélectrique à température ambiante et à des valeurs faibles de fréquence est due à l'existence des différents types de polarisations.

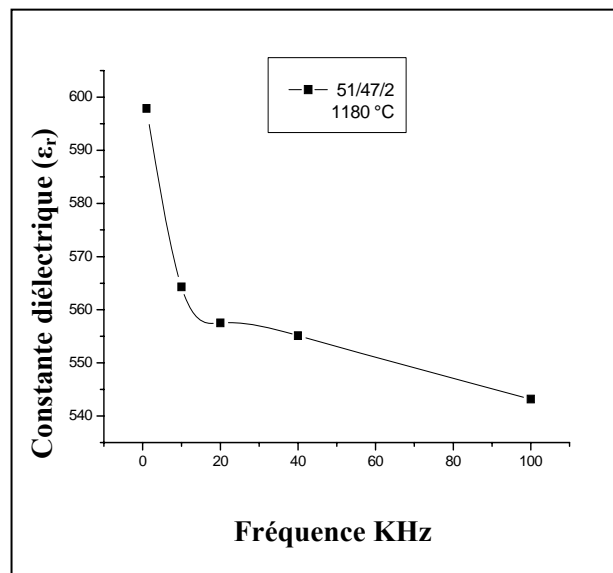


Figure III.10 : Variation de la constante diélectrique en fonction de fréquence

Les paramètres diélectriques de PZTFNN fritté aux différentes températures sont regroupés dans le **tableau III.4**.

Tableau III.4 : Comparaison de quelques paramètres diélectriques de $x\text{PbZrO}_3$ - $y\text{PbTiO}_3$ - $z\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Nb}_{3/5})\text{O}_3$ fritté à trois températures différentes.

N° S1	X	Y	Z	T de frittage (°C)	ϵ_r à la T ambiante avant polarisation	ϵ_r à la T ambiante après polarisation	tg δ à la T ambiante avant polarisation	T de Curie (°C)	ϵ_r à la T de Curie	tg δ à la T de Curie
1	0,41	0,57	0,02	1100	465,84		0,016	360	6675,13	0,101
2	0,43	0,55			568,8		0,034	--		
3	0,45	0,53			580,178		0,0187	350	7778,88	0,144
4	0,47	0,51			872,14		0,0122	340	6337,5	0,198
5	0,49	0,49			642,219		0,0186	330	8076,72	0,218
6	0,51	0,47			739,0146		0,021	320	5967,93	0,371
1	0,41	0,57	0,02	1150	598,7		0,0153	340	6909,32	0,20
2	0,43	0,55			901,25		0,052			
3	0,45	0,53			603,77		0,0181	350	7273,59	0,158
4	0,47	0,51			581,6		0,0152	330	9341,33	0,237
5	0,49	0,49			802,27		0,019	330	10242	0,288
6	0,51	0,47			810,89		0,0125	360	8667,63	0,082
1	0,41	0,57	0,02	1180	555,12	465,22	0,0132	360	9308,59	0,060
2	0,43	0,55			526,98	495,5	0,0426			
3	0,45	0,53			678,23	652,362	0,0164	350	10834,9	0,105
4	0,47	0,51			698,12	364,630	0,014	330	6052,8	0,173
5	0,49	0,49			806,92	205,9956	0,0132	330	9263,6	0,26
6	0,51	0,47			867,69	456,36	0,012	360	13108,47	0,34

III-3.2.2. Facteur de dissipation (pertes diélectriques) (tg δ)

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

Les **Figures III.11-a, b et c** montrent la variation du facteur de dissipation (**tg δ**) en fonction de la température pour tous les échantillons **PZTFNN** à différentes températures de frittage (1180, 1150 et 1100°C) lorsque la fréquence est maintenue constante (1kHz). Comme pour la constante diélectrique, la **tg δ** augmente également au départ pour atteindre un maximum puis diminue. Ceci est observable quelque soit la température de frittage.

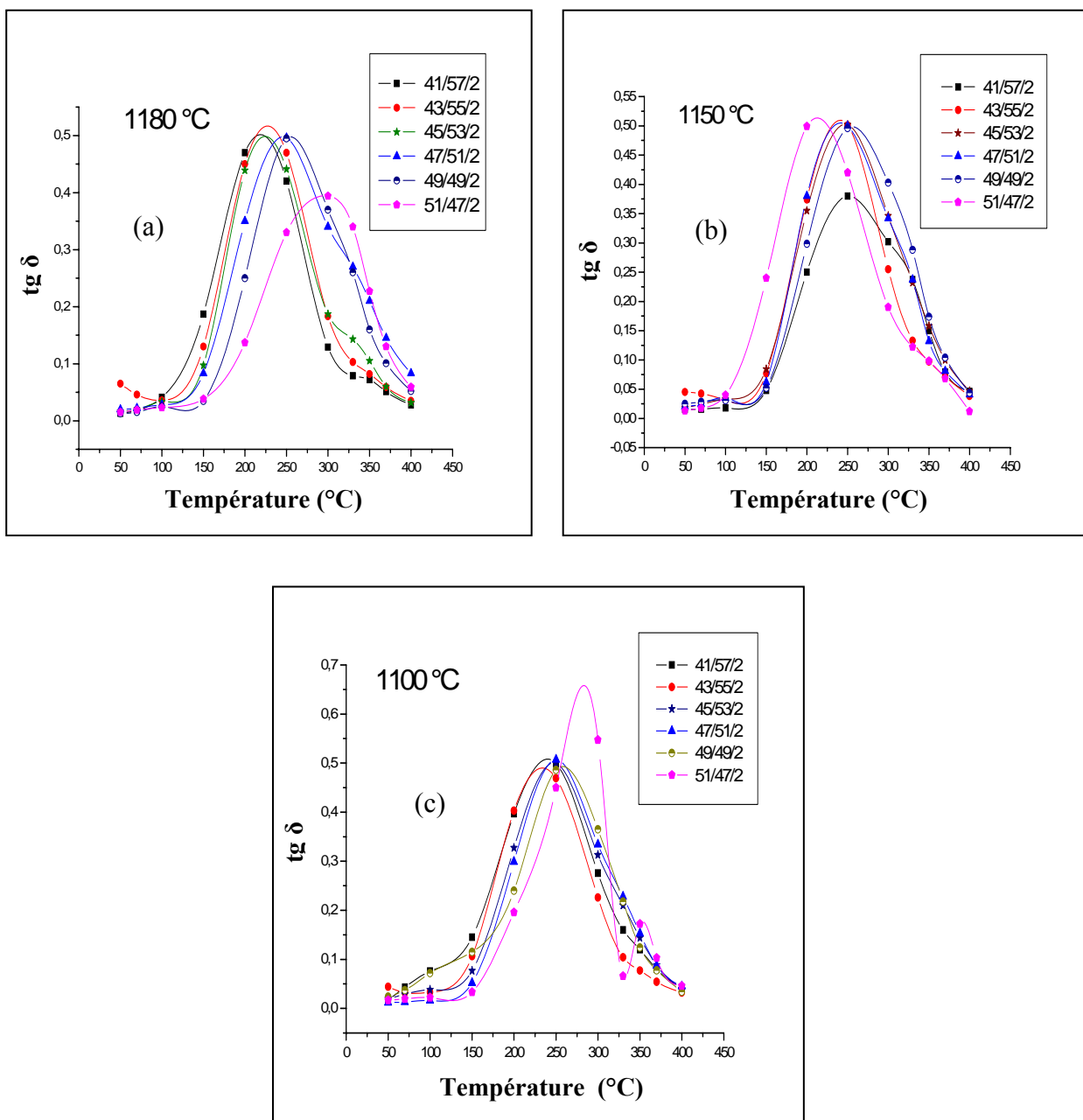


Figure III.11 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la température : a) 1180°C, b) 1150°C et c) 1100°C

Pour une température de frittage de 1180°C, la valeur maximale du facteur de dissipation pour l'échantillon N°6 (51/47/2), par exemple, est d'environ 0,394 à $T = 300^\circ\text{C}$. Au fur et à mesure que la température augmente (au delà de 300°C), le facteur de dissipation diminue jusqu'à atteindre des valeurs très basses : 0,059 à $T = 400^\circ\text{C}$. Cette diminution entraîne une transition des propriétés du matériau, du ferroélectrique au paraélectrique, et une modification de l'impédance du circuit.

Le maximum de $\text{tg } \delta$ traduit un maximum de pertes diélectriques du matériau; qui sont dues au mouvement des moments dipolaires.

La température correspondant au pic de dissipation est inférieure à celle du maximum de la permittivité diélectrique (ϵ_r).

Les valeurs de la $\text{tg } \delta$ à la température de Curie et à l'ambiante sont indiquées dans le tableau précédent (cf. **Tableau III.4 P.61**).

❖ *Étude du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage*

La **Figure III.12** représente la variation du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage de la composition :

$51\text{PbZrO}_3\text{-}47\text{PbTiO}_3\text{-}2\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Nb}_{3/5})\text{O}_3$ à 25°C .

Le facteur de dissipation augmente avec la température de frittage en passant par un maximum puis il diminue jusqu'à atteindre une valeur minimale 0,012 à 1180°C . A cette température les pertes sont presque négligeables.

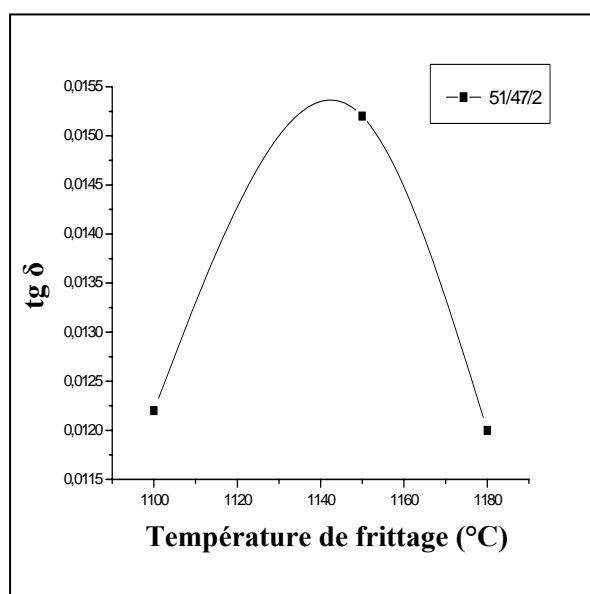


Figure III.12 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage

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

L'effet de la variation de la composition sur le facteur de dissipation est représenté par la **Figure III.13**.

Pour les deux courbes de $\text{tg } \delta$ (Zr%) à 1150 et 1180°C on remarque qu'il y a une augmentation des pertes diélectriques avec l'augmentation de la composition. A partir de 43% on observe une diminution brusque de ces pertes jusqu'à la composition Zr = 51%, puis une légère augmentation. Aux deux températures de frittages la composition Zr = 51% a la valeur la plus basse des pertes diélectriques.

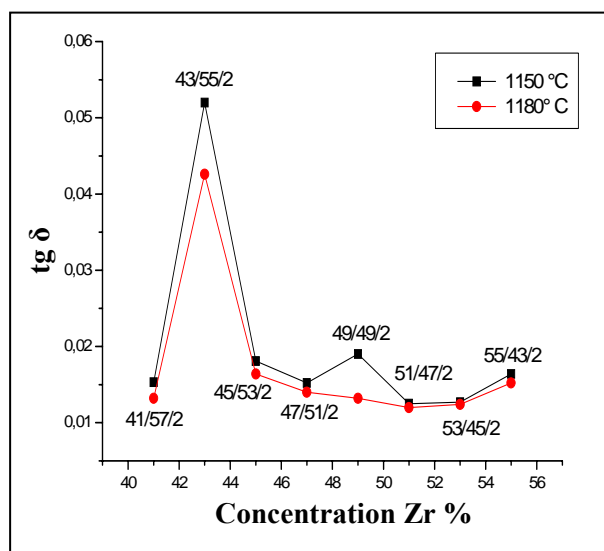


Figure III.13 : Variation du facteur de dissipation en fonction de composition Zr (%)

❖ Étude du facteur de dissipation en fonction de la fréquence

La variation du facteur de dissipation, pour deux compositions, en fonction de la fréquence, à 25°C, est illustrée par la Figure III.14.

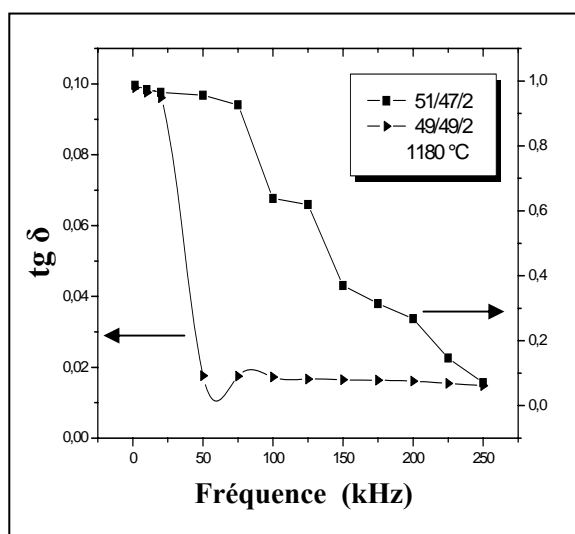


Figure III.14 : Variation du facteur de dissipation en fonction de fréquence

Le résultat tiré de ces deux courbes est que si l'on augmente la fréquence d'une façon continue, le facteur de dissipation apparaît ainsi très faible : $\text{tg } \delta = 0,01563$ pour une fréquence de 250 kHz (composition 51/47/2). Ceci caractérise un comportement normal pour les ferroélectriques en général [24,25].

III-3.2.3. La résistivité (ρ) et la conductibilité électrique (γ)

◆ Étude 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 à différentes températures de frittages (1180, 1150, 1100°C) est illustrée par les Figures III.15 et III.16.

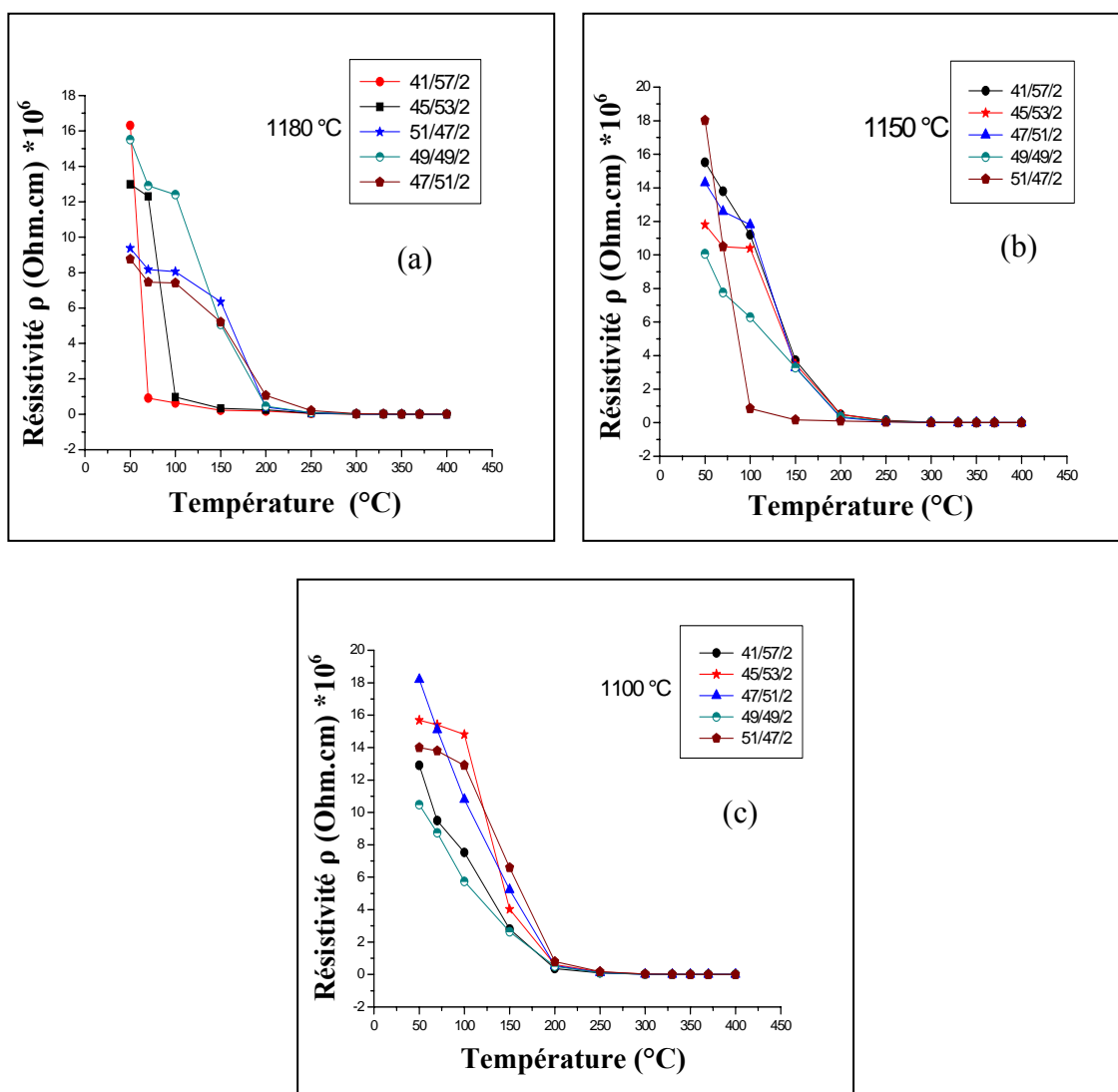


Figure III.15 : Variation de la résistivité en fonction de la température : a) 1180 $^{\circ}\text{C}$, b) 1150 $^{\circ}\text{C}$ et c) 1100 $^{\circ}\text{C}$

Il est clair que sous l'effet des dopants (Fe_2O_3 , NiO et Nb_2O_5) et quelque soit la température de frittage, la résistivité des matériaux de type **PZT** diminue avec l'augmentation de la température. Ceci est dû qu'à haute température l'énergie thermique peut être suffisante pour rompre quelques liaisons ioniques ou covalentes et entraîne une certaine mobilité des ions. Par exemple, la résistivité décroît de plus en plus pour l'échantillon 51/47/2 à 1180°C (à 50°C , $\rho = 9,37 * 10^6 \Omega.\text{cm}$, à 350°C , $\rho = 4,25 * 10^3 \Omega.\text{cm}$).

En revanche, la conductibilité électrique varie en sens inverse de la résistivité (**Fig.III.16-a, b et c**), elle croît au fur et à mesure que la température augmente (exemple échantillon 51/47/2 : à 50°C , $\gamma = 0,107 * 10^{-6} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$, à 350°C , $\gamma = 235 * 10^{-6} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

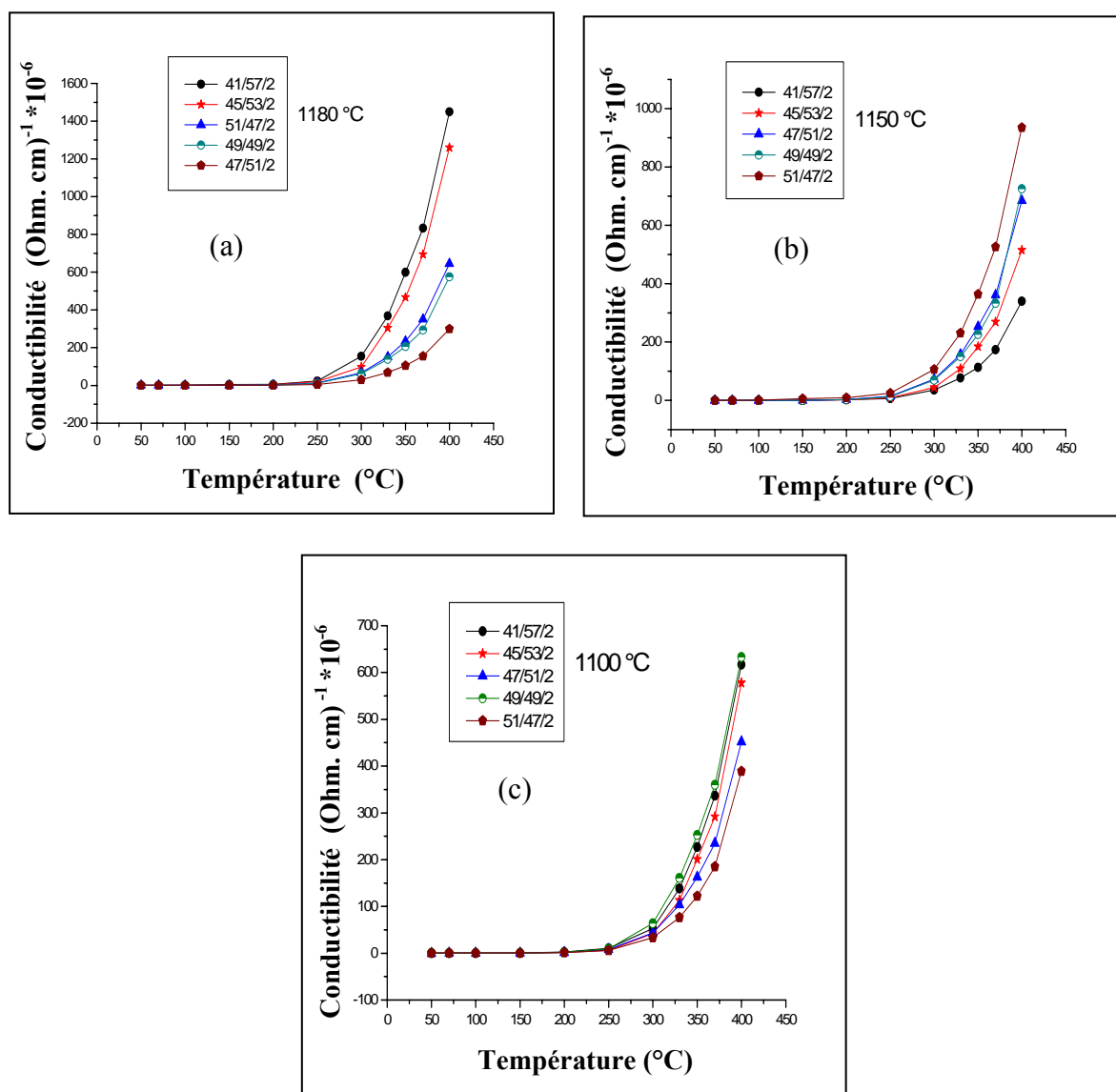


Figure III.16 : Variation de la conductibilité en fonction de la température : a) 1180°C , b) 1150°C et c) 1100°C

◆ *Étude de la résistivité en fonction de la température de frittage*

La variation de la résistivité en fonction de la température de frittage avec deux taux de Zirconium différents est donnée par la **Figure III.17**. Pour la composition Zr = 49%, la résistivité passe par un minimum puis elle augmente, alors que pour la composition Zr = 51%, la résistivité diminue lorsque la température de frittage augmente jusqu'à atteindre une valeur minimale à 1180°C. Ceci nous amène à dire que l'échantillon Zr = 51% devient de plus en plus conducteur surtout à 1180°C.

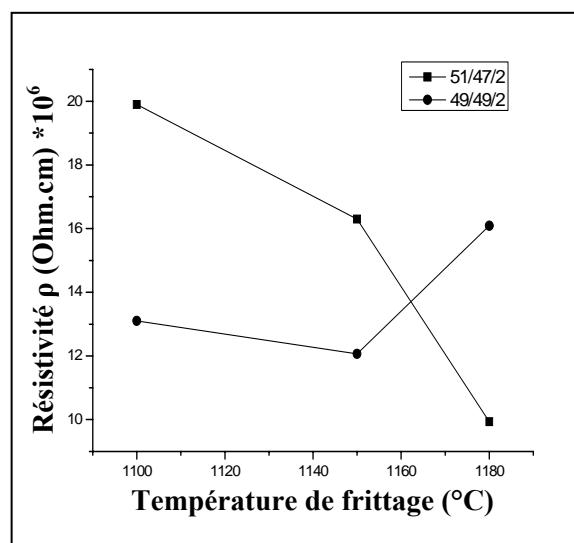


Figure III.17 : Variation de la résistivité en fonction de la température de frittage

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

L'étude de la variation de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la concentration de l'oxyde de Zirconium à une température de frittage égale à 1180°C est illustrée par la **Figure III.18**. On remarque, qu'elles varient aléatoirement avec la composition en Zr. La valeur minimale de la résistivité est de $6,93 \cdot 10^6$ Ohm. cm pour Zr = 51%.

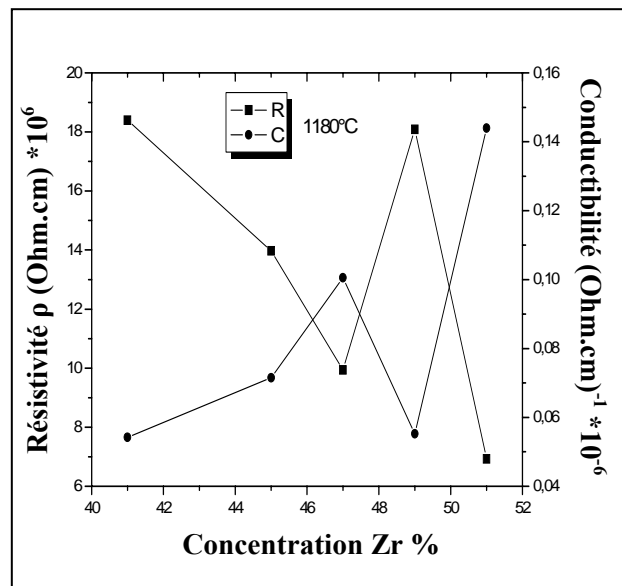


Figure III.18 : Variation de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la composition en Zr (%)

III-3.3. Étude des propriétés ferroélectriques

❖ Cycle d'hystérésis

Le tracé du cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique permet de déterminer ses polarisations spontanée et rémanente, ainsi que son champ coercitif à une température donnée. Les résultats expérimentaux ont été obtenus sur une de composition : $51\text{PbZrO}_3\text{-}47\text{PbTiO}_3\text{-}2\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Nb}_{3/5})\text{O}_3$ à 25°C . La **Figure III.19** montre les premiers cycles d'hystérésis, réalisés à 120°C et à différentes tension. Les champs appliqués ne dépassent pas 3 kV/mm , limite avant de commencer à observer des claquages dans la céramique. La fréquence du champ électrique est de $0,1 \text{ Hz}$.

Sur ces figures, on observe que l'augmentation de tension nous rapproches d'un cycle saturé et donc d'un matériau ferroélectrique. Malheureusement cette augmentation est limitée du fait que la résistance n'est pas puissante, donc nous avons obtenus des cycles non (parfaitement) saturés.

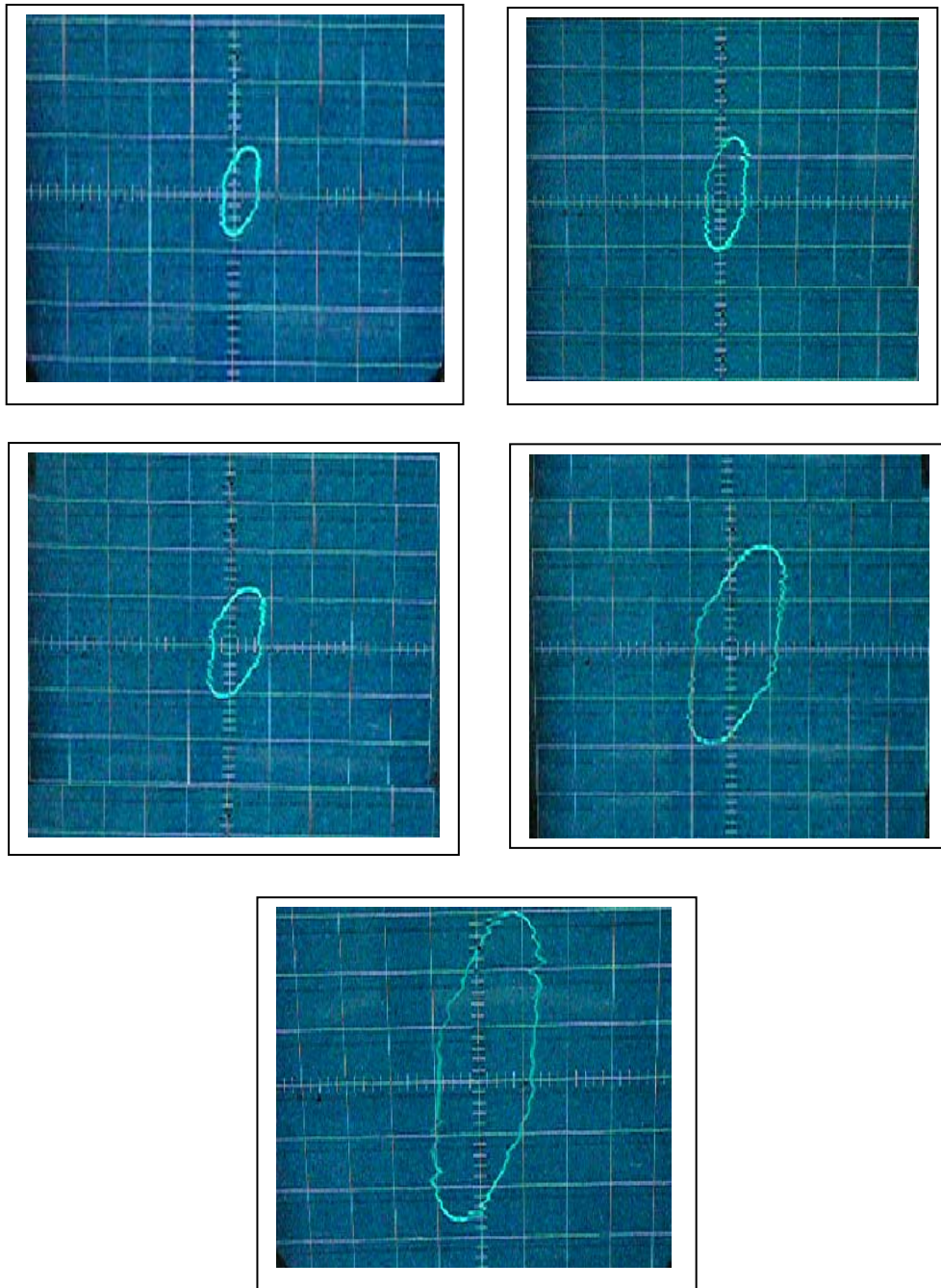


Figure III.19 : Premiers cycles d'hystérésis $P = f(E)$

III-3.4. Étude des propriétés piézoélectriques

Les résultats des propriétés diélectriques nous ont permis de choisir la composition convenable de la céramique qui nous donnera de bonnes propriétés piézoélectriques. Cette composition est $51\text{PbZrO}_3-47\text{PbTiO}_3-2\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Nb}_{3/5})\text{O}_3$ (échantillon N°6).

III-3.4.1. Le facteur de couplage électromécanique planaire K_p

- *En fonction de la température de frittage*

La **Figure III.20** montre, l'évolution du facteur de couplage K_p de l'échantillon 51/47/2 en fonction de la température de frittage.

Ce coefficient augmente de manière non négligeable (presque linéaire) avec la température de frittage, jusqu'à atteindre une valeur maximale de 0,62 à 1180°C. Ce qui confirme que 1180°C est la température de frittage optimale.

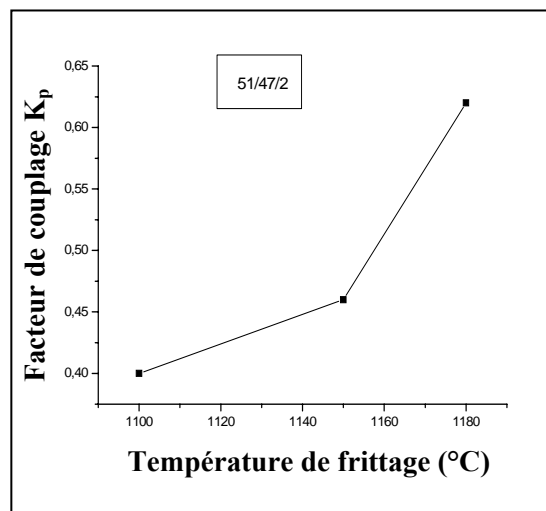


Figure III.20 : Variation du facteur de couplage en fonction de la température de frittage

- *En fonction du taux de Zirconium*

La **Figure III.21** représente, en fonction de la composition, l'évolution du facteur de couplage K_p à 1180°C.

On constate une augmentation du facteur de couplage avec l'augmentation du taux de Zr, puis il diminue. Heywang [26] et Isupov [27] ont expliqué cette augmentation par la préntention suivante : pendant la polarisation du matériau, le degré d'alignement de domaine augmente (K_p augmente) et devient plus élevé dans la région de coexistence des phases tétragonale et rhomboédrique. Cette préntention a été souligné et confirmé après par Dantsiger et Fesenko [28]. La valeur maximale du K_p (0,62) pour l'échantillon 51/47/2 confirme que cette composition est la plus proche de la **FMP**.

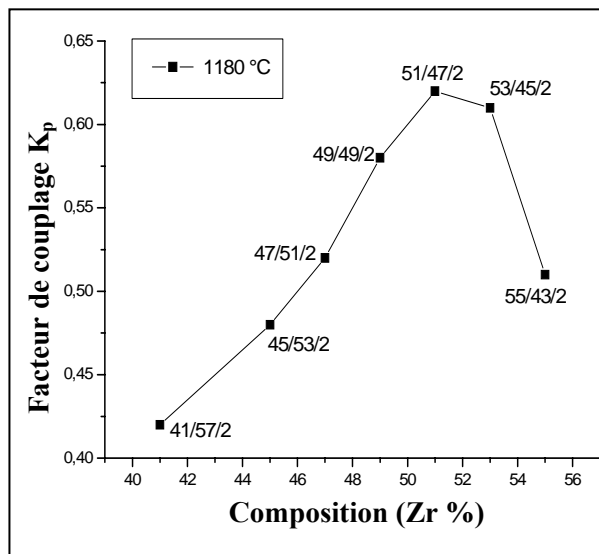


Figure III.21 : Variation du facteur de couplage en fonction de composition Zr (%)

▪ *En fonction de la température*

La variation de la température de mesure influe sur le coefficient de couplage K_p , cette dépendance est illustrée pour l'échantillon 51/47/2 par la **Figure III.22**.

Lorsque la température est inférieure à 175°C, le coefficient K_p augmente progressivement mais légèrement. A partir de cette température on observe une diminution du facteur de couplage, ceci est dû au fait que l'augmentation de la température favorise l'agitation thermique des atomes, donc il y a bouleversement progressif de l'alignement des moments dipolaires puisque ces derniers s'orientent de façon désordonnée.

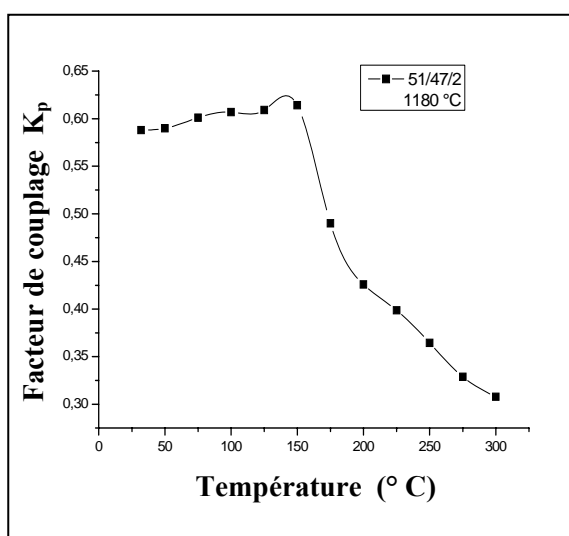


Figure III.22 : Variation du facteur de couplage en fonction de la température

III-3.4.2. Le coefficient piézoélectrique de charge d_{31}

◆ En fonction de la température de frittage et du taux de Zr

On observe une augmentation du coefficient de charge avec l'augmentation de la température de frittage (**Fig.III.23-a**). On peut voir que 1180°C est la température de frittage optimale.

L'augmentation du d_{31} est aussi obtenue avec l'augmentation du taux de Zr (**Fig.III.23-b**), ceci pourrait être expliqué par l'augmentation du pourcentage de la phase rhomboédrique qui contient trois types de domaines. A la région de transition (T+R), la piézoélectricité atteint sa valeur maximale due aux interactions piézoélectriques des cinq domaines existants, la valeur maximale de d_{31} est de $101,11 * 10^{-12}$ C/N à $Zr\% = 51$. Au-delà de cette composition la valeur de d_{31} diminue [29].

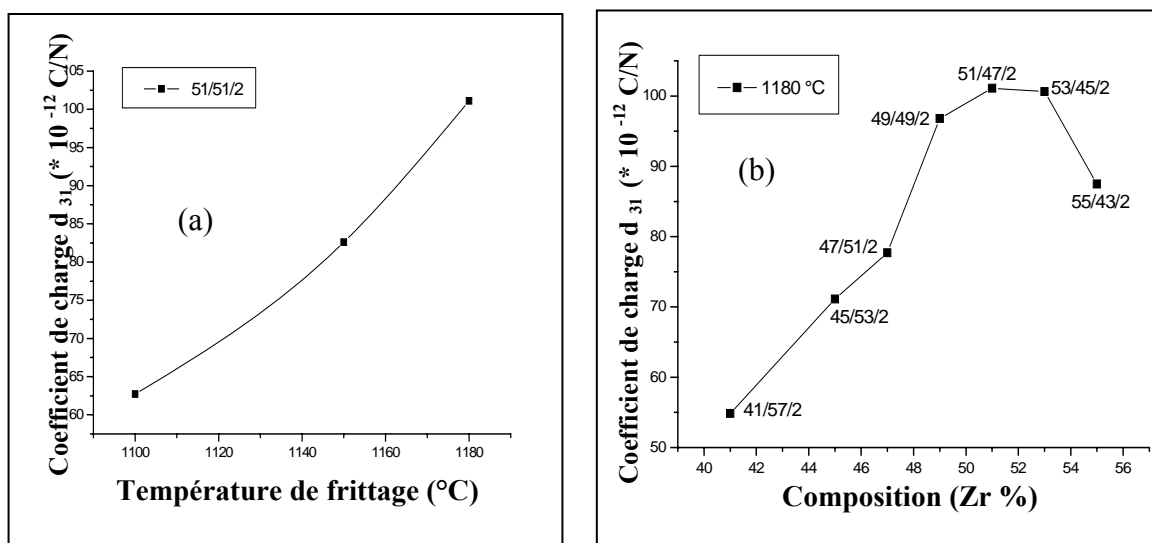


Figure III.23 : Variation du coefficient de charge en fonction :
a) de la température de frittage, b) de la composition en Zr (%)

◆ En fonction de la température

La **Figure III.24** montre que les différentes valeurs de d_{31} aux températures élevées sont dues aux différents dopants qui affectent les mouvements des murs de domaines. Aux basses températures, la contribution extrinsèque disparaît, seule la contribution intrinsèque subsiste et est indépendante du type de dopant [30].

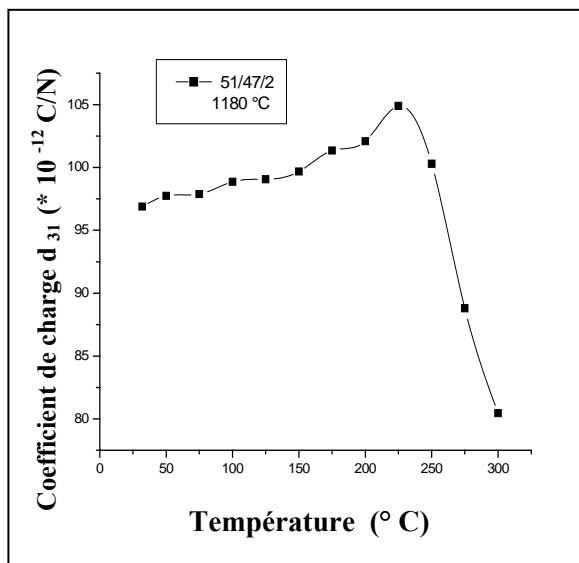


Figure III.24 : Variation du coefficient de charge en fonction de la température

III-3.4.3. Le coefficient piézoélectrique de tension g_{31}

▪ *En fonction de la température de frittage et du taux de Zirconium*

Le coefficient g_{31} augmente avec l'augmentation de la température de frittage (Fig. III.25-a). Il augmente également avec l'augmentation du taux de Zr (Fig.III.25-b), jusqu'à atteindre une valeur maximale ($14,89 \times 10^{-3}$ m.V/N), à la composition 51/47/2, proche de la FMP, puis elle diminue dans la zone tétragonale.

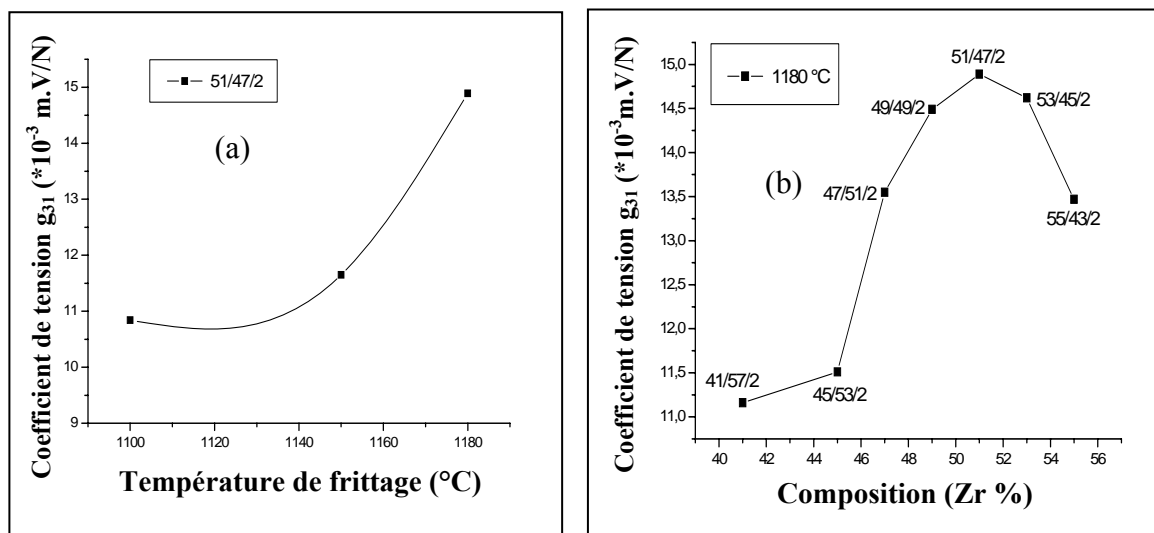


Figure III.25 : Variation du coefficient de tension en fonction : a) de la température de frittage, b) de composition en Zr (%)

▪ *En fonction de la température*

La **Figure III.26** donne l'évolution du coefficient de tension g_{31} en fonction de la température. On remarque que le coefficient de tension g_{31} diminue quand la température augmente.

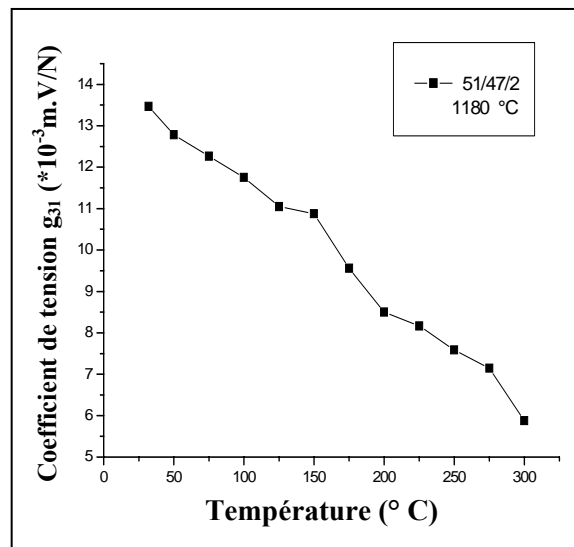


Figure III.26 : Variation du coefficient de tension en fonction de la température

III-3.5. Étude des propriétés mécaniques

III-3.5.1. Le facteur de qualité mécanique Q_m

◆ *En fonction de la température de frittage et du taux de Zirconium*

L'évolution de Q_m en fonction de la température de frittage ou en fonction de la composition de Zr est la même que celle pour d_{31} et g_{31} . C'est-à-dire, on observe une augmentation de Q_m avec la température de frittage (**Fig.III.27-a**), valeur maximale à 1180°C, et une augmentation aussi avec le taux de Zr (**Fig.III.27-b**), valeur maximale pour la composition 51/47/2.

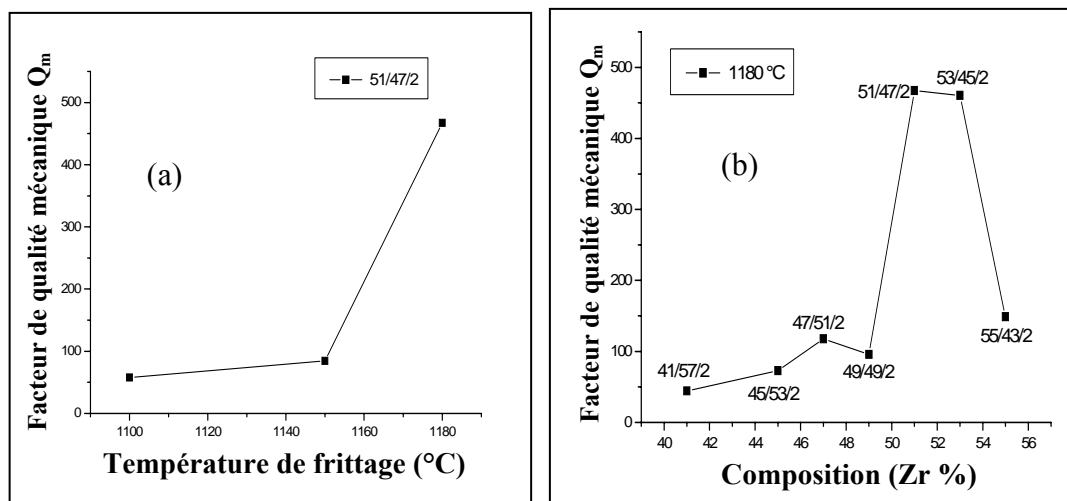


Figure III.27 : Variation du facteur de qualité mécanique en fonction : a) de la température de frittage, b) de la composition en Zr (%)

◆ *En fonction de la température*

La **Figure III.28** montre la variation du facteur de qualité mécanique à la température de frittage 1180°C en fonction de la température.

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

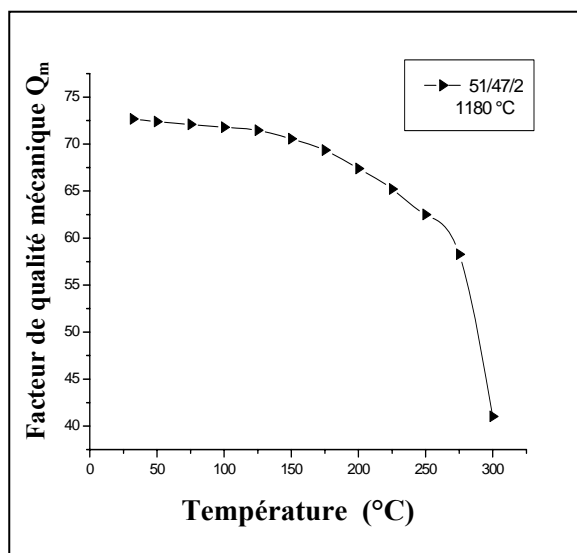


Figure III.28 : Variation du facteur de qualité mécanique en fonction de la température

III-3.5.2. Le module de Young E

▪ En fonction de la température de frittage

L'évolution du module de Young pour différentes températures de frittage est présentée par la **Figure III.29**. On observe une chute du module de Young jusqu'à atteindre une valeur minimale de $7,71 * 10^{10} \text{ N/m}^2$ à la température 1180°C .

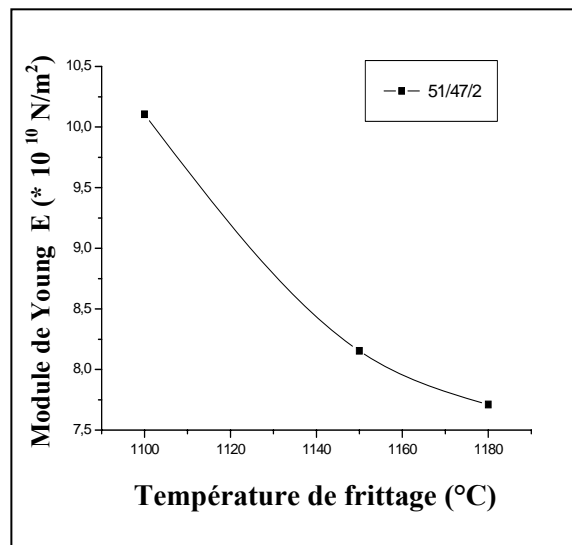


Figure III.29 : Variation du module de Young en fonction de la température de frittage

▪ En fonction du taux de Zirconium

La **Figure III.30** montre la variation du module de Young, à une température de frittage de 1180°C , en fonction de la composition. Le module de Young diminue progressivement et atteint sa valeur minimale ($7,71 * 10^{10} \text{ N/m}^2$) au voisinage de la phase de transition, puis il augmente. La diminution de ce facteur pourrait être expliquée par la diminution progressive de la tétragonalité (augmentation du taux de Zr) et les fortes forces d'attraction qui empêchent la vibration des dipôles [31].

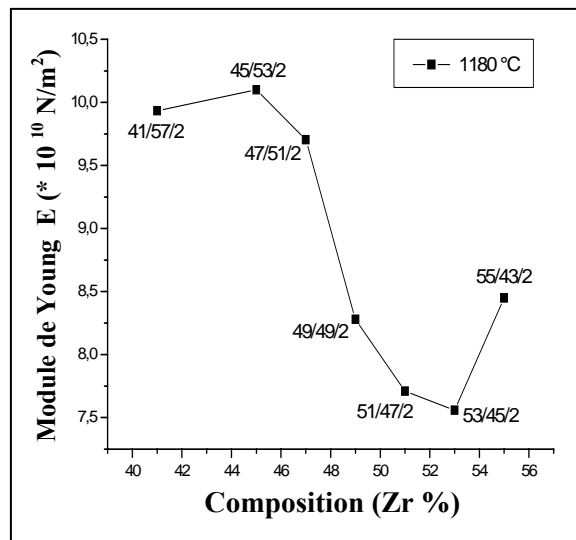


Figure III.30 : Variation du module de Young en fonction de composition en Zr (%)

▪ *En fonction de la température*

L'évolution du module de Young en fonction de la température est représentée par la **Figure III.31**.

Quand la température augmente le module de Young diminue. A la température ambiante il présente une rigidité élevée de l'ordre de $8,280 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$, puisque les liaisons atomiques sont fortes. Cela signifie que l'échantillon présente une porosité minimale.

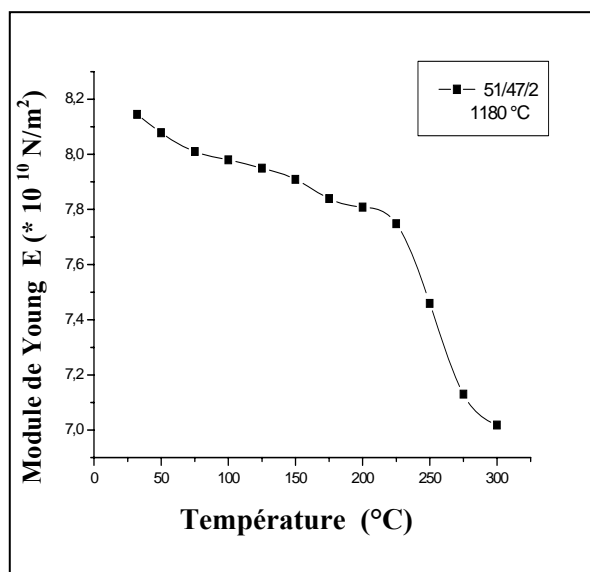


Figure III.31 : Variation du module de Young en fonction de la température

Le **tableau** suivant montre la variation des propriétés piézoélectriques et mécaniques de **PZTFNN** en fonction de la température de frittage.

Tableau III.5 : Propriétés piézoélectriques et mécaniques de céramique de **PZTFNN**.

X	Y	Z	T de frittage (°C)	Kp (%)	Q _m	d ₃₁ (*10 ⁻¹² C/N)	g ₃₁ (*10 ⁻³ m.V/N)	E (*10 ¹⁰ N/m ²)
0,47	0,51	0,02	1100	40	57,76	62,70	10,84	10,10
0,47	0,51	0,02	1150	46	84,49	82,59	11,65	8,153
0,41	0,57	0,02	1180	42	44,24	54,85	11,16	9,935
0,45	0,53			48	72,75	71,13	11,51	10,10
0,47	0,51			52	117,71	77,72	13,55	9,704
0,49	0,49			58	95,81	96,81	14,49	8,280
0,51	0,47			62	467,3	101,1	14,89	7,711
0,53	0,45			61	460,78	100,62	14,62	7,56
0,55	0,43			51	148,65	87,48	13,47	8,45

III-3.6. Caractérisation par diffraction des Rayons X

Afin d'établir la ligne de transition de phase des nouveaux matériaux de céramique de type Zirconate-Titanate de Plomb contenant des dopants tels que l'oxyde de Nickel (**NiO**), l'oxyde de Fer (**Fe₂O₃**) et l'oxyde de Niobium (**Nb₂O₅**), nous avons entrepris une étude par la méthode « d'addition géométrique ».

Au dessous de la température de Curie, la structure de la céramique piézoélectrique de type **PZT** se présente sous la forme de deux phases : l'une tétragonale (T) correspondant à la composition riche en titane, l'autre rhomboédrique (R) correspondant à la composition riche en zirconium. Dans la structure rhomboédrique (R), la raie (200) reste inchangée (**Fig.III.32-a**). Dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002) [**32**] (**Fig. III.32-b**).

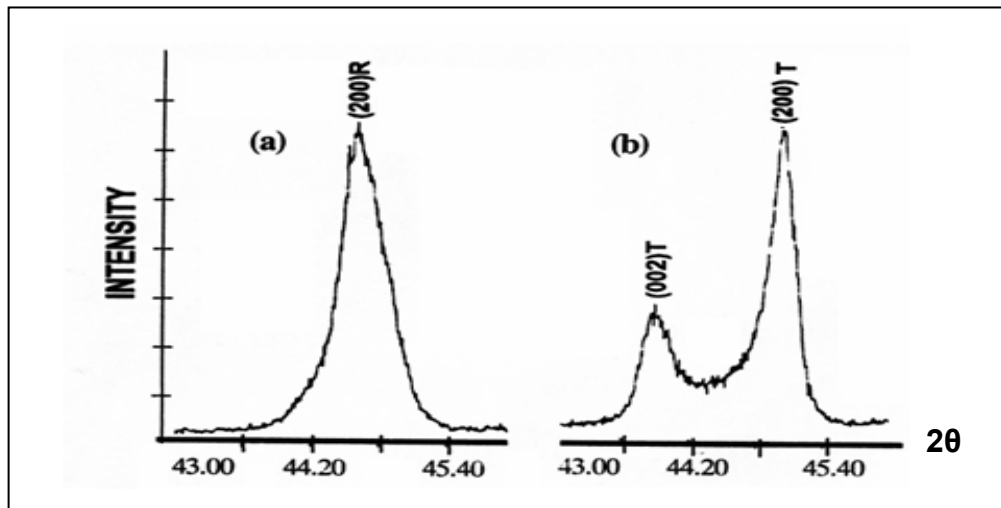


Figure III.32 : Spectres de diffraction typiques des phases : rhomboédrique (R) et tétragonale (T)

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 trois types de diagramme de diffraction [33] (Fig.III.33-a, b, c).

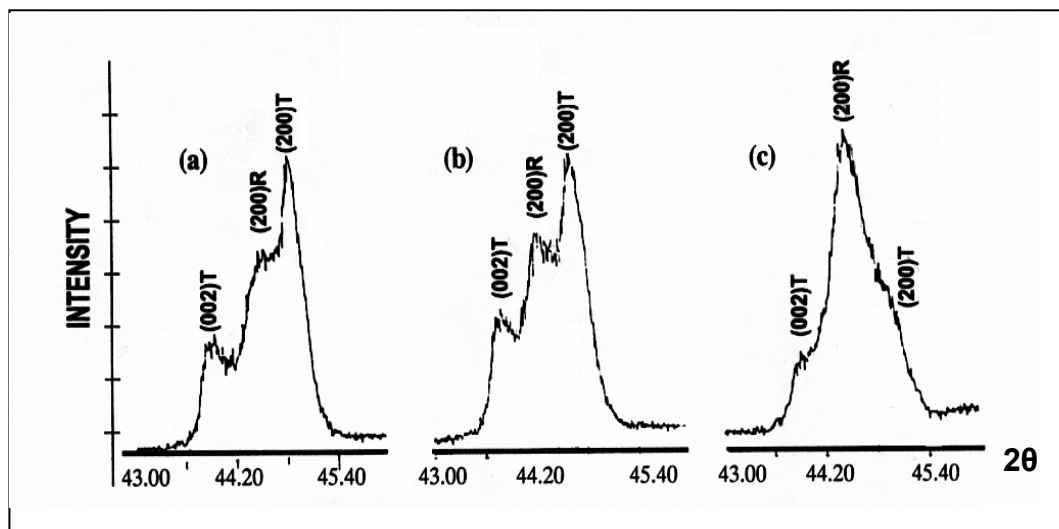


Figure III.33 : Différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R)

Les résultats obtenus concernant notre série de composition, à 1180°C, sont représentés par leurs spectres (Voir Annexe III) et sur le tableau III.6.

Tableau III.6 : Nature des phases à 1180°C.

Concentration en Zr%	41	45	49	51	53	55
Nature des phases	T	T	T	T+R	T+R	R

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

Nous comparons notre spectre de diffraction pour l'échantillon 51/47/2 (**Fig.III.34**) et le spectre théorique de la **Figure III.33-c**, on observe clairement l'existence du pic caractéristique de la phase T+R pour notre échantillon.

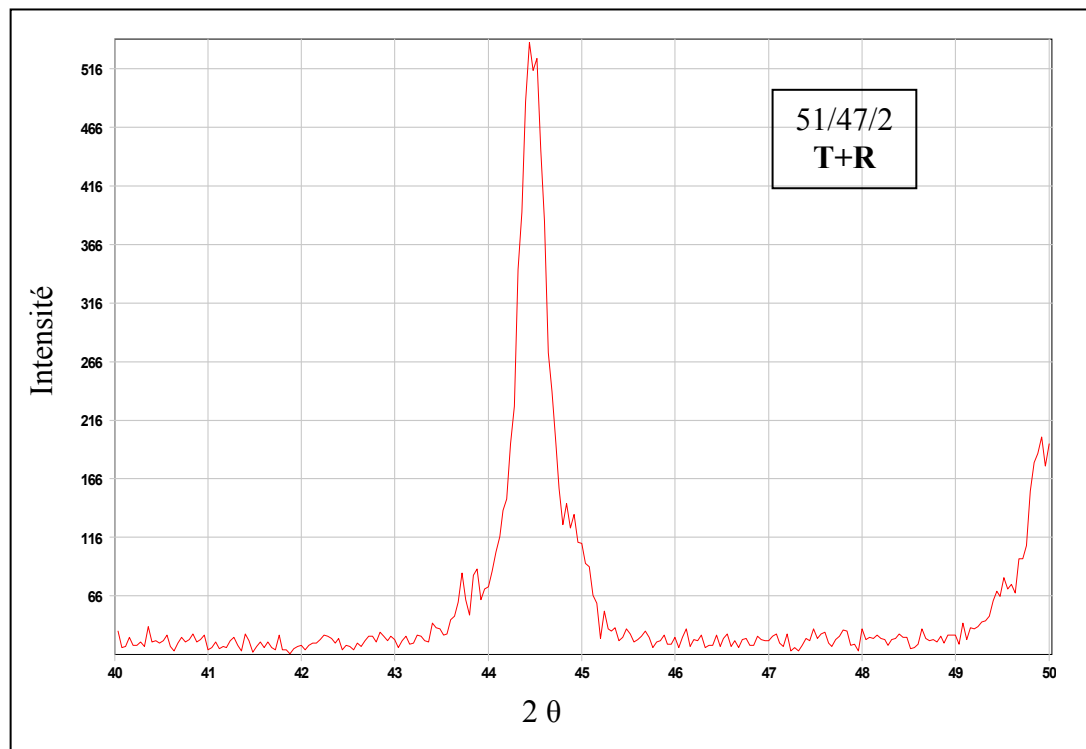


Figure III.34 : Allures du pic caractéristique de la phase T+R à 1180°C

par contre les **Figures III.35-a** et **b** montrent, avec comparaison avec les **Figures III.32-b** et **a**, respectivement une phase tétragonale et une phase rhomboédrique, par exemple, pour les échantillons 45/53/2 et 55/43/2.

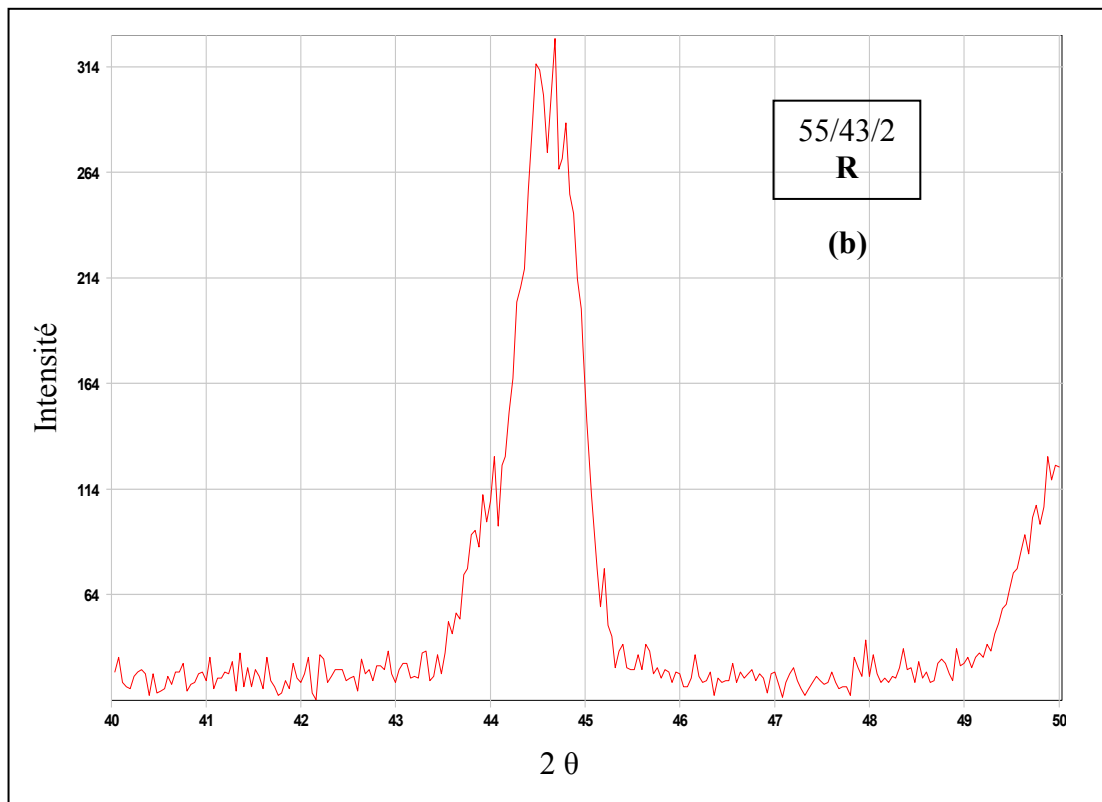
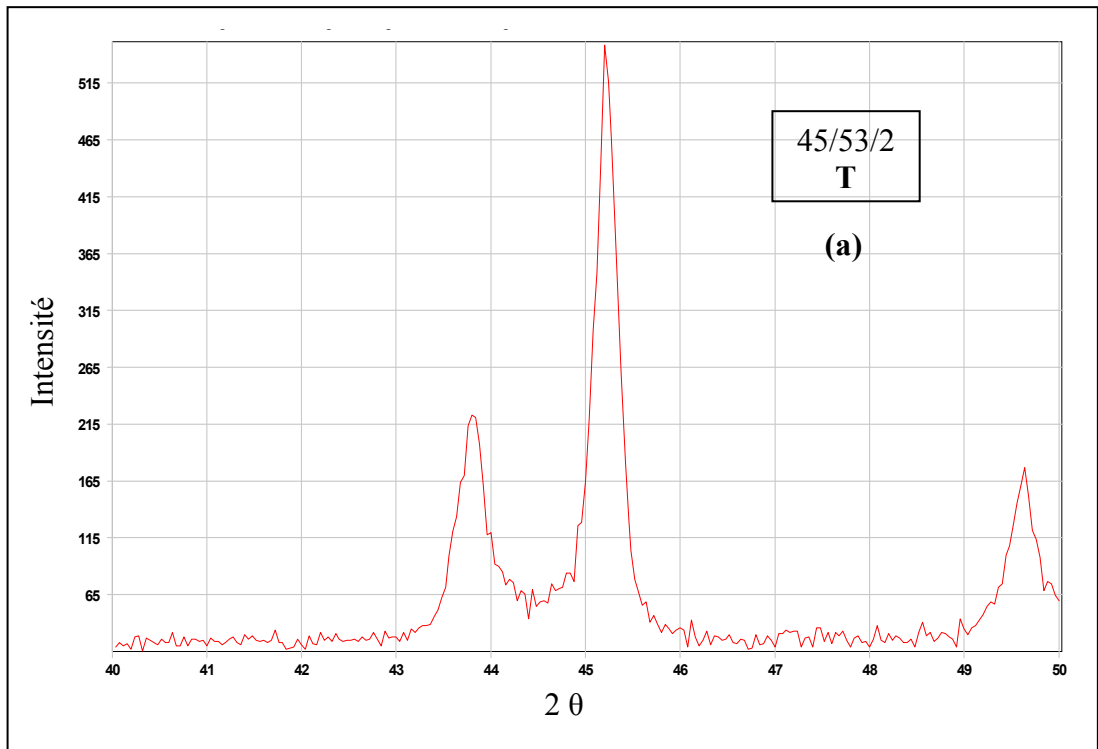


Figure III.35 : Allures des pics caractéristiques des différentes phases T et R à 1180°C

Conclusion

Ce chapitre a permis de localiser les compositions correspondantes à la frontière morphotropique de phase (FMP) tétragonale-rhomboédrique dans le système ternaire de formule générale $x\text{PbZrO}_3-y\text{PbTiO}_3-z\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Nb}_{3/5})\text{O}_3$, où $x+y+z = 100\%$, $41 \leq x \leq 55$, $43 \leq y \leq 57$ et $z = 2\%$.

La détermination de telles compositions s'appuie d'une part sur la caractérisation des propriétés diélectriques et piézoélectriques. D'autre part, ces résultats ont été confirmés par la diffraction des Rayons X.

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

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

En ce qui concerne la température de frittage, nous avons conclu que **1180°C** est la température de frittage optimale.

La constante diélectrique, le facteur de qualité mécanique, le coefficient piézoélectrique de charge, le coefficient piézoélectrique de tension et le facteur de couplage électromécanique planaire présentent des valeurs maximales à $x = 0,51$. En revanche, les pertes diélectriques, la résistivité et le module de Young ont leurs valeurs minimum pour $x = 0,51$.

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

Ainsi, par les deux méthodes nous avons déterminé la frontière morphotropique de phase (T+R).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **W. Qiu, H. Hoon Hng**, Effects of dopants on the microstructure and properties of PZT ceramics, *Mat. Chem and Phys.* 75 (2002) 151-156.
- [2] **H. Huang, P. Hing**, The Relation ship between the mechanical properties and microstructures of sintered PZT. *J. Mater. Proce. Tech* 89-90 (1999) 538-543.
- [3] **B. Jaffe** (1955), *J. Res. NBS* 55 239-53.
- [4] **F. Kulcsar** (1959 a), *J. Am. Ceram. Soc.* 42 49-51.
- [5] **F. Kulcsar** (1959 b), *J. Am. Ceram. Soc.* 42 343-9.
- [6] **M. Takahashi** (1970), *J. ap. J. App. Phys.* 9 1236-46.
- [7] **F. Kulcsar, U.S. Patent**, N°. 3006857 (1961).
- [8] **J.A. Sudgen, U.S. Patent**, N°. 3068177 (1962).
- [9] **B. Patent**, N°. 1077650 (1965).
- [10] **D. Patent**, N°. 6511554 (1966).
- [11] **N. Uchida and T. Ikeda**, *Japan. J. Appl. Phys.* 6, 1292 (1967).
- [12] **K. Carl and K.H. Hardtl.Ber.Dtsch.Keram.Ges.e.v.**47, 687 (1970).
- [13] **H.Thomann, Z.angew. Phys.** 20.554 (1966).
- [14] **R.B. Atkin and R.M. F. Rath**, Point defects and sintering of Lead Zirconate-Titanate.
- [15] **Kelly, M. Leonard, C. Tantigate and A. Safari**, *J. Am. Ceram. Soc.* Vol 80 n°4, (1997), 957.
- [16] **H.R. Rukmini, R.N.P. Choudhary, 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.* 61 (2000).
- [17] **T. Takaashi, H. Yamamura and S. Shirasaki**, *Solide state communication*, 24 (1977) 771.
- [18] **B. Jaffe, R.S. Roth et al.:** *J. Res. Natl. Bur. Std.* 55 (1955) [5] 239-254.
- [19] **K. Kar, J. Mal, R.N.P. Chondlury**, Structural and dielectric properties of complex PLZT ceramics, *J. Mater. Soc. Lett.* 16 (1997) 328-331.

- [20] **S.R. Shannigrahi, R.N.P. Choudhany, H.N**, Engineering B56 (1999) 33.
- [21] **C. Prakash, O.P. Thakur**, Effects of Samarium modification on the structural and dielectric properties of PLZT ceramics, Materials Letters 57 (2003).
- [22] **Z. He, J. Ma, R.Z.T. Li**, PZT-based, Materials with bilayered structure preparation and ferroelectric properties. J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) 1943-1947.
- [23] **Y. Xu**, Ferroelectric Materials and Their Applications, North-Holland, Amsterdam, (1991).
- [24] **Z. He, J.M.R. Zhang, T. Li**, Fabrication and characterization of bilayered Pb (Zr, Ti) O₃ – Based ceramics, Materials Letters 56 (2002).
- [25] **Z. He, J. Ma, R. Zhang**, Investigation on the microstructure and ferroelectric properties of porous PZT Ceramics. Ceram. Int. 30 [2004] 1353-1356.
- [26] **W. Heywang, Z. Angew. phys.**19,473 (1965).
- [27] **V.A. Isupov**, Soviet phys.-Solid State 10, 989 (1968).
- [28] **A.Y. Dantsiger and E.G. Fesenko**, J. Phys. Soc. Japan, 28.325 (1970).
- [29] **A. Tawfik, M. Barket**, Counter current compensation of double doped Pb (Zr_{1-x}, Ti_x) O₃ piezoelectric ceramics. Interceram. Vol. 40 (1991) 231.
- [30] **X.L. Zhang, Z.X. Chen, L.E. Cross et al**, Dielectric and piezoelectric properties of modified Lead Titanate Zirconate ceramics. J. Mater Sci., (1983) 968-972.
- [31] **A. Boutarfaia et S.E. Bouaoud** , Tetragonal and Rhombohedral phase co-existence in the system : PbZrO₃-PbTiO₃-Pb (Fe_{1/5}, Ni_{1/5}, Sb_{3/5}) O₃.Ceram. Int. 22 (1996) 281-286.
- [32] **A.I. Kingon, P.J. Terblanché et J.B. Clark**, Ceramics Intn, 8 (1982) 108.
- [33] **L. Chuc**, Ouvrage Scien. Phys. Techn. L' IPH, (1986) 62.

Conclusion générale

Durant ce travail nous nous sommes intéressés à la détermination de la frontière morphotropique de phase (**FMP**) tétragonale-rhomboédrique, par l'étude des propriétés diélectriques en fonction de la composition en PbZrO_3 dans le système ternaire de formule générale $x\text{PbZrO}_3-y\text{PbTiO}_3-z\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Nb}_{3/5})\text{O}_3$ où $x + y + z = 100\%$, $41 \leq x \leq 55$, $43 \leq y \leq 57$, $z = 2\%$, et aussi par l'étude de leurs propriétés piézoélectriques et mécaniques au voisinage de la **FMP**. Cette étude a été aussi confirmée par des analyses des Rayons X.

Nous avons donc d'abord localisé la frontière morphotropique de phase (**FMP**) pour pouvoir sélectionner une céramique de bonne qualité.

De plus, nous avons mis en évidence l'effet de la température de frittage sur la densité et la porosité afin d'atteindre la température de frittage optimale qui correspond à la valeur maximale de la densité et à la valeur minimale de la porosité, car cette température (1180°C) correspond au produit de meilleure qualité.

Dans un deuxième temps nous avons mesuré les différentes propriétés physiques. Les constantes diélectriques sont déterminées par une méthode directe (LCR mètre) mais les constantes piézoélectriques sont déterminées par une méthode de résonance-antirésonance.

Les résultats de mesure des différentes propriétés physiques pour la composition $51\text{PbZrO}_3-47\text{PbTiO}_3-2\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Nb}_{3/5})\text{O}_3$ (proche de la frontière morphotropique de phase) à la température de frittage optimale 1180°C et à 25°C sont résumés dans le tableau ci-dessous :

ϵ_r à T_{amb}	867,69
ϵ_r à T_C	13108,47
T_C (°C)	360
$tg \delta$ (%)	1,2
ρ (* 10^6 Ohm.cm)	9,48
d_{31} (* 10^{-12} C/N)	101,11
g_{31} (* 10^{-3} m.V/N)	14,893
Q_m	467,3
k_p (%)	62
E (* 10^{10} N/m ²)	7,71

Nous comparons nos résultats avec ceux obtenus par A. Boutarfaia et al (ϵ_r à $T_C = 14473$, $T_C = 335^\circ\text{C}$ et $K_p = 0,523$) sur des matériaux céramiques dopés par Fe_2O_3 , NiO et Sb_2O_3 on peut dire que :

- ❖ L'oxyde de Niobium Nb_2O_5 a amélioré les propriétés diélectriques et piézoélectriques.
- ❖ La composition solide considérée est ferroélectrique.
- ❖ Notre céramique est plus dense, moins poreuse et présente de bonnes propriétés diélectriques et piézoélectriques.
- ❖ L'utilisation de ce type de matériau est dans la technologie de transmission.

Enfin, les analyses de notre échantillon par Rayon X ont confirmé que la composition $51\text{PbZrO}_3\text{-}47\text{PbTiO}_3\text{-}2\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Nb}_{3/5})\text{O}_3$ est celle où coexiste les deux phases ferroélectriques, tétragonale et rhomboédrique.

Pour compléter ce travail, nous devons réaliser des mesures ferroélectriques pour obtenir un cycle d'hystérésis saturé.

ANNEXE I

Équations piézoélectriques

I- Caractéristiques mécaniques

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

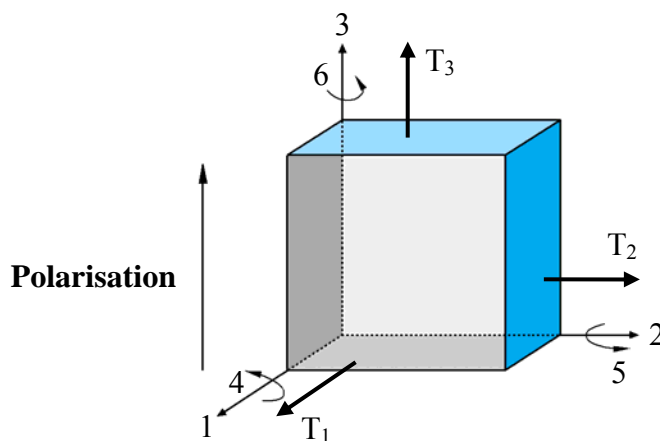


Fig. 1 : Désignation des axes et des directions de la déformation

On définit alors la compliance élastique :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les déformations relatives S sont des grandeurs sans dimensions.

Le module de Young est défini par :

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

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

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

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

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

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

Fig. 2

- Composante nulle
- Composante non nulle

II- Caractéristiques électriques

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

III- Caractéristiques piézoélectriques

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

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

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

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

m, n de 1 à 3 ; **i, j** de 1 à 6.

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

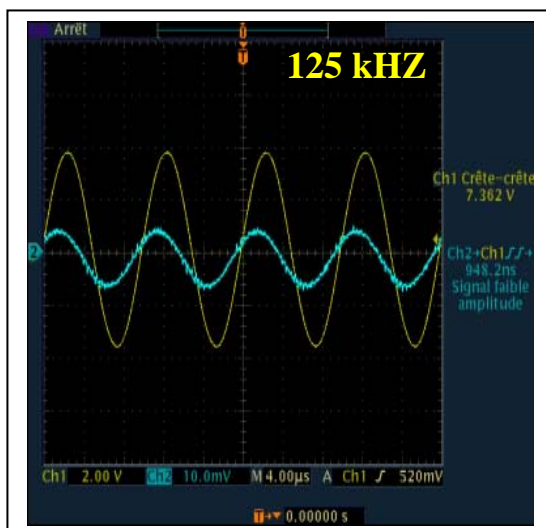
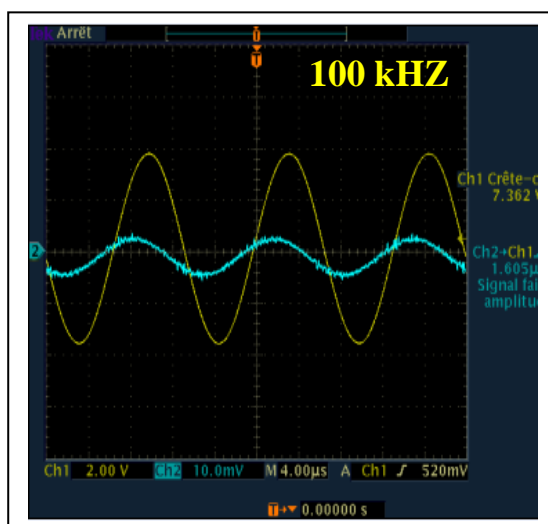
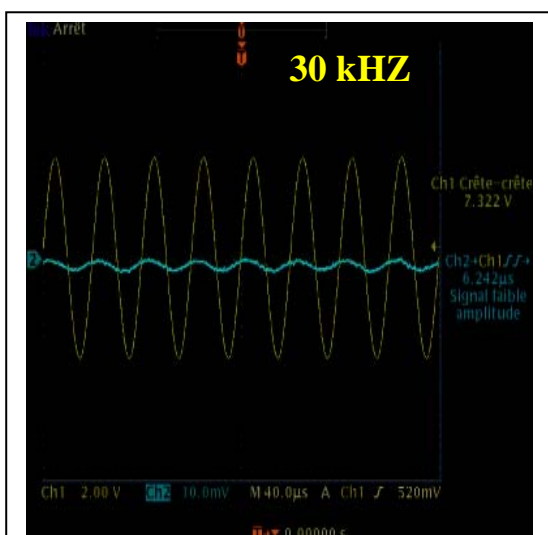
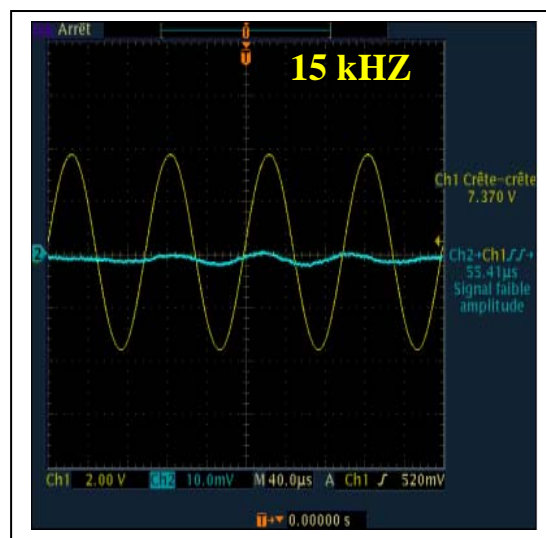
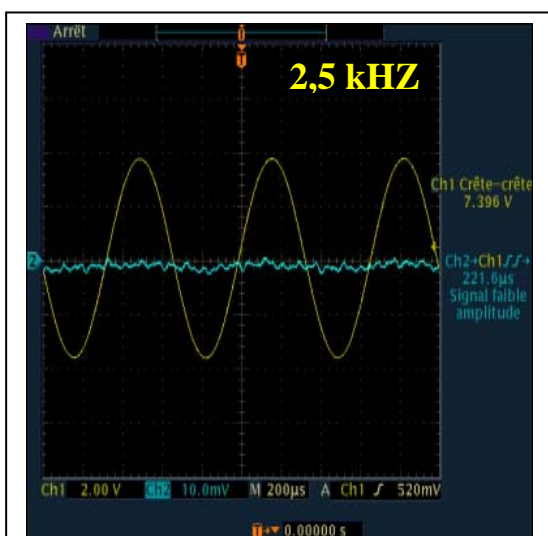
T : signifie à effort constant (éprouvette libre).

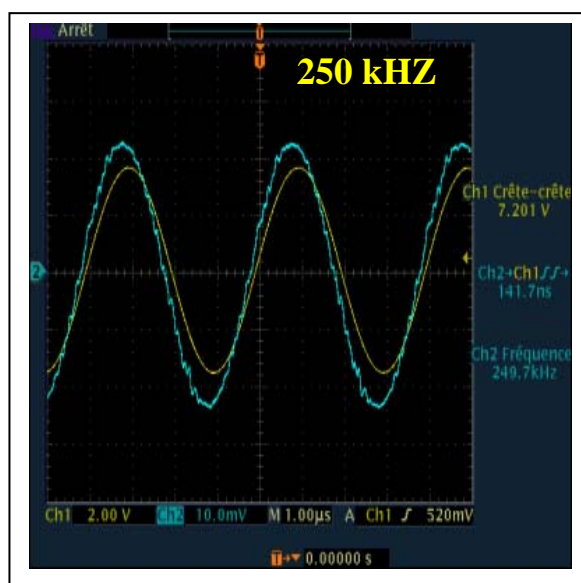
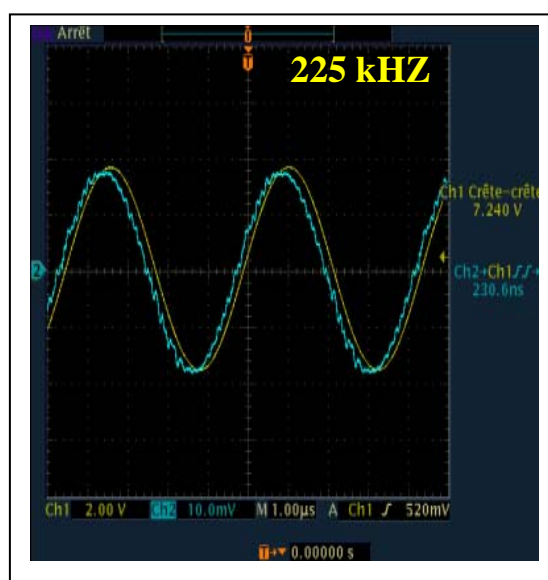
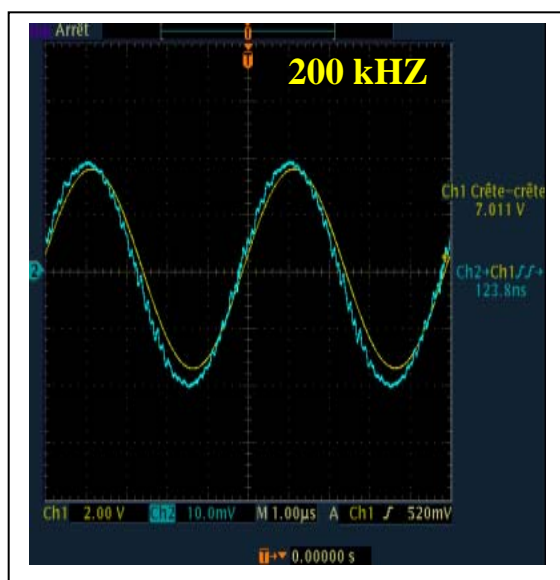
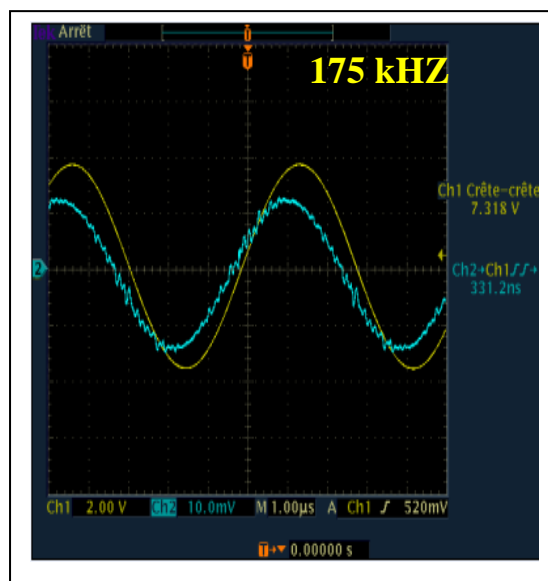
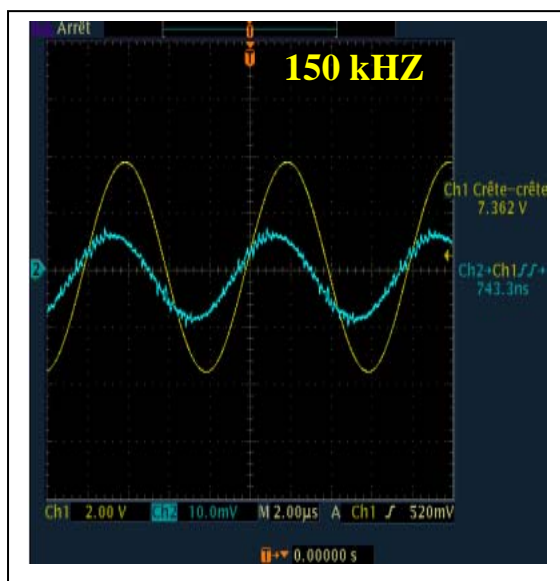
De la symétrie du milieu, résulte pour les deux matrices **3×6** : **[d]** ou **[g]** la même forme :

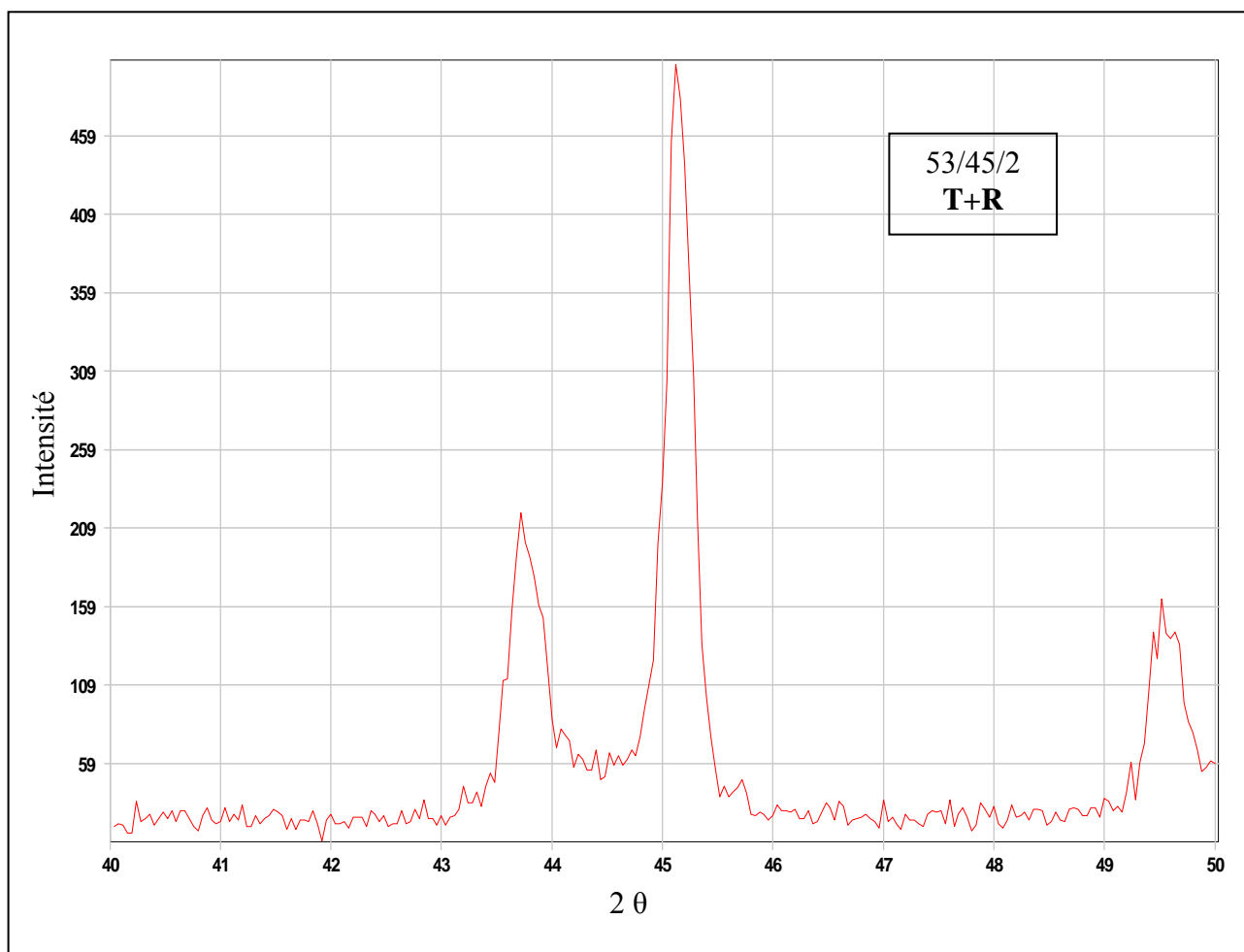
$$\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \circ & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \circ & \bullet & \bullet \\ \circ & \circ & \circ & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix}$$

ANNEXE II

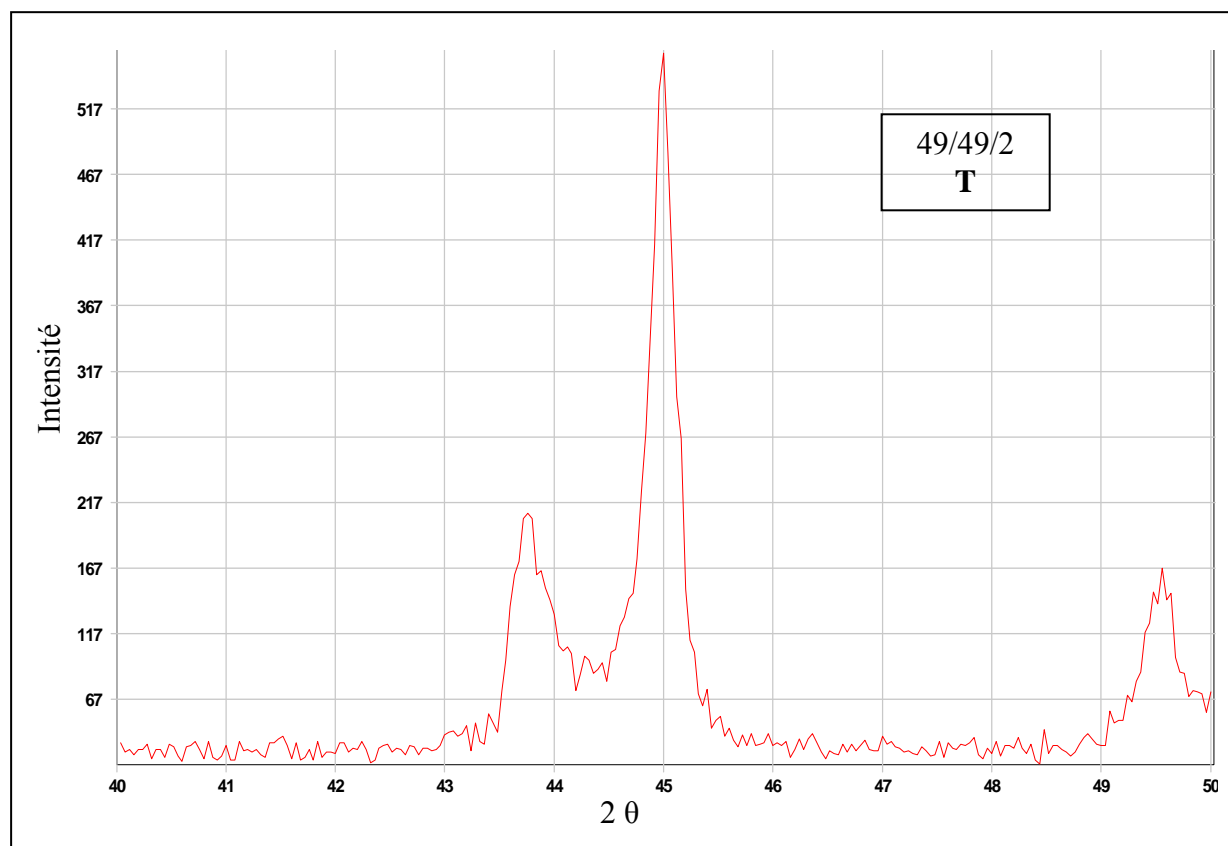
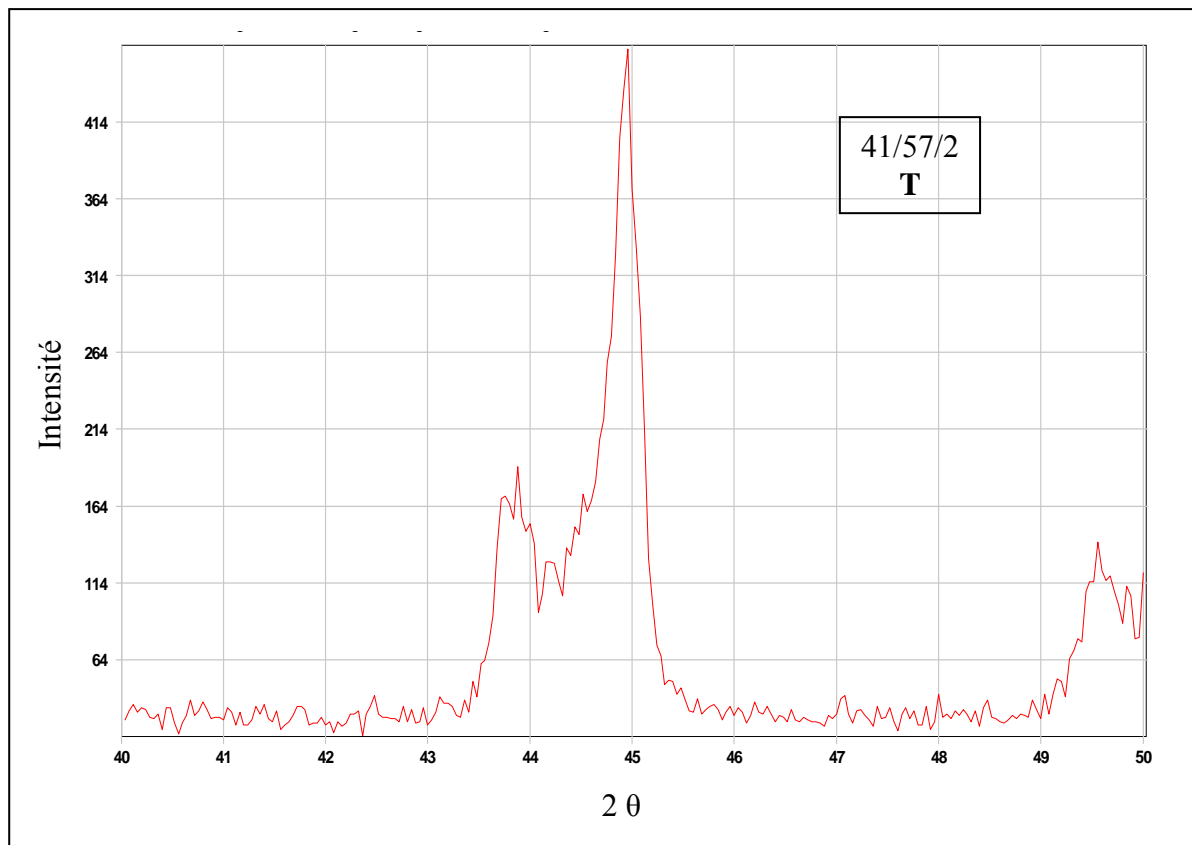
Mesures diélectriques (le déphasage à différente fréquence)





ANNEXE III**Les spectres caractéristiques des Rayons X**

**Allure du pic caractéristique de la
phase T + R à 1180 °C**



Allures des pics caractéristiques des phases T à 1180 °C