



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



Université Mohamed Khider-Biskra

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

Département des Sciences de la Matière

N° d'ordre :

**THESE**

**Pour Obtenir**

**Le Diplôme de Doctorat en Sciences**

Option : Sciences des Matériaux

**Filière : Chimie**

Présenté Par

**Bounab Karima**

*Thème :*

---

**Elaboration, caractérisation et étude des propriétés  
diélectriques d'une solution solide de type PZT.**

---

Soutenu le : 03 /06 / 2015 devant la commission d'examen :

Mr. A. MEGHEZZI	Professeur	Univ.Biskra	Président
Mr. A. BOUTARFAIA	Professeur	Univ.Ouargla	Rapporteur
Mr. C. BOUDAREN	Professeur	Univ.Constantine	Examineur
Mr. B. BOUDINE	Professeur	Univ. Constantine	Examineur
Melle. F. Z. SRITI	Maître de Conférence	Univ.Biskra	Examineur
Mr. M. OMARI	Professeur	Univ.Biskra	Examineur

## *Remerciements*

*Cette étude a été réalisée au laboratoire de chimie appliquée de l'université Mohamed Kheider-Biskra dirigé par Monsieur le professeur Ahmed Boutarfaia.*

*Je remercie vivement mon directeur de thèse Monsieur le professeur Ahmed Boutarfaia, qui a encadré mes travaux. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour son dévouement, ses conseils éclairés, et son suivi universitaire. Malgré ses lourdes responsabilités, il a su répondre à toutes mes sollicitations, l'aide et la confiance qu'il a su m'accorder ont largement contribué à l'avancement de mes travaux.*

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

*Que Monsieur C. Boudaren, professeur à l'université Constantine, Monsieur M. Omari, Professeur à l'université Biskra, Monsieur B. Boudine, professeur à l'université Constantine, trouvent ici toute l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté d'être examinateurs de ce travail.*

*Mes vifs remerciements et ma profonde gratitude s'adressent à Melle F. Z. Sriti, Maître de conférences à l'université de Biskra, pour avoir consacré de son temps et de ses compétences en tant qu'examineur, à juger minutieusement ce mémoire et participer au jury.*

*Je remercie Melle S. Seghirou, M. Benmachiche, responsables de laboratoire de physique, et de chimie de l'université de Biskra, pour leur aide matérielle et moyens qu'ils ont mis à ma disposition, leur disponibilité et leur encouragement.*

*Mon plus grand merci revient naturellement à mes collègues Necira. Z, M. Menasra, F. Lehraki, M. Abba et M. Meklid pour leur aide et leurs encouragements.*

# Résumé

Ce travail a pour objectif, la synthèse, l'élaboration et l'étude des propriétés diélectriques et piézoélectriques d'un nouveau matériau en céramique de type PZT de structure pérovskite dans le système  $0.01\text{Pb}(\text{Mo}_{1/3}\text{Fe}_{2/3})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.99-x)\text{P}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  avec  $x = 0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ . Une substitution en site B a été réalisée afin d'améliorer ses propriétés physiques. Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par la méthode de synthèse à voie solide. Les échantillons ont subi un frittage : 1100, 1150, 1180 °C successivement, afin d'optimiser la température de frittage. Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour cette étude telle que, la diffraction des rayons X, la granulométrie, la microscopie électronique à balayage MEB et les mesures électriques. Les diagrammes de diffraction des rayons X ont indiqué que tous les compositions dopées sont près de la FMP et l'étude morphologique des différents échantillons a montré que la céramique PZT-PMF-PZN ou  $x=0.07$  fritté à 1180 °C a favorisé la croissance des grains. L'étude des propriétés diélectriques de tous les échantillons a montré une forte permittivité diélectrique pour l'échantillon ou  $x=0.07$ , et un faible facteur de dissipation. L'étude des propriétés piézoélectrique de l'échantillon  $x=0.07$  a montré également une valeur maximale du facteur de couplage électromécanique planaire.

**Mots clés :** *Propriétés piézoélectrique / PZT / Structure pérovskite / Diffraction des rayons X / Frontière morphotrope de phase / Permittivité diélectrique / Facteur de dissipation.*

# Summary

This work has for objective, the syntheses and development, the survey of the dielectric and piezoelectric properties of a new material made by ceramics PZT type of structure perovskite in the system  $0.01\text{Pb}(\text{Mo}_{1/3}\text{Fe}_{2/3})\text{O}_3\text{-xPb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-(0.99-x)P}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  with  $x = 0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ . A substitution in site B was carried out in order to ameliorate its physical properties. The samples chosen for this survey have been prepared by a synthesis method in solid way. The samples have undergone a sintering: 1100, 1150, 1180 °C successively, in order to optimize the temperature. Different techniques of characterization have been used for this survey as, the diffraction of the X-rays, laser particle size analysis, the scan electronic microscopy (SEM) and the electric measures. The diagrams of diffraction of the X-rays indicated that all compositions near to the MPB and the morphological survey of the different samples showed that the ceramics PZT-PMF-PZN with  $x = 0.07$  sintered 1180 °C favored the growth of the grains. The survey of the dielectric properties of all samples showed a maximal value of constant dielectric for the samples with  $x = 0.07$ , and lower loss constant. The survey of the piezoelectric properties of the sample also showed a maximal value of the planar electromechanical coupling factor with  $x = 0.07$ .

**Key words :** *Piezoelectric properties /PZT Perovskite structure / X-rays diffraction by the powder / Morphotropic phase boundary / Dielectric constant / loss constant.*

## المخلص

يهدف هذا العمل إلى تحضير و دراسة الخصائص العازلة و البيزو كهربائية لمحلول صلب من السيراميك من الصنف PZT ذي البنية البيروفسكية و قد قمنا باستبدال في الموقع B فأصبحت الصيغة الكيميائية الجديدة:  $0.01\text{Pb}(\text{Mo}_{1/3}\text{Fe}_{2/3})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.99-x)\text{P}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  العينات المختارة تم تحضيرها بواسطة التفاعل الصلب ثم تم تعريضها إلى درجات حرارة مختلفة و هي (1100م، 1150م و 1180م). عدة تقنيات للفحص استعملت لهذه الدراسة مثل : انعراج الأشعة السينية، المجهر الالكتروني الماسح، تحليل حجم الجسيمات و القياسات الكهربائية . نتائج تحاليل الأشعة السينية بينت أن كل العينات التي جرى فيها الاستبدال قريبة من الحدود المورفوتروبية للطور. الدراسة المورفولوجية و الكهربائية و البيزو كهربائية لمختلف العينات بينت أن العينة التي توافق  $X=0.07$  و المقاسة في درجة الحرارة 1180 م كانت الإجابة فيها عالية.

**الكلمات المفتاحية :** الخصائص البيزوكهربائية - PZT - بنية البيروفسكيت - انعراج الأشعة السينية - الحدود المورفوتروبية للطور - ثابت العزل الكهربائي - معامل الضياع.

# SOMMAIRE

## Liste des figures

## Liste des tableaux

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction	1
Bibliographie	3

## Chapitre I

### Généralités

I.1. Historique	4
I.2. Définitions	4
I.2.1 isolant	4
I.2.2 céramique	4
I.2.3 Les matériaux paraélectriques	5
I.2.4 diélectrique	5
a. La permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ )	6
b-L'angle de perte	7
c- L'élasticité	7
d- La résistivité et la conductibilité électrique	7
e- La rigidité diélectrique	8
I.2.5 La piézoélectricité	8
I.2.5.1 Symétrie et piézoélectricité	9
I.2.5.2 Coefficients piézoélectriques	10
I.2.5.2.1 La constante piézoélectrique de charge $d_{mn}$	10
I.2.5.2.2 La constante piézoélectrique de tension $g_{mn}$	11
I.2.5.2.3 Coefficient de couplage électromécanique K	11
I.2.6 La pyroélectricité	12
I.2.7 La ferroélectricité	12
I.2.7.1 Mécanisme de la polarisation	13
I.2.7.2. Cycle d'hystérésis	14
I.2.7.3 Le point de Curie ferroélectrique $T_c$	15

I.2.7 .4 Transition de phase	15
I.2.8 Vieillissement	16
I.3. La structure pérovskite	17
I.3.1. Conditions de stabilité	18
I.3.1.1. Condition d'électronneutralité	18
I.3.1.2. Condition stœchiométrique	18
I.3.1.3. Condition géométrique	19
I.4. Les céramiques piézoélectriques de type PZT	19
I.4.1 Diagramme de phase des solutions solides de $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$	19
I.4.2 Domaines ferroélectriques dans les PZT	20
I.5 Classification des dopants	22
I.5.1 Dopants isovalents	23
I.5.2 Dopants accepteurs	23
I.5.3 Dopants donneurs	23
I.5.4 Dopants polyvalents	24
I.6 Applications des matériaux ferroélectriques	24
Bibliographie	26

## Chapitre II

### Techniques expérimentales

II.1 Introduction	29
II.2. Synthèse par la voie solide	30
II.3. Procédure expérimentale	30
II.3.1. Mode de préparation des échantillons	30
II.3.2. Mélangeage et broyage	31
II.3.3. Traitement thermique	31
II.3.4. Second broyage	32
II.3.5. Mise en forme	32
II.3.6. Frittage	32
II.4. Techniques de caractérisations et appareillages	36
II.4.1 La diffraction de rayon X	36
II.4. 2 Caractérisation texturale de la poudre et de la céramique	38
II.4. 2.1 Analyse granulométrique	38

II.4. 2.2 L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	38
II.5. Mesure de la densité	40
II.6. Mesure de la porosité	40
II.7. Caractérisations diélectriques et piézoélectriques	41
II.7.1. Mesures diélectriques	41
II.7.1.1 Mesure de la constante diélectrique	41
II.7.1.2 Mesure de la résistivité ( $\rho$ )	43
II.7.1.3. Mesure de la rigidité électrique (tension de claquage)	43
II.7.1.4. Mesure de l'angle de perte	44
II.8. Mesures piézoélectriques	45
II.8.1. La Polarisation	45
II.8.2. Mesure des facteurs piézoélectriques par la méthode résonance-antirésonance	46
II.8.2.1. Facteur de couplage planaire $k_p$	47
II.8.2.2. Coefficient piézoélectrique de charge $d_{31}$	47
II.8.2.3. Coefficient piézoélectrique de tension $g_{31}$	47
II.8.2.4. Module d'Young $E$	48
II.9. Conclusion	48
Bibliographie	49

## Chapitre III

### Caractérisation structurale de la solution solide

#### PZT-PMF-PZN

III.1. Introduction	51
III.2. Travaux antérieurs	51
III.3. Synthèse	52
III.4. Caractérisation structurale	52
III.5. Etude morphologique des céramiques PZT-PMF-PZN	55
III.5.1. La densité	55
Evolution de la densité en fonction de la température de frittage	55
Evolution de la densité en fonction de la composition	56
III.5.2. La porosité	57
III.5.3. Distribution granulométrique	59

III.5.4. Microscopie électronique à balayage	61
Taille des grains	61
III.6. Diffraction des rayons X	62
III.6.1. Phases cristallographiques	62
III.6.2. Evolution des paramètres de maille des PZT-PMF-PZN	67
III .7. Conclusion	69
Bibliographie	70

## **Chapitre IV**

### **Etude physique de la solution solide**

#### **PZT-PMF-PZN**

IV.1 Introduction	73
IV.2 Synthèse	74
IV.3. Caractérisation diélectrique et piézoélectrique	74
IV.3.1 Étude des caractéristiques diélectriques	74
IV.3.1.1 La permittivité diélectrique relative ( $\epsilon_r$ )	74
IV.3.1.2 L'angle des pertes diélectriques ( $\text{tg } \delta$ ) (facteur de dissipation)	79
IV.3.1.3 La résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité électrique ( $\gamma$ )	83
IV.3.1.4 La rigidité électrique	87
IV.3.2 Étude des caractéristiques piézoélectriques	87
IV.3.2.1 Le facteur de couplage électromécanique planaire $K_p$	87
IV.3.2.2 Le coefficient piézoélectrique de charge $d_{31}$	89
IV.3.2.3 Le coefficient piézoélectrique de tension $g_{31}$	91
IV.3.2.4 Le module de Young E	93
IV. 4. Conclusion	94
Bibliographies	96

## **CONCLUSION GÉNÉRALE**

Conclusion générale	98
---------------------	----

## Listes des figures

<b>Figure</b>	<b>page</b>
Figure I.1 : Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores.	5
Figure I.2: Schéma d'un condensateur : (a) doté d'un vide (b) assorti d'un matériau diélectrique	7
Figure I.3 : Représentation de l'effet direct (a) et l'effet inverse (b) de la piézoélectricité.	8
Figure I.4 : Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité	9
Figure I.5 :Organisation des 32 classes cristallines	10
Figure I.6 : Domaines ferroélectriques dans un matériau céramique.	13
Figure I.7 : Schéma représentant un cycle d'hystérésis $P = F(E)$ d'un corps ferroélectrique	15
Figure I.8 : Transition de phase de type displacif dans $BaTiO_3$ de structure pérovskite $A = Ba, B = Ti$ .	16
Figure I.9 : Une des représentations de la structure Pérovskite dans sa phase cubique	18
Figure. I.10 : Diagramme de phase du PZT	20
Figure I. 11 : Structure et direction de la polarisation en fonction de la température et du rapport $Zr/Ti$	21
Figure I.12 : Disposition des axes de polarisation spontanée dans les différents systèmes cristallins :-a) Quadratique (6 directions) -b) Rhomboédrique (8directions) -c) Orthorhombique (12 directions possibles)	22
Figure I.13: Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs	23
Figure II.1 : Schéma des cycles de calcination.	32
Figure II.2 : Représentation schématiques du processus de fabrication de la céramique	33
Figure II.3: Réactions physico-chimiques au sein du matériau	33
Figure II.4: Les différents stades du frittage . .	34

Figure II. 5: Evolution de l'activité de PbO en fonction de la température pour différents mélanges.	35
Figure II. 6 : Dispositif de frittage.	36
Figure II.7: Schéma représentant les éléments principaux d'un diffractomètre automatique	37
Figure II.8 : Schéma du MEB	39
Figure II.9 : Schéma du dispositif de mesure de la permittivité Diélectrique en fonction de la température.	42
Figure II.10: Schéma représentant le montage utilisé pour la mesure de la tension de claquage	44
Figure II.11: Schéma représentant le montage du processus de polarisation	45
Figure II.12 : Schéma représentant le principe de la méthode résonance – antirésonance.	46
Figure II. 13 : Schéma équivalent d'un matériau piézoélectrique.	47
Figure III.1: Diagramme DRX de PZT-PMF-PZN calcinée à 800 °C.	55
Figure III.2 : Evolution de la densité en fonction de la température de frittage la température de frittage.	56
Figure III.3: Evolution de la densité en fonction de la composition et de la température de frittage.	57
Figure III.4 : Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage.	58
Figure III.5 : Evolution de la porosité en fonction de la composition.	58
Figure III.6 : Distribution granulométrique des poudres CST calcinées à 1180°C.	60
Figure III.7 : les photographies des compositions dopée par (Zn , Nb) à la température de frittage 1180°C.	62
Figure III.8: Spectres de diffraction typiques des phases: tétragonale (T), rhomboédrique (R) et la phase tétragonale-rhomboédrique (T+R).	63
Figure III.9: Différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R).	63
Figure III.10 : Diagrammes de DRX pour les échantillons frittés à 1100, 1050 et 1100°C.	67
Figure III. 11 : Evolution des paramètres de maille et de rapport de distorsion de l'échantillon N° 5 (X=0.07) en fonction de la température de frittage	68

Figure III. 12 : Evolution des paramètres de maille et de rapport de distorsion de l'échantillon N° 5 (X=0.07) en fonction de la composition.	69
Figure IV.1: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage	75
Figure IV.2 : l'évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température pour l'ensemble d'échantillons dopés de 0 % à 7 %.	78
Figure IV.3: Variation de la constante diélectrique en fonction de la composition en PZN à différentes températures de frittage.	79
Figure IV. 4 : Evolution de $tg \delta$ en fonction de la température de frittage	80
Figure IV. 5 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons frittés à 1100 °C, 1150 °C, et 1180 °C	82
Figure IV. 6 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la composition en PZN	83
Figure IV.7 : Evolution de la résistivité et la conductibilité en fonction de la température pour tous les échantillons à la température de frittage 1180 °C.	86
Figure IV.8 : Évolution du facteur $K_p$ en fonction de la température de frittage	88
Figure IV.9 : Évolution du facteur $K_p$ en fonction de la composition	89
température de frittage	90
Figure IV.11 : Évolution du coefficient piézoélectrique de charge en fonction de la température de frittage	91
Figure IV.12 : Évolution de $g_{31}$ en fonction de la température de frittage.	92
Figure IV.13 : Évolution de $g_{31}$ en fonction de la composition.	92
Figure IV.1 : Évolution de E en fonction de la température de frittage.	93
Figure IV.15 : Évolution de E en fonction de la composition.	94

## Liste des tableaux

<b>Tableau</b>	<b>page</b>
Tableau I.1: Représentation schématique pour les différents mécanismes de polarisation.14	14
Tableau I.2: propriétés diélectriques et piézoélectriques de trois types de PZ T (P, HP, SP)	24
Tableau II.1 : Caractéristiques des produits de départs	31
Tableau III.1: Région de coexistence des phases Tétragonale-Rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant.	64
Tableau IV.1: Résultats de mesure des propriétés diélectriques piézoélectriques et mécaniques pour PZT-PMF-PZN dopé avec 7 % de PZN et fritté à 1180 °C.	95

## **Introduction générale**

Depuis un demi-siècle, une activité de recherche importante a été dédiée aux matériaux à structure de type perovskite  $ABO_3$  présentant des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, en vue d'applications dans les dispositifs électromécaniques ou ultrasonores. Dans ce domaine, la majorité des travaux concerne des pérovskites à base de plomb. A titre d'exemple, parmi les composés ferroélectriques, les solutions solides  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  (PZT) constituent les matériaux de référence en ce qui concerne les propriétés piézoélectriques.

Les familles de titanate zirconate de plomb ont fait l'objet de très nombreuses études, thèses et publications en raison de leurs intéressantes propriétés piézoélectriques[1], optiques non linéaires, électro optiques et holographiques. Ces diverses propriétés sont à l'origine de multiples applications performantes de ces matériaux à l'état massif, sous forme de couches minces ou sous forme des fibres monocristallines dans des domaines aussi variés que l'électronique (condensateurs) [2].

Ces oxydes sont de loin les plus étudiés. Deux raisons peuvent expliquer cet état de fait : la première réside dans la simplicité de cette structure et la seconde dans la grande flexibilité des substitutions ioniques envisageables. Il est ainsi possible de modifier aisément les propriétés physiques de ces composés, par des substitutions appropriées : une substitution sur le site A ( $AA'BO_3$ ) ; une substitution sur le site B ( $ABB'O_3$ ) ou bien une substitution couplée sur les deux sites  $AA'BB'O_3$  [3-4]. En fin, le contrôle de la granulométrie des matériaux synthétisés, car les propriétés des céramiques sont granulo-dépendantes [5-6].

Les propriétés du titanate zirconate de plomb sont très sensibles au dopage sur le site A ou site B, de leur structure pérovskite  $ABO_3$ . Le rôle des dopants est généralement l'amélioration des propriétés de ces matériaux en vue de leurs adaptations à des applications bien spécifiques [7,8].

Dans le but de modifier ces propriétés physiques du titanate zirconate de plomb, nous avons dopé le site B par le Zn, Mo, Fe et le Nb et nous avons réalisé une étude des propriétés de ces matériaux.

L'objectif de cette étude est de synthétiser la nouvelle céramique piézoélectrique  $0.01\text{Pb}(\text{Mo}_{1/3}\text{Fe}_{2/3})\text{O}_3\text{-xPb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-(0.99-x)P}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  abrégé PZT-PMF-PZN en déterminant la zone de coexistence des deux phases ferroélectriques par deux méthodes : l'analyse par diffraction des rayons X (méthode d'addition géométrique) et la mesure des propriétés diélectriques et piézoélectriques.

Le corps de ce manuscrit se découpe en quatre chapitres principaux :

Dans le premier chapitre, nous commençons par rappeler quelques généralités sur les propriétés des matériaux ferroélectriques, leurs structure pérovskite et leurs applications industrielles, particulièrement les céramiques piézoélectriques de type PZT.

Le deuxième chapitre est un exposé des étapes de préparation des échantillons en céramiques PZT-PMF-PZN par voie solide, ainsi une présentation des méthodes de caractérisations morphologiques : microscope à balayage (MEB), analyse granulométrique laser, analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX) et les différentes techniques expérimentales pour les caractérisations physiques.

Dans le troisième chapitre, nous interprétons les résultats de la caractérisation structurale de PZT-PMF-PZN en fonction de la concentration de dopant et de la température à l'aide de plusieurs techniques expérimentales (DRX et MEB).

Le quatrième chapitre concerne l'étude des propriétés physiques : diélectriques et piézoélectriques des PZT-PMF-PZN. Ce chapitre traite également les différents facteurs électriques en fonction de la composition, le pourcentage de dopants, la température de frittage.

Enfin, la conclusion résume tout d'abord l'essentiel de notre travail, puis présente les résultats optimaux des échantillons de PZT-PMF-PZN.

## **Bibliographie**

- [1] D. Bersani, P. P. Lottici, A. Montenero et S. Pigoni, *Mat. Sci.*, 31 (1996) 3153-3157.
- [2] A. Elmsbahi, *Elaboration par voie sol-gel et Etude Physico-chimique et diélectrique de PbTiO<sub>3</sub> Dopé au calcium et au lanthane*. Thèse doct, Université Fés (2006).
- [3] X. P. Jiang, J. W. Fang, H. R. Zeng, B. J. Chu, G. R. Li, D. R. Chen, Q. R. Yin, Elsevier, *Materials Letters* 44(2000)219-222.
- [4] A. Boutarfaia, S. E. Bouaoud, *Ceram. Int.* 22, p281-286, (1996).
- [5] C. Palmonari, G. Timellini, *Special ceramics, Ceramica (Florence)*, 39(1) (1986) 2-14.
- [6] J.M. Haussonne, *Céramiques pour composants électroniques, Techniques de l'ingénieur* (1996) E1820.
- [7] C. Huber, *Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences*, thèse, Université Bordeaux I, (2003).
- [8] R. Bouregba, G. Poullain, B. Vilquin, H. Murray, *Orientation control of textured PZT thin films sputtered on silicon substrate with TiO<sub>x</sub> seeding*, *Materials research bulletin*, 35(9)(2000) 1381-1390.

# Chapitre I

## Généralités

### I.1. Historique

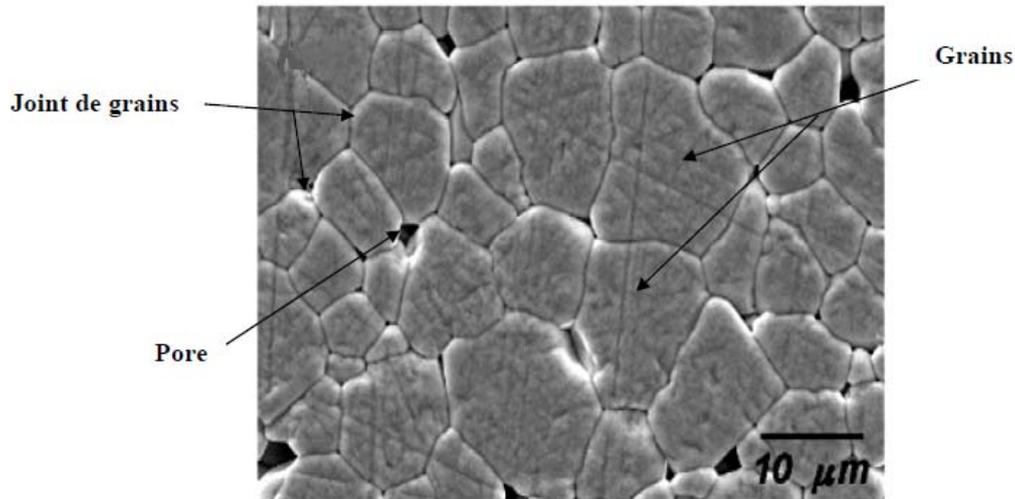
La piézoélectricité, la pyroélectricité et la ferroélectricité sont connues depuis de nombreuses années. Le phénomène électrique qui résulte de l'action d'une contrainte mécanique sur certains cristaux fut observé qualitativement pour la première fois en 1817 par l'Abbé René Just HAUY. L'étude théorique et expérimentale de ce phénomène fut entreprise par les frères Pierre et Jacques CURIE [1] en 1880, à qui l'on attribue la découverte de l'effet piézoélectrique direct. L'effet piézoélectrique inverse fut énoncé théoriquement par LIPMAN en 1881 et vérifié expérimentalement la même année par les frères CURIE. Cet effet inverse se manifeste par une déformation mécanique provoquée par l'application d'un champ électrique. Les premières applications industrielles apparaissent pendant la première guerre mondiale avec le générateur d'ondes ultrasonores pour la mesure et la détection sous-marine mis au point par Paul LANGEVIN. A partir de 1943 les progrès technologiques permettent l'élaboration des premiers matériaux piézoélectriques sous forme de céramiques de titanate de baryum. Quelques années plus tard, des céramiques formées de solutions solides de zirconotitanate de plomb (PZT) de formule de base  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  furent mises au point. Aujourd'hui les céramiques de types PZT sont utilisées dans de nombreuses applications telles que les générateurs d'impulsions, les capteurs et les actionneurs.

### I.2. Définitions

**I.2.1. Isolant:** une substance qui a une conductivité électrique suffisamment faible pour être utilisée afin de séparer des pièces conductrices portées à des potentiels différents. On peut considérer comme synonymes les mots isolant et diélectrique.

**I.2.2. Céramique :** Le terme céramique évoque souvent des objets rustiques comme des poteries, des briques et des tuiles mais le terme de céramique signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. Une céramique est un matériau solide de synthèse

qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. Les céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage). La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joints de grains) comme illustré en figure.I.1.



**Figure I.1 : Microstructure typique d'une surface céramique [2].**

### **I.2.3. Les matériaux paraélectriques**

Parmi les diélectriques, certains matériaux sont dits polarisables: sous l'action d'un champ électrique, leurs charges positives se déplacent selon la direction du champ et leurs charges négatives selon la direction opposée, créant des dipôles électriques +/- orientés parallèlement au champ. Une fois le champ électrique annulé, les charges reprennent leur position d'équilibre et la polarisation disparaît. Ce sont des matériaux paraélectriques.

D'autres propriétés peuvent être observées pour des matériaux polarisables ayant une symétrie particulière. En effet l'agencement des charges, qui est régie par la symétrie du matériau, influe sur les possibilités de mouvement de ces charges. Ainsi les caractères piézoélectrique, pyroélectrique et ferroélectrique ne sont observés que pour certaines symétries de cristaux [2].

**I.2.4. Diélectrique:** Contrairement aux métaux, les matériaux diélectriques possèdent des charges électriques localisées qui ne peuvent se déplacer que très faiblement par rapport à leur

position d'équilibre (d'où leur propriété d'isolant électrique). On distingue deux types de diélectriques.

### *Les diélectriques idéaux*

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

### *Les diélectriques réels*

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

### *Autrement:*

Un matériau est dit diélectrique lorsqu'il se polarise quand il est placé dans un champ électrique, c'est-à-dire, qu'il se comporte comme une collection de dipôles élémentaires qui s'orientent suivant le sens du champ électrique [3].

Les qualités électriques des céramiques sont liées aux propriétés suivantes ou à leurs combinaisons [4,5]:

- permittivité diélectrique.
- facteur de pertes.
- rigidité diélectrique.
- résistivité.

### *a. La permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ )*

La constante diélectrique  $\epsilon_r$  représente la potentialité du matériau à opposer des charges fixes à celles d'un champ électrique (figure I.2). En opposant ces charges, le matériau offre une plus grande permittivité au champ appliqué [6].

La capacité de ce condensateur est exprimée par la relation :

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

Dans cette expression,  $S$  : représente la surface des armatures et  $d$  : la distance entre celles-ci. Cette capacité est comparée à celle d'un condensateur où le diélectrique est le vide, de constante  $\epsilon_0$  ( $8,8534 \cdot 10^{-12}$  F/m) et donc de capacité :

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

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

$$C / C_0 = \epsilon_r$$

La constante diélectrique  $\epsilon_r$  symbolise la propriété du matériau à s'opposer au passage d'un courant électrique. Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique et plus sa constante diélectrique est élevée. Mais comme nous l'avons dit précédemment, tous les diélectriques ne sont pas parfaits et il reste des charges libres sur les armateurs des condensateurs. Alors, il convient d'exprimer la constante diélectrique relative sous la forme complexe suivante :  $\epsilon_r^* = \epsilon_r' + i \cdot \epsilon_r''$ .  $\epsilon_r'$  : représente la partie réelle de la permittivité relative alors que  $\epsilon_r''$  : est liée aux pertes du système.

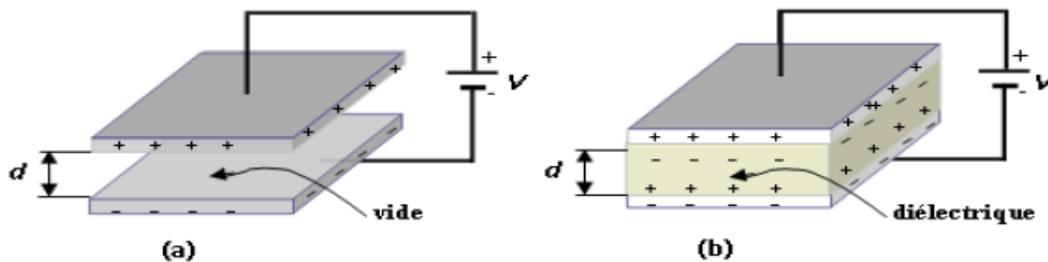


Figure I.2: Schéma d'un condensateur :  
(a) doté d'un vide (b) assorti d'un matériau diélectrique [6].

### *b-L'angle de perte*

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

### *c- L'élasticité*

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

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

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

### *d- La résistivité et la conductibilité électrique*

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

La conductibilité ou la conductivité électrique n'est que l'inverse de la résistivité [7].

### e- La rigidité diélectrique

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

La rigidité électrique permet de déterminer l'épaisseur minimale d'isolant à utiliser sous une tension donnée pour éviter le claquage (passage brusque du courant à travers l'isolant), quand la température augmente la tension de claquage diminue. La rigidité diélectrique dépend de nombreux facteurs tels que la porosité, la taille et l'homogénéité des grains.

### I.2.5. La piézoélectricité

On appelle piézoélectricité la propriété que possède certains matériaux (cristaux, céramiques ou polymères) à pouvoir transformer une énergie mécanique en une énergie électrique, c'est l'effet piézoélectrique direct. Une polarisation électrique est alors induite par une déformation mécanique (contrainte mécanique). Cette polarisation est proportionnelle à la déformation et change de signe avec elle. Il existe un effet réciproque encore appelé effet piézoélectrique inverse. Dans ce cas, l'application d'un champ électrique externe provoquera une déformation mécanique du matériau [9,10].

Ce sont les frères Curie qui ont observé et expliqué l'effet direct en 1880. Lippmann [11] a ensuite déterminé théoriquement l'effet inverse qui a finalement été confirmé expérimentalement par les frères Curie [12]. Les effets piézoélectriques direct et inverse sont schématisés dans la figure I.3.

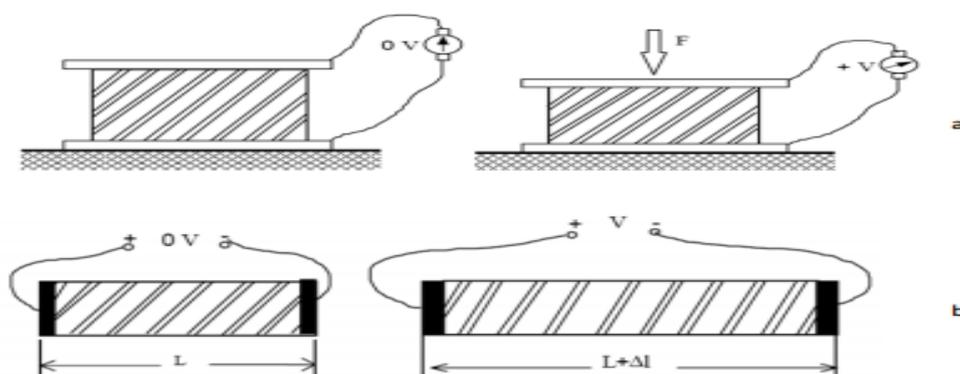


Figure I.3 : Représentation de l'effet direct (a) et l'effet inverse (b) de la piézoélectricité [9].

### I.2.5.1. Symétrie et piézoélectricité

Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale pour l'existence ou non de la piézoélectricité. Tous corps présentant un centre de symétrie ne peut pas être piézoélectrique alors que les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent l'être (figure I.4).

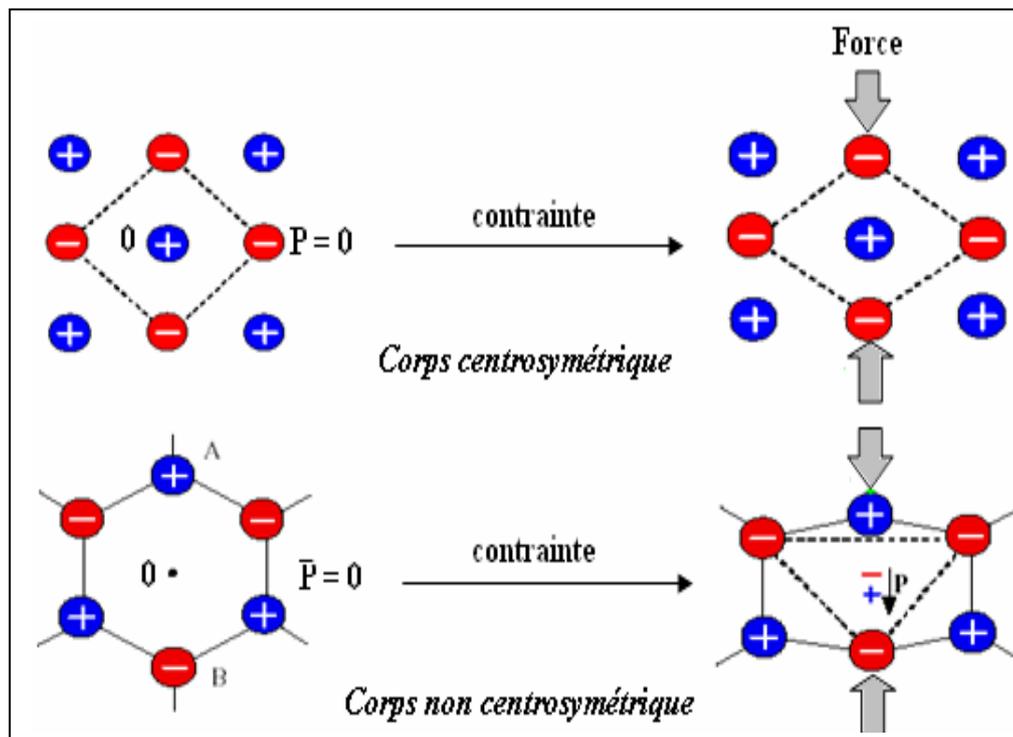


Figure I.4 : Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité

Sur les 32 classes cristallines, 21 sont dépourvues de centre de symétrie. Parmi celles-ci 20 sont piézoélectriques (figure I.5) [13].

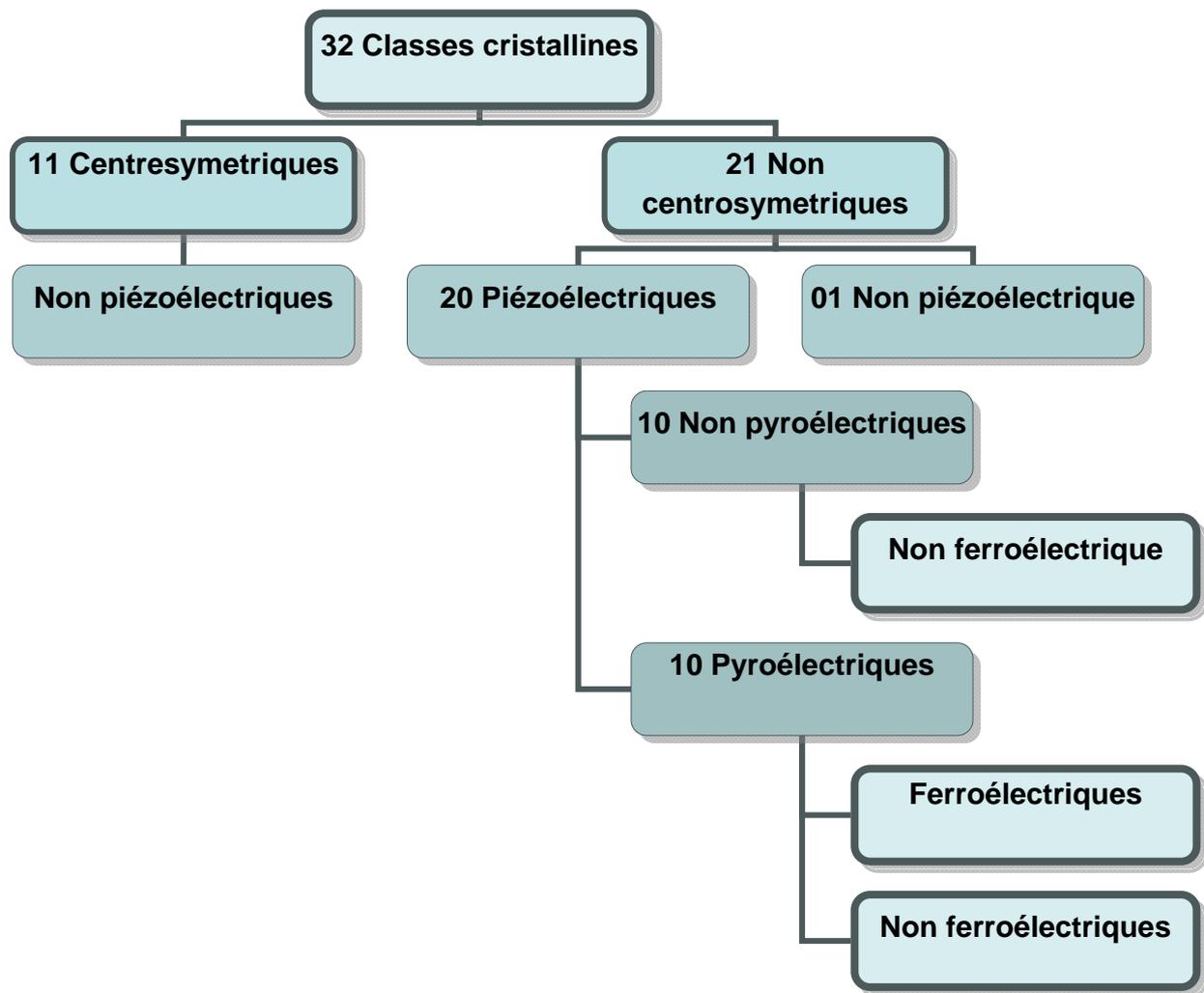


Figure I.5 : Organisation des 32 classes cristallines [13].

### I.2.5.2. Coefficients piézoélectriques

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

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

#### I.2.5.2.1. La constante piézoélectrique de charge $d_{mn}$

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

a- *Effet direct (à champ constant)*

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

b- *Effet inverse (à effort constant)*

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

#### I.2.5.2.2. La constante piézoélectrique de tension $g_{mn}$

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

a- *Effet direct (à induction constante)*

$$g_{mn} = \frac{\text{champ électrique suivant l'axe } m}{\text{contrainte suivant l'axe } n} \quad (\text{V.m/N})$$

b- *Effet inverse (à effort constant)*

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

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 [14].

#### I.2.5.2.3. Coefficient de couplage électromécanique $K$

Les céramiques piézoélectriques sont également caractérisées par un coefficient de couplage électromécanique  $K$ . Il caractérise la qualité de la conversion électromécanique dans le matériau piézoélectrique [15] et donc l'aptitude de l'oscillateur à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique.

$$k^2 = \frac{\text{énergie transformée}}{\text{énergie fournie}}$$

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

### I.2.6. La pyroélectricité

La pyroélectricité est par définition la relaxation de charges électriques due à la variation thermique au sein du matériau. Les matériaux pyroélectriques constituent une sous classe des matériaux piézoélectriques. Cette classe est polaire c'est à dire que ces matériaux manifestent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ électrique externe appliqué. Cette polarisation varie avec la température.

### I.2.7. La ferroélectricité

Nous rappelons qu'un matériau ferroélectrique possède une polarisation spontanée même en absence d'un champ électrique extérieur en dessous de la température de Curie. Cette polarisation spontanée est susceptible d'être réorientée ou même renversée sous l'action du champ électrique extérieur [16].

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 souvent extrêmement fragiles [17]. Les céramiques polycristallines ferroélectriques sont formées de grains et par conséquent de joints de grains. Le grain est composé par des domaines pouvant avoir des dipôles orientés dans la même direction. Chaque domaine présente donc sa propre polarisation spontanée et deux domaines adjacents possédant des directions de polarisation différentes définies par la symétrie cristalline sont séparés par une frontière appelée mur de domaine. Sous sollicitation électrique ou mécanique, les murs de domaines se déplacent et leur mouvement est responsable de certaines pertes d'énergies dans la céramique [18].

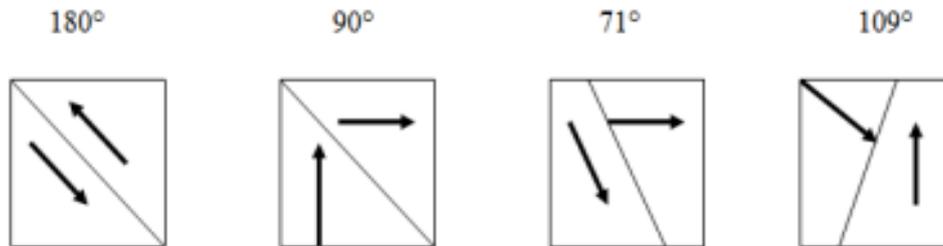
Les domaines ferroélectriques se forment généralement pour minimiser l'énergie élastique, associée aux contraintes mécaniques subies par le matériau lors de la transition de phase, et forment entre eux des angles qui diffèrent selon la structure de la phase en présence [19]:

-  $90^\circ$  et  $180^\circ$  dans la phase quadratique.

-  $71^\circ$  et  $109^\circ$  et  $180^\circ$  dans la phase rhomboédrique.

Les domaines à  $90^\circ$  minimisent l'énergie élastique alors que les domaines à  $180^\circ$  minimisent l'énergie électrique.

Dans les matériaux de structure pérovskite, les domaines à 180° basculent complètement, car le réseau ne subit pas de déformation structurale. En revanche, les domaines à 71°, 109°, 90° induisent des déformations importantes du réseau cristallin qui se traduisent par une réorientation partielle de ces domaines (Figure I.6).



**Figure I.6 : Domaines ferroélectriques dans un matériau céramique [2].**

### I.2.7.1. Mécanisme de la polarisation

Un corps isolant possède des dipôles électriques dont le moment à pour expression :

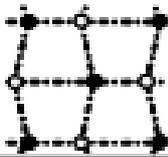
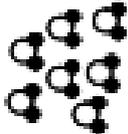
$$\vec{\mu} = Q \cdot \vec{d}$$

Q: charge ponctuelle

d : distance séparant les 2 charges

L'application d'un champ électrique tend à aligner ces dipôles dans la direction du champ. Le vecteur de polarisation P correspond en intensité, dans le cas d'un diélectrique polarisé, à la densité de charges liées à la surface des armatures. La polarisation est le résultat de plusieurs contributions (tableau I.1) [20]

Tableau I.1 : Représentation schématique pour les différents mécanismes de polarisation [20].

Durée d'établissement	Type de Polarisation	En l'absence de champ $E=0$	Sous champ électrique $E \rightarrow$	Description
$10^{-14}$ à $10^{-16}$ s	Electronique	Nuage électronique Noyau		Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes
$10^{-18}$ à $10^{-13}$ s	Ionique ou Atomique	Cation Anion		Déplacement relatif d'ions de charges opposées les uns par rapport aux autres créant des dipôles
$10^{-9}$ à $10^{-7}$ s	Dipolaire	Molécule polaire		Déplacement de dipôles permanents (molécules par exemple) qui s'orientent pour être parallèle au champ (rare dans le cas de matériaux cristallins)
$10^{-2}$ à $10^{+3}$ s	Charge d'espace ou Interfaciale	Grain		Déplacement de porteurs libres qui se concentrent aux défauts, lacunes, impuretés, joints de grains, surfaces, etc... créant une polarisation aux interfaces

### I.2.7.2. Cycle d'hystérésis

Lorsqu'on soumet un matériau ferroélectrique à un champ électrique alternatif, à partir d'un état initial pour lequel la résultante des dipôles des divers domaines est nulle, la courbe d'excitation  $P = f(E)$  atteint une valeur maximale  $P_s$  (Figure I.7), cette valeur correspond à la polarisation de saturation.

Lorsqu'on inverse la direction du champ extérieur et qu'on diminue son intensité jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur nulle, une polarisation rémanente  $P_r$  subsiste dans le matériau. Ceci permet de définir un champ coercitif noté ( $E_c$ ), champ électrique nécessaire pour réorienter les dipôles du matériau ferroélectrique.

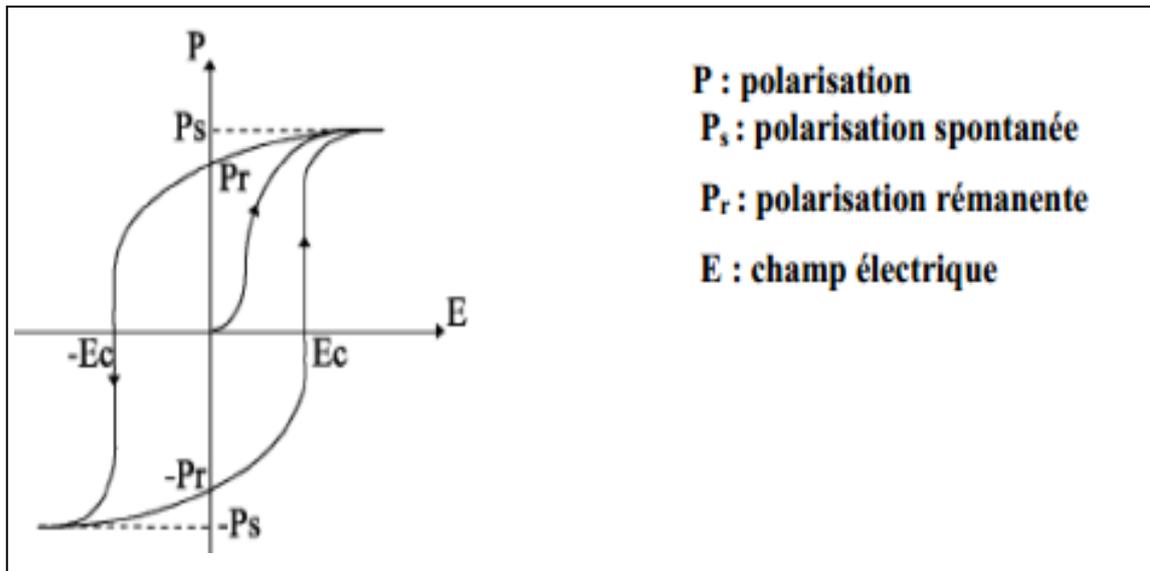


Figure I.7 : Schéma représentant un cycle d'hystérésis  $P = F(E)$

d'un corps ferroélectrique

### I.2.7.3. Le point de Curie ferroélectrique $T_c$

Le point de Curie  $T_c$  est la température à laquelle un matériau ferroélectrique subit une transition de phase structurale vers un état où la polarisation spontanée disparaît. Au point de Curie, la permittivité diélectrique relative  $\epsilon_r$  atteint une valeur maximale. Au delà de  $T_c$ , le matériau ferroélectrique devient paraélectrique et  $\epsilon_r$  suit la loi de Curie:

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_0}$$

Avec

C: constante de Curie

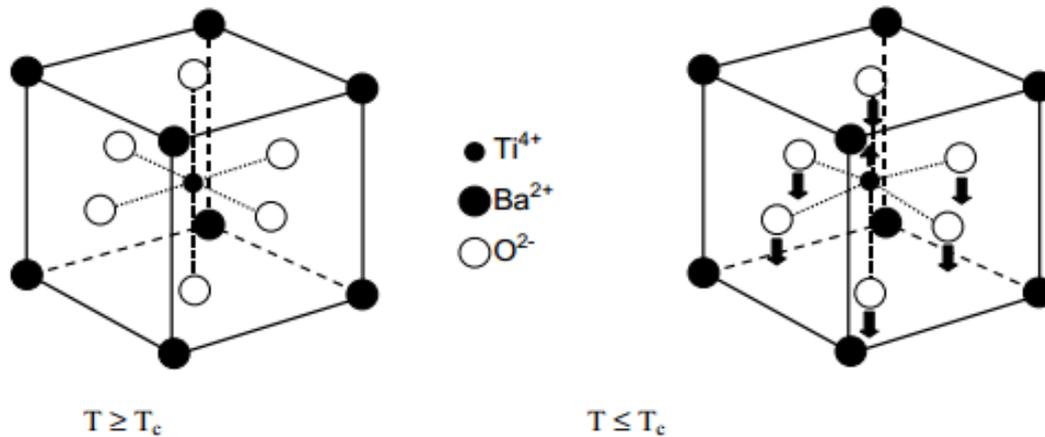
T: température absolue (K)

$T_0$ : température de Curie-Weiss (K).

### I.2.7.4. Transition de phase

Dans la plupart des cas, les matériaux ferroélectriques ont une température de transition appelée le point (ou température) de curie  $T_c$ , au-delà de laquelle le matériau n'est plus ferroélectrique. En diminuant la température, les matériaux ferroélectriques subissent une transition de phase qui se traduit par le passage d'une phase non-ferroélectrique à une phase

ferroélectrique, cette transition de phase qui s'est produite peut être de type ordre- désordre et/ou de type displacif (figure I.8).



**Figure I.8 : Transition de phase de type displacif dans BaTiO<sub>3</sub> de structure pérovskite.**

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

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

Les transitions de phase ferroélectrique – paraélectrique peuvent être mises en évidence par de nombreuses techniques [21] : mesures pyroélectriques (maximum du courant pyroélectrique en fonction de la température), mesures diélectriques (maximum de  $\epsilon_r$  en fonction de la température, cycle d'hystérésis polarisation-champ électrique et disparition de  $P_s$  au point de Curie), la diffraction des rayons X (discontinuité thermique des paramètres et changement du groupe ponctuel), l'analyse thermique différentielle, les mesures piézoélectriques et la microscopie (disparition des domaines ferroélectriques).

### I.2.8. Vieillissement

Les propriétés des matériaux ferroélectriques soumis à des sollicitations mécaniques, électriques ou thermiques répétées peuvent être modifiées et décroître sensiblement avec le temps. Ce phénomène appelé vieillissement est relié à la variation progressive de la configuration des murs de domaines avec le temps. Ces derniers se réarrangent dans une configuration plus stable qui minimise 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 qui diminue sensiblement la polarisation rémanente. On exprime généralement la variation des propriétés piézoélectriques au cours du temps de la manière suivante :

$$X(t) = X(t_0) + A \ln(t/t_0)$$

Où  $t$  est le point de départ de la mesure,  $A$  correspond à la vitesse de vieillissement et  $X$  représente la grandeur piézoélectrique considérée.

### I.3. La structure pérovskite

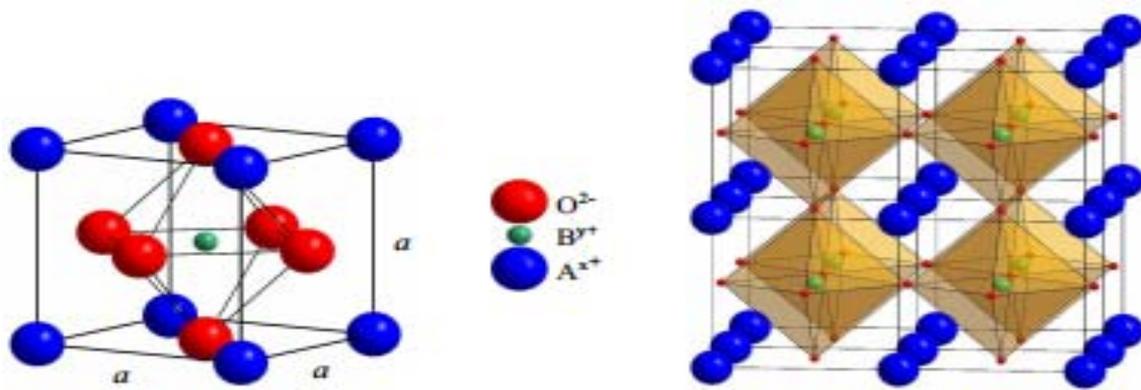
Les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d'un minéral naturel: le titanate de calcium ( $\text{CaTiO}_3$ ) identifié par le minéralogiste russe L. A. Perovski. La phase pérovskite est l'une des phases ternaires les plus répandues et les plus étudiées dans le domaine de la ferroélectricité. Par extension, on désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique  $\text{ABO}_3$ . La maille prototype contient une seule molécule  $\text{ABO}_3$  avec:

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

La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple où:

- les atomes A occupent les sommets des cubes,
- les atomes B occupent les centres des cubes,
- les atomes d'oxygène O occupent les centres de faces,

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube (figure I.9)



**Figure I.9 : Une des représentations de la structure Péroovskite dans sa phase cubique [23].**

### I.3.1. Conditions de stabilité

Pour qu'un composé de formule générale  $(A_1A_2A_3 \dots A_n)(B_1B_2B_3 \dots B_m)O_3$ , dont la plus simple est  $ABO_3$ , possède une structure de type pérovskite, il doit satisfaire trois type de conditions.

#### I.3.1.1. Condition d'électroneutralité

$$\sum_i^n X_{A_i} Z_{A_i} + X_{B_j} Z_{B_j} = 6$$

Où :

$X_{A_i}$  : fraction de moles du cation  $A_i$ .

$X_{B_j}$  : fraction de moles du cation  $B_j$ .

$Z_{A_i}$  : nombre de valence du cation  $A_i$ .

$Z_{B_j}$  : nombre de valence du cation  $B_j$ .

#### I.3.1.2. Condition stœchiométrique

$$\sum_{i=1}^n X_{A_i} = 1, \quad 0 \leq X_{A_i} \leq 1$$

$$\sum_{j=1}^m X_{B_j} = 1, \quad 0 \leq X_{B_j} \leq 1$$

#### I.3.1.3. Condition géométrique [22]

*GOLDSCHMIT* définit un facteur de tolérance  $t$ :

$$t = \frac{\bar{R}_A + R_0}{\sqrt{2}(\bar{R}_B + R_0)}$$

Où :

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

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

D'après POIX, ( $t$ ) varie entre 0,8 et 1,05 pour la structure perovskite.

- Si  $t = 1$ , tous les ions sont en contact, l'empilement est parfait.
- Si  $t < 1$ , l'ion A dispose d'un espace plus grand pour se mouvoir.
- Si  $t > 1$ , l'ion B peut se déplacer dans la maille.

## I.4. Les céramiques piézoélectriques de type PZT

Les premiers matériaux piézoélectriques à base de zircono – titanates de plomb notés PZT ont été élaborés dès 1954. Ils se sont répandus très rapidement car leurs propriétés supplantent de loin celles de toutes les autres familles de composés.

Les PZT sont préparés à partir d'un mélange binaire de  $\text{PbTiO}_3$  (ferroélectrique) et de  $\text{PbZrO}_3$  (antiferroélectrique) [30-33]. Il faut savoir que ce mélange est miscible en toutes proportions. Le produit de ce mélange  $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  a des caractéristiques piézoélectriques et diélectriques nettement supérieures à celles des composés initiaux [34]. Les propriétés de ces PZT sont optimales au voisinage de  $\text{PbZrO}_3$  52 % /  $\text{PbTiO}_3$  48 %, rapport qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques [23].

### I.4.1. Diagramme de phase des solutions solides de $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}, \text{Ti}_x)\text{O}_3$

Au-dessus de la température de Curie, c'est dans la phase cubique que le PZT cristallise. En dessous de cette température  $T_c$ , différentes structures deviennent possibles en fonction du rapport de Zr et de Ti. Nous pouvons classer ces structures en fonction du taux de zirconium noté "x" dans la formule générique :  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}, \text{Ti}_x)\text{O}_3$ .

Pour  $x < 0,45$ , nous sommes dans le domaine riche en zirconium et la phase de cristallisation présente une structure rhomboédrique. Le PZT possède un moment dipolaire permanent.

Pour  $x > 0,55$ , nous sommes dans le domaine riche en titane et cette fois la phase de cristallisation présente une structure quadratique.

Pour une valeur de  $x$  entre 0,45 et 0,55, nous avons un mélange des deux structures et c'est pour cette raison que cette phase se nomme morphotropique. C'est dans cet intervalle que les propriétés piézoélectriques du PZT sont les meilleures.

La Figure I-10 donne le diagramme de phase du PZT en fonction du pourcentage de titanate de plomb en solution solide dans du zirconate de plomb, les deux étant miscibles en toute proportion. Nous pouvons noter qu'une petite zone correspondant à une céramique pauvre en titane est anti-ferroélectrique (noté AF sur la figure I.10) la partie grisée est la zone morphotropique.

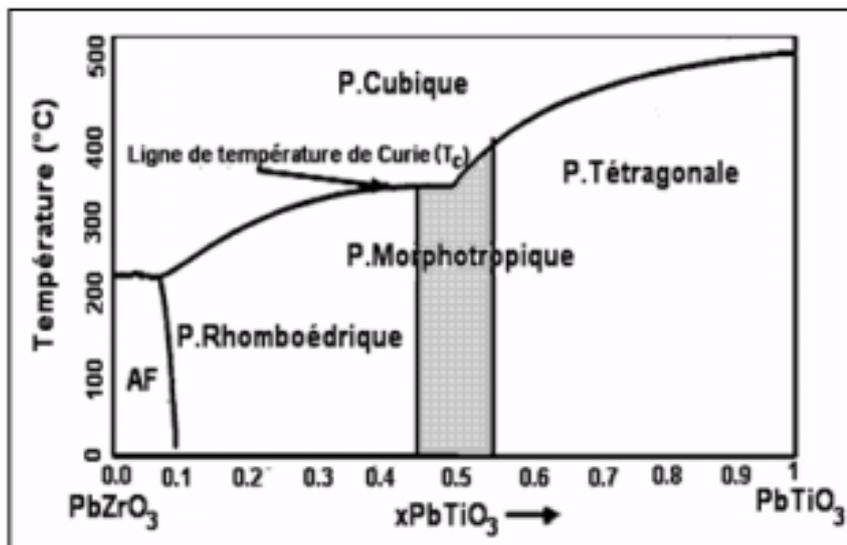
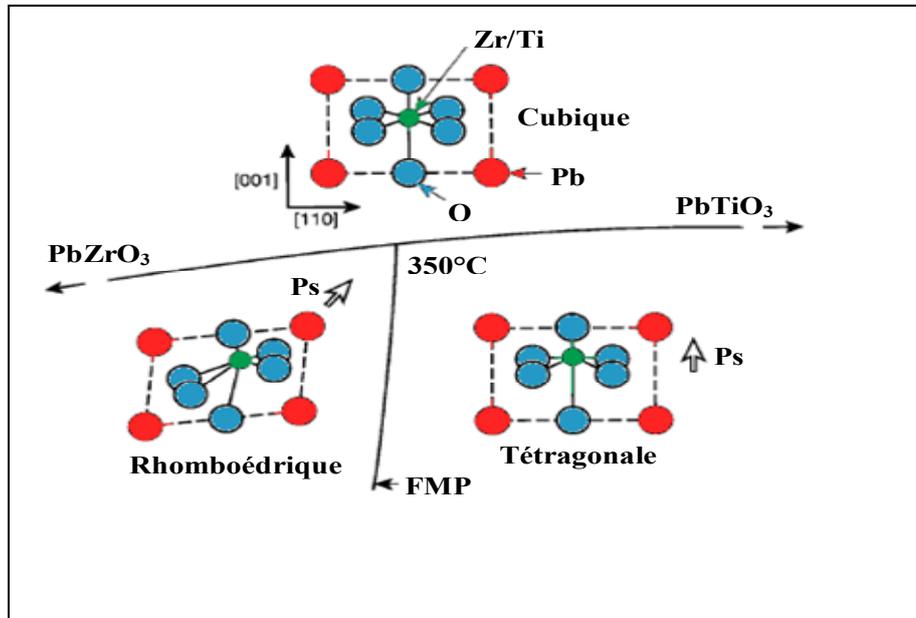


Figure I.10 : Diagramme de phase du PZT

#### I.4.2. Domaines ferroélectriques dans les PZT

Dans les PZT, les distorsions de la maille cubique en dessous de la température de Curie donnent principalement naissance à deux phases ferroélectriques dont le domaine d'existence dépend du rapport Zr/Ti.

En fait, ces distorsions provoquent le déplacement des positions d'équilibre des ions de réseau, ce qui conduit à une séparation des centres des charges positives et négatives et donc la formation d'un dipôle permanent. Suivant les différentes phases de la maille, la direction de la polarisation n'est pas la même comme l'indique la figure I.11 [24].



**Figure I. 11 : Structure et direction de la polarisation en fonction de la température et du rapport Zr/Ti [24].**

Dans la phase tétragonale, la polarisation spontanée  $P_s$  se développe suivant un axe parallèle à  $(c)$  et joignant les milieux des faces opposées de la maille cubique. Comme les six directions  $(100)$  suivant les trois axes de la maille cubique sont équivalentes,  $P_s$  peut se développer de manière équiprobable le long de ces six directions quand la température est inférieure à  $T_c$ .

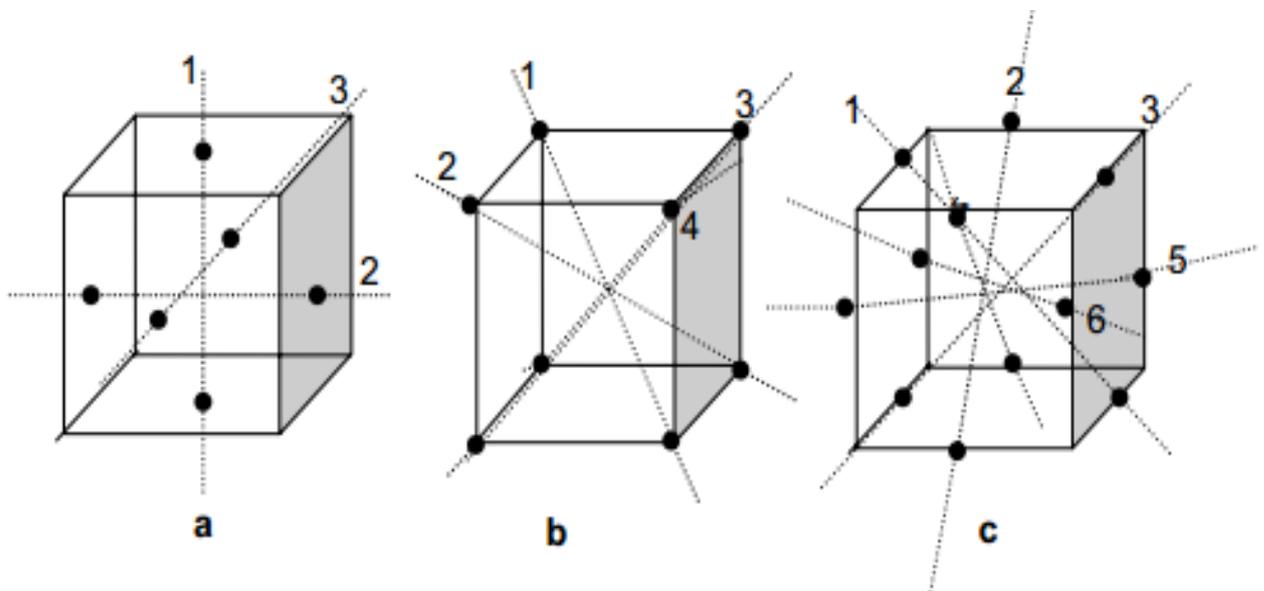
Dans la phase rhomboédrique,  $P_s$  se développe suivant les diagonales joignant deux sommets opposés (directions  $(111)$ ) de la maille cubique. Il existe donc huit directions possibles de la polarisation spontanée.

En conséquence, les domaines ferroélectriques qui se forment pour minimiser l'énergie élastique, associée aux contraintes mécaniques et subies par le matériau à la transition de phase, forment entre eux des angles de :

- $90^\circ$  et  $180^\circ$  dans la phase tétragonale.
- $71^\circ$ ,  $109^\circ$  et  $180^\circ$  dans la phase rhomboédrique.

La polarisation rémanente maximale ( $P_r$ ), qui peut être obtenue après polarisation du matériau, dépend du nombre de directions possibles de  $P_s$ .

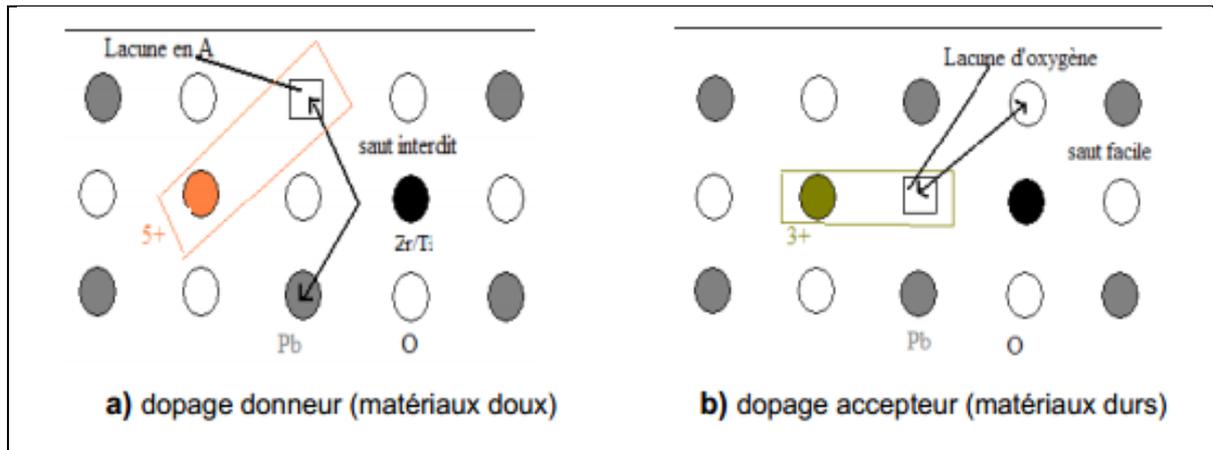
Les compositions incluses dans la *FMP* présentent une polarisation rémanente importante, car il existe 14 directions possibles (6 directions possible pour la phase quadratique et 8 pour la phase rhomboédrique) de  $P_s$  en raison du mélange de phase rhomboédrique/tétraгонаle (figure I.12). En effet, les coefficients piézo-électriques, les coefficients de couplage, la permittivité diélectrique et la polarisation rémanente des céramiques *PZT* passent par un maximum dans la région de *FMP* mais pas nécessairement pour le même rapport  $Zr^{4+}/Ti^{4+}$  [25, 26].



**Figure I.12 : Disposition des axes de polarisation spontanée dans les différents systèmes cristallins a) Quadratique (6 directions) b) Rhomboédrique (8 directions) c) Orthorhombique (12 directions possibles) [25].**

### I.5. Classification des dopants

Les matériaux ferroélectriques sont rarement utilisés pour des applications techniques ou très spécifiques dans leur formulation simple : Afin d'optimiser leur intégration dans les dispositifs, ils sont généralement modifiés par l'ajout d'un ou plusieurs cation étrangers qui vont se substituer aux sites A ou B de la structure pérovskite  $ABO_3$  et parfois par des anions en remplacement de l'oxygène (figure I.13). Les dopants sont généralement classés en trois catégories [27,28].



**Figure I.13 : Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs**

### I.5.1. Dopants isovalents

Ce sont les ions ayant la même valence et des rayons ioniques généralement voisins. Ainsi les dopants les plus connus qui peuvent remplacer l'ion A (en référence,  $Pb^{2+}$ ) sont  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ . La substitution de  $Pb^{2+}$  par ces éléments permet d'augmenter le caractère ionique de la maille pérovskite, d'abaisser la quadracité  $c/a$ , d'améliorer les propriétés diélectriques et de diminuer la température de curie  $T_c$  [29].

### I.5.2. Dopants accepteurs

Les additifs accepteurs sont communément appelés dopants durs. On peut citer  $K^+$  et  $Na^+$  en site A et  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  et  $Sc^{3+}$  en site B de la structure pérovskite. En effet, ces dopants provoquent une augmentation du champ coercitif, du facteur de qualité mécanique, de la conductivité, une diminution de la permittivité, des pertes diélectriques et des coefficients de couplage [30].

### I.5.3. Dopants donneurs

Les additifs donneurs ou dopants doux, sont des ions dont la valence est supérieure à celle de l'ion substitué. Parmi les dopants doux, on peut citer  $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$  et d'autres terres rares en site A, ainsi que  $Nb^{5+}$ ,  $Sb^{5+}$ , et  $W^{6+}$  en site B. Le principal effet, induit par les dopants donneurs, est l'augmentation des coefficients de couplage, de la permittivité et des pertes diélectriques. On observe également une diminution de la conductivité, du champ coercitif, du point de Curie et des facteurs de qualité mécanique [31].

### I.5.4. Dopants polyvalents

Ce sont les dopants qui possèdent une valence variable, tel que le manganèse et l'uranium. Ces additifs peuvent changer de valence (nombre d'oxydation variable) pour s'adapter à la valence du site vacant à occuper [19]. Le tableau I.2 donne un ordre de grandeur des paramètres essentiels pour une PZT non dopée (P), une PZT dure (HP) et une PZT douce (SP).

**Tableau I.2: propriétés diélectriques et piézoélectriques de trois types de PZT (P, HP, SP) [19].**

PZT Ceramiques		$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$	PZT dure PZT-4	PZT douce PZT-5
Point de Curie (°C)		386	328	365
Constante diélectrique $K^*$		730	1300	1700
Pertes mécanique *		0.004	0.004	0.02
Constante diélectrique ( $d_{33}$ )		220	289	374
Facteur de couplage piezoélectrique	$K_p$	0.52	0.58	0.60
	$K_{33}$	0.67	0.70	0.60

### I.6. Applications des matériaux ferroélectriques

Dans un premier temps, les matériaux ferroélectriques ont été utilisés pour le développement des différents types de condensateurs [32]. Ces dispositifs sont réalisés à partir de diélectriques présentant une permittivité très élevée. Ces dernières années, de nouvelles applications des matériaux ferroélectriques sont apparues dans différents domaines. On peut rappeler les dispositifs « PTCR », c'est-à-dire les résistances à coefficient différents domaines, de température positif [33], les tenseurs pyro- et piézoélectriques et les dispositifs

électro-optiques [34]. Les céramiques diélectriques font l'objet également d'études de développement important. Citons les résonateurs diélectriques, les substrats multicouches pour circuits rapides, la protection contre les dispositifs microondes, les absorbants hyperfréquences pour la furtivité et même le frittage microonde.

En électronique, les applications des matériaux diélectriques et ferroélectriques se trouvent généralement dans le domaine des mémoires. Les plus connus sont les mémoires non volatiles DRAM (Dynamic Random Access Memory) utilisant un matériau diélectrique et FRAM (Ferroelectric Random Access Memory) intégrant un matériau ferroélectrique pour le stockage de l'information. Compte tenu de leur faible temps d'accès et de leur faible consommation, les mémoires ferroélectriques FRAM sont surtout développées pour les applications cartes à puces sans contact (pas de contact physique entre la carte et le lecteur). L'expansion de ces applications est si rapide qu'il est important d'optimiser la fabrication de ces matériaux et de développer des modèles permettant de mieux appréhender la dégradation de leurs propriétés, ceci afin de produire des dispositifs plus fiables.

## Bibliographie

- [1] P. Curie, J. Curie, Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées. Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences Paris, Tome 91, 295 p, (1880).
- [2] J. C. Niepce, J. M. Haussonne, BaTiO<sub>3</sub> matériau de base pour les condensateurs céramiques, Paris. (1994).
- [3] J. P. Boyeux, F. Michel- Calendini, J. Phys, c, Vol 12, p1455, (1979).
- [4] N.G. Eror, D. M. Smyth, J. Amer. Soc, Vol 65, p167, (1982).
- [5] C. Huber, synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences, thèse, Université Bordeaux I, (2003).
- [6] G. Chanussot, Ann. Phys, Vol 8, p81, (1974).
- [7] J. Fousek, V. Janovek, J. Appl. Phys, Vol 40:1, p135, (1969).
- [8] M. Di. Domenico, S. H. Wemple, S. P. et al, Phys. Rev. Vol 174, p522, (1968).
- [9] A. K. Jonscher, The universal dielectric response, Nature, Vol 267, p673, (1977).
- [10] H. F. Kay. Acta Cryst, Vol 1, p229, (1948).
- [11] M. Shimazu, M. Tsukioka, A. Nuki, Mineralogical Journal, Vol 10, 3,p143, (1980).
- [12] G. Lippman, "Principe de la conservation de l'électricité". Annales de chimie et de physique 24: 145 (1881).
- [13] G. Shirane, G. Danner, R. Pepinsky, Phys. Rev, Vol 105, p865, (1957).

- [14] L. E. Cross, *Ferroelectrics*, vol 76, 241 (1987).
- [15] B. JAFFE, *Piezoelectric Ceramic* London: Academic press, P 317 (1971).
- [16] D. Berincourt, *J. Acoust. Soc, Am*, Vol. 91 n° 5, P 3034-3040 (1992).
- [17] B. Guiffard, *Elaboration et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type PZT fluorés*, Thèse doct, INSA de Lyon (1999).
- [18] G. Sebald, *Nouveaux monocristaux à fort conversion piézoélectrique, croissance modélisation et caractérisation*, Thèse doct. INSA de Lyon, 20 Septembre (2004).
- [19] M. E. Lines, A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford (1977).
- [20] K. Carl, K.H. Hartl, *Electrical after effects in Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> ceramics*, *Ferroelectrics*, 1978, Vol. 17, pp. 473-486.
- [21] H. Thomann, W. Wersing, *Principles of piezoelectric ceramics for mechanical filters*, *Ferroelectrics*, 1982, Vol. 40, pp. 189-202.
- [22] L. Eyraud, P. Gonnard, B. Claudel, *Cause of instability and aging of piezoelectric power ceramic*, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1990, Vol. 73 n°7, pp. 1854-1856.
- [23] L. Eyraud, P. Eyraud, F. Eyraud et al, *Céramiques fluorées de puissance*, France, Brevet n°95.02744, 1995-03.
- [24] S. Bandit, A. Weyl, D. Janke, *High-temperature ionic and electronic conduction in zirconate and hafnate compounds*, *Solid State Ionics* 69 (1994) 93-99.
- [25] Y. Suzuki, P.E.D. Morgan, T. Ohji, *New Uniformly Porous CaZrO<sub>3</sub>/MgO Composites with Three-Dimensional Network Structure from Natural Dolomite*, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (8) (2000).

- [26] D. Audigier, Caractérisation de nouvelles céramiques de puissance du type PZT fluorées, Thèse Doct. Lyon : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1996, 93p.
- [27] R.C. Kell, A.C. Greenham, G.C.E. Olds, High-Permittivity Temperature-Stable Ceramic Dielectrics with Low Microwave, *J. Am. Ceram. Soc.* 56 (7) (1973) 352-354.
- [28] C. Palmonari, G. Timellini, Special ceramics, *Ceramica (Florence)*, 39(1) (1986).
- [29] J.M. Haussonne, Céramiques pour composants électroniques, *Techniques de l'ingénieur* (1996) E1820.
- [30] C. Huber, Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences, thèse, Université Bordeaux I, (2003).
- [31] R. Bouregba, G. Poullain, B. Vilquin, H. Murray, Orientation control of textured PZT thin films sputtered on silicon substrate with  $TiO_x$  seeding, *Materials research bulletin*, 35(9)(2000) 1381-1390.
- [32] L. Bellaiche, D. Vanderbilt, Intrinsic Piezoelectric Response in Perovskite Alloys: PMN-PT versus PZ, *Physical Review Letters*, 83(7) (1999)1347-1350.
- [33] R. Guo, L.E. Cross, S.E. Park, B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, Origin of the High Piezoelectric Response in  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ , *Physical Review Letters*, 84(23)(2000) 5423-5426.
- [34] A.G. Chynoweth, Surface Space-Charge Layers in Barium Titanate, *Physical Review*, 102(1956)705-714

# Chapitre II

## Techniques expérimentales

### II.1. Introduction

Ce chapitre expose en premier lieu les techniques de synthèse et de mise en forme employées lors de la préparation des céramiques de structure pérovskite. Il décrit ensuite les techniques de caractérisation physico-chimiques permettant d'explorer leurs propriétés chimiques, structurales, microstructurales, électriques et électromécaniques.

Les différentes techniques d'élaboration des poudres peuvent être classées en deux catégories : la synthèse par la méthode solide et la synthèse par la méthode liquide ou chimique.

La méthode céramique est la plus utilisée au laboratoire et à l'industrie à cause de sa simplicité et son faible coût de revient.

La fabrication de la céramique fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être regroupé en quatre parties :

-  Préparation ou synthèse des poudres,
-  Calcination ou chamottage : un traitement thermique,
-  Mise en forme,
-  Frittage.

L'élaboration de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes cruciales dans le procédé de fabrication de la céramique. En effet, les caractérisations de la céramique dépendront d'une part de la pureté, de l'homogénéité et de la distribution granulométrique de la poudre et d'autre part de la température et du temps de frittage.

## II.2. Synthèse par la voie solide

Cette méthode de synthèse consiste à faire réagir à haute température (vers 900°C) un mélange pulvérulent d'oxydes et/ou de carbonates des espèces à introduire. Les réactifs de départ (ou précurseurs) sont généralement l'oxyde de plomb (PbO), le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) et le dioxyde de zirconium (ZrO<sub>2</sub>). Bien que facile à mettre en oeuvre et peu coûteuse, la voie solide présente quelques inconvénients : la réaction à haute température peut entraîner la volatilisation de PbO, ce qui rend le PZT non stoechiométrique. De plus, la poudre calcinée est généralement inhomogène en composition à cause de la formation de phases mixtes intermédiaires comme PbTiO<sub>3</sub> pendant le chauffage, TiO<sub>2</sub> étant plus réactif que ZrO<sub>2</sub> [1]. En effet, l'apparition de PbTiO<sub>3</sub> dans le mélange réactionnel vers 500°C implique des diffusions solide - solide longue distance qui provoquent des fluctuations de composition, c'est-à-dire une distribution non uniforme des ions Ti<sup>4+</sup> et Zr<sup>4+</sup> en site B de la perovskite Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> [2]. Enfin, la poudre de PZT obtenue après calcination est souvent constituée de gros grains et à distribution granulométrique large.

Afin d'éviter ces inconvénients, il est important que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des particules et qu'ils soient très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximum et réduire la distance de diffusion des réactifs.

## II.3. Procédure expérimentale

### II.3.1. Mode de préparation des échantillons

Dans notre étude les céramiques de type PZT ont été synthétisées à partir d'un mélange d'oxydes. Les composés de départ sont des produits commerciaux: PbO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, ZnO et Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Le tableau II.1 résume les caractéristiques des produits de départ. Ces composés sont des produits purs «pour analyse» pour lesquels le taux d'impuretés résiduelles n'affecte pas les propriétés physiques de façon remarquable.

Tableau II.1 : Caractéristiques des produits de départs

Oxides	Pureté (%)	Fournisseur
PbO	99	Biochem
ZrO <sub>2</sub>	99	Alfa Aesor
TiO <sub>2</sub>	99	Biochem
MoO <sub>3</sub>	99	Biochem
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99	Biochem
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	99.9	Alfa Aesor
ZnO	99.8	Biochem

### II.3.2. Mélangeage et broyage

Les quantités de produits nécessaires à la synthèse d'un mélange d'environ 40 grammes pour chaque composition sont calculées, pesées et mélangées dans l'acétone. Le mélange est broyé dans un mortier en verre pendant 5 h puis séché dans l'étuve pendant 1 h afin de dégager l'acétone et l'humidité. Le broyage permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la réaction suivante par une diffusion solide-solide plus rapide. Ensuite la poudre est compacté sous forme de pastilles de masse 3 g avec une pression de 100 kg/cm<sup>2</sup> à l'aide d'une presse manuelle. L'ensemble des pastilles est chauffé d'abord doucement, dans un premier temps à 120 °C pendant 30 min pour éliminer l'acétone et évacuer la vapeur d'eau.

### II.3.3. Traitement thermique

Le traitement thermique appelé aussi calcination est réalisé vers 800°C pendant deux heure dans un four programmable (*Nabertherm-D 2804-Lilienthal/Bremen*) avec une vitesse de chauffage de 2°C/min pour former la solution solide PZT dopé. La figure II.1 montre le schéma des cycles de calcination.

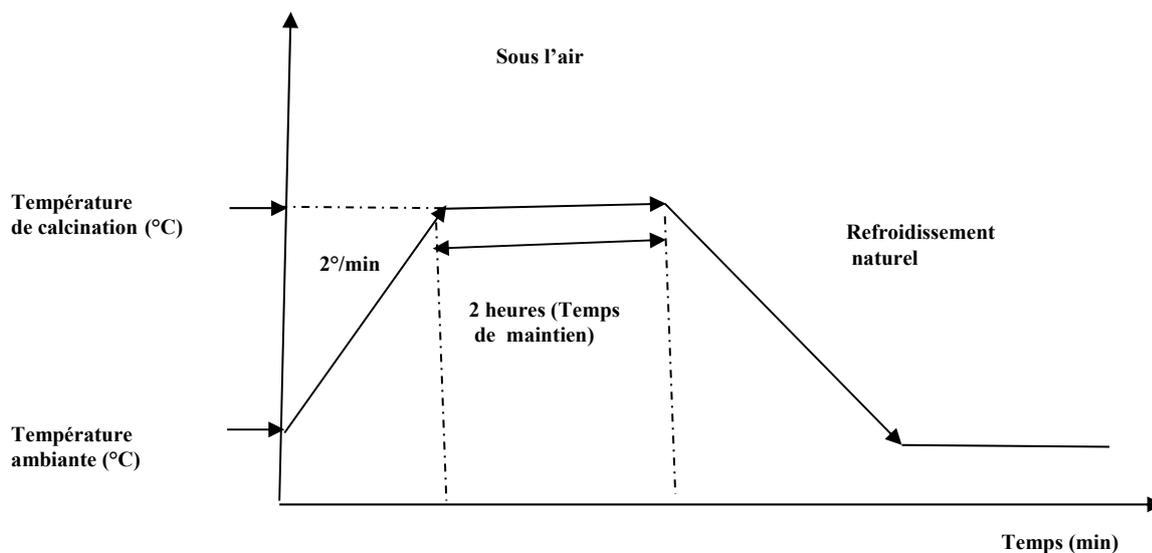


Figure II.1 : Schéma des cycles de calcination.

### II.3.4. Second broyage

Le but est de séparer les agglomérats, homogénéiser la poudre qui n'a généralement pas réagi uniformément lors du chamottage, et réduire la taille des particules afin d'augmenter la réactivité de la poudre. Ce broyage est réalisé dans des conditions identiques au premier broyage [3].

### II.3.5. Mise en forme

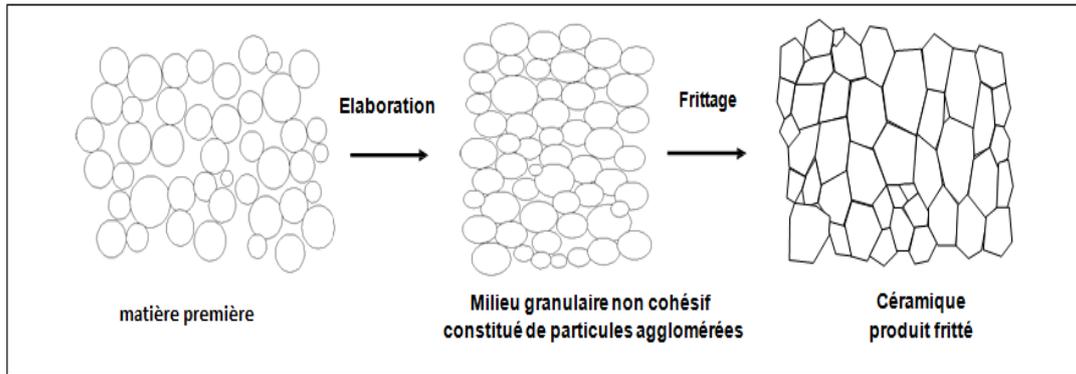
On ajoute à la poudre élaborée, par voie solide, des gouttes d'eau bidistillée pour faciliter le compactage de la poudre et pour avoir une bonne distribution des grains (augmenter la densité et la surface de contact des grains).

La mise en forme des échantillons est faite sous pression uniaxiale de la poudre de 1,1g de poids à  $2700\text{Kg/cm}^2$ , les échantillons prennent alors des formes cylindriques de diamètre fixe (13 mm) et d'épaisseur variable selon la force appliquée

### II.3.6. Frittage

#### ❖ Définition et généralités

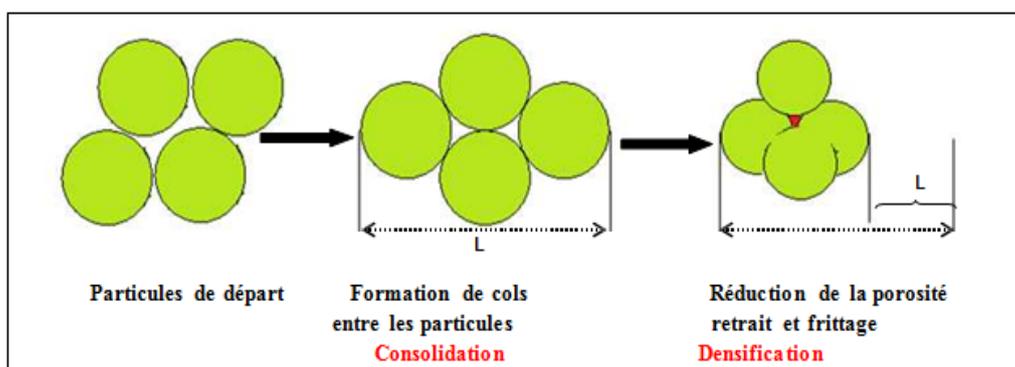
Le frittage, terme générique englobant tous les processus physiques permettant le passage d'un matériau pulvérulent à un matériau ayant une certaine tenue mécanique, peut dans certains cas, s'établir naturellement sans l'action d'une contrainte extérieure, simplement par augmentation de la température. Le cycle d'élaboration d'une céramique est représenté schématiquement dans la figure II.2.



**Figure II.2 : Représentation schématisques du processus de fabrication de la céramique**

Le frittage peut être décrit comme étant la consolidation par action de chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants [4-5]. La microstructure des poudres compactées varie pendant cette opération. Une densification est caractérisée par une diminution de la porosité qui se traduit par un retrait volumique et une croissance de la taille des grains (figure II.3). Au cours du traitement, si l'agitation thermique est suffisante pour permettre la diffusion de la matière, deux phénomènes coexistent simultanément : le soudage des grains et le grossissement, responsable de la réduction de surface. Les deux types de frittage les plus utilisés sont :

- 🔧 Frittage en phase solide (conventionnel) : lorsqu'il n'y a pas fusion, ce sont alors uniquement les défauts ponctuels qui interviennent ;
- 🔧 Frittage en phase liquide : lorsqu'une partie de la matière atteint la fusion, on a alors des phénomènes de viscosité et de mouillabilité qui entrent en jeu.



**Figure II.3 : Réactions physico-chimiques au sein du matériau**

### ❖ Les différents stades du frittage

Les différentes techniques de mise en forme des poudres de céramique, permettent d'obtenir un échantillon compact possédant une densité relative allant de 40 à 60 % de la densité théorique. Le frittage a alors pour but de faire croître les liaisons entre les grains, consolidant ainsi le matériau. Trois étapes, dont chacune recouvre partiellement la suivante, peuvent être distinguées afin de décrire l'évolution du matériau (figure II.4) :

✚ **Stade initial** : pour une densité relative inférieure à 65% ( $D_r < 65\%$ ) de la densité théorique, des liaisons (joints de grains) se forment, créant une certaine tenue mécanique. Les grains ne sont plus séparés, édifiant un squelette traversé de pores ouverts sur l'extérieur (porosité ouverte),

✚ **Stade intermédiaire** : pour  $65\% < D_r < 92\%$ , les pores ouverts diminuent de volume, jusqu'à se scinder en de nombreux pores fermés (porosité fermée),

✚ **Stade final** : pour  $92\% < D_r < 100\%$ , les pores étant isolés dans la matrice, cette dernière étape consiste à éliminer la porosité fermée

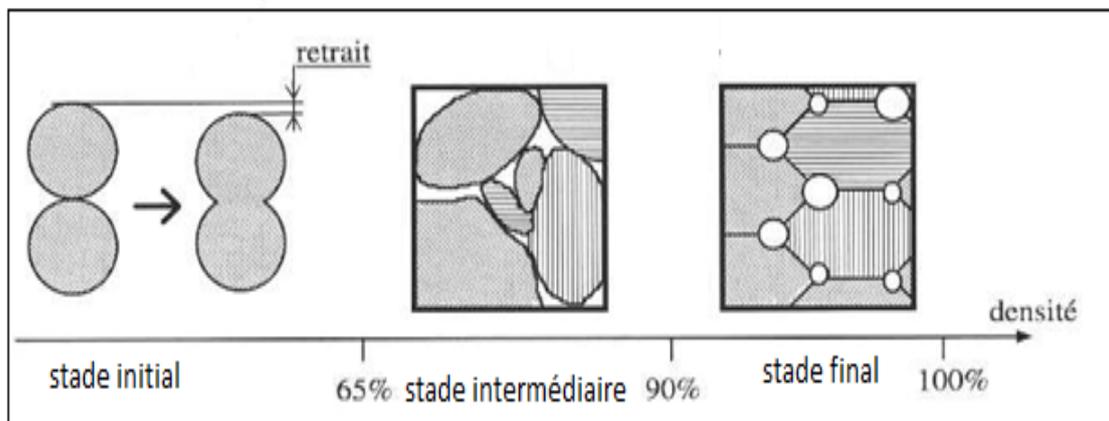
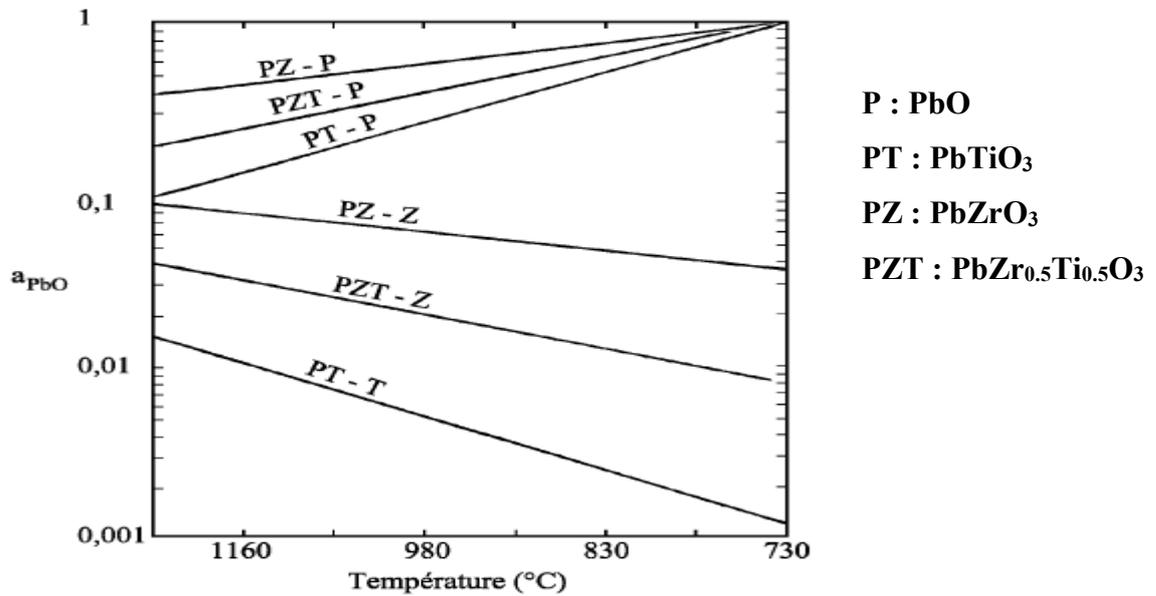


Figure II.4 : Les différents stades du frittage [6].

Nos échantillons sont frittés pendant 2 heures et avec une vitesse de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  dans un four programmable à différentes températures : 1100, 1150, 1180  $^{\circ}\text{C}$ .

Une température de frittage supérieur à 1100  $^{\circ}\text{C}$  entraîne inévitablement une perte de plomb par volatilisation de  $\text{PbO}$  [7-8]. Pour éviter ce départ de plomb qui rend le matériau non stoechiométrique, une atmosphère en  $\text{PbO}$  doit être maintenue, en introduisant au même temps une poudre d'oxyde mixte à base de Plomb comme

$\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  ou même PZT. On préfère utiliser une poudre de  $\text{PbZrO}_3$  car son activité de  $\text{PbO}$  est plus grande que celle de  $\text{PbTiO}_3$  et du PZT (figure II.5) [9]. La tension de vapeur dans l'enceinte de frittage est alors plus importante.



**Figure II. 5 : Evolution de l'activité de  $\text{PbO}$  en fonction de la température pour différents mélanges.**

Les échantillons à fritter et la poudre de  $\text{PbZrO}_3$  sont placés dans un creuset fermé en alumine. La figure II.6 donne le dispositif de frittage.

Pour mesurer les pertes de masse, on pèse les pastilles avant et après le frittage. Les pertes ainsi observées ne dépassent pas 2%. L'existence du  $\text{MgO}$  sous le creuset facilite leur déplacement.

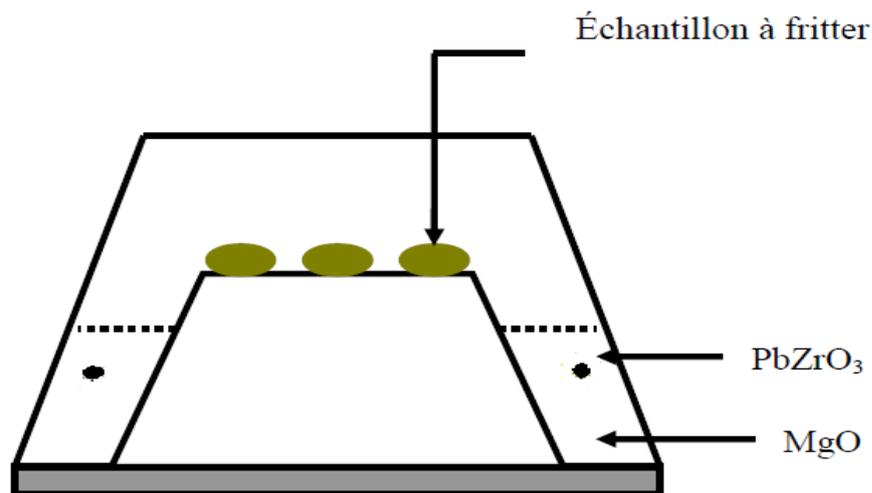


Figure II. 6 : Dispositif de frittage.

## II.4. Techniques de caractérisations et appareillages

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

### II.4.1. La diffraction de rayon X

Les techniques de diffractions des rayons X ont pris leurs essors à partir de 1912, date à laquelle Max Vonlaue et ses collaborateurs Friedrich et Knippng Munich réussirent à obtenir le premier diagramme de diffraction des rayons X par un cristal, confirmation directe de la structure périodique des milieux cristallisés.

Des progrès considérables ont été réalisés depuis, en particulier grâce au développement des méthodes de mesure précise et grâce à l'utilisation de l'informatique [10].

Lorsqu'un matériau polycristallin est soumis à un rayonnement monochromatique X, ce rayonnement est diffracté par les plans réticulaires du matériau. Chaque famille de plan donne lieu à un pic de diffraction pour un angle  $2\theta$ , entre les rayons X incidents et les rayons diffractés, relié à la distance inter-réticulaire par la formule de Bragg :

Les paramètres expérimentaux sont déterminés par la condition de Bragg :

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n \lambda$$

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

$\theta$  : angle de diffraction.

$d_{(hkl)}$  : distance interréticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k, l.

n : nombre entier.

Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme  $I = f(2\theta)$ , la figure II. 7.

Les diffractogrammes des matériaux existants sont répertoriés dans le fichier JCPDF. Le logiciel de dépouillement utilisé pour l'indexation des différentes raies est l'X'Pert HighScore.

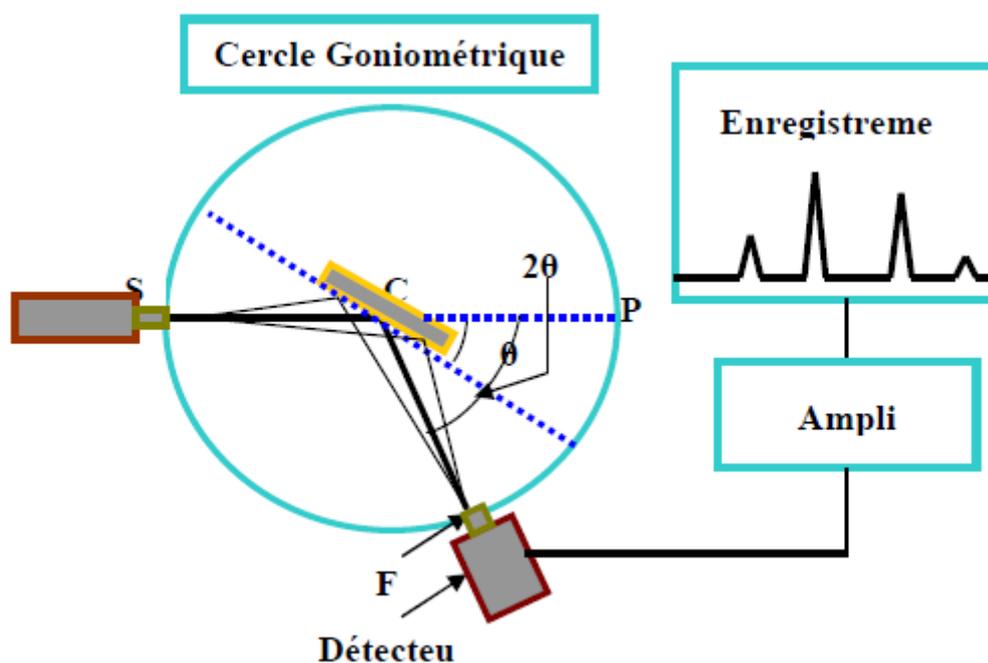


Figure II.7 : Schéma représentant les éléments principaux d'un diffractomètre automatique

L'analyse radiocristallographique des échantillons à température ambiante a été réalisée à l'aide du diffractomètre BRUCKER-AXS type D8 ADVANCE qui est installé au laboratoire des RX et MEB de l'université de Biskra.

Ce diffractomètre est caractérisé par des rayons X qui ont été produit à partir d'une source de radiation Cu K $\alpha$  ayant une longueur d'onde  $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ , avec une tension d'accélération de 40KV et un courant de 40 mA. Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante avec  $2\theta$  entre  $10^\circ$  et  $90^\circ$ . Le logiciel utilisé pour l'indexation des différentes raies est l'X'Pert HighScore.

## **II.4. 2. Caractérisation texturale de la poudre et de la céramique**

### **II.4. 2.1. Analyse granulométrique**

La granulométrie permet d'apprécier de façon quantitative la répartition granulométrique des poudres. La technique de mesure est basée sur différents types d'interactions entre les particules et le rayonnement Laser.

Pour la mesure, les poudres sont préalablement dispersées dans une solution et soumises aux ultrasons. On prélève ensuite une quantité suffisante de la solution très diluée que l'on introduit dans la cuve. Durant la mesure, les poudres sont dispersées dans un module d'échantillonnage équipé d'une sonde à ultrasons. Une circulation entraîne ensuite la poudre en suspension dans la cellule optique traversée par le Laser. La connaissance des propriétés optiques des poudres et celles du solvant est nécessaires [11].

L'appareil utilisé est un granulomètre à diffusion Laser Malvern-Mastersizer 2000- Hydro 2000G. Cet appareil permet de mesurer les tailles des particules dans la plage 0,02 à 2000 $\mu\text{m}$ . Les mesures sont effectuées en milieu aqueux (eau additionnée d'hexamétophosphate de sodium (dispersant)) après désagglomération des poudres par ultrasons pendant 15 minutes.

### **II.4. 2.2. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)**

Le microscope électronique est une technique d'analyse complémentaire des techniques de diffractions. Quand un échantillon est irradié par un faisceau d'électrons il présente de nombreux effets d'interactions [12] : diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires et Auger, émission de photons, absorption d'électrons, etc. Chaque effet énuméré peut être exploité pour l'imagerie, à

l'aide d'un détecteur adéquat qui peut capter le résultat de l'interaction et le transformer en signal électrique. L'image résultante est construite sur un écran vidéo sur lequel l'éclairage de chaque point correspond à l'intensité de l'effet mesuré sur le point correspondant. L'image est acquise après un balayage complet par le faisceau électronique d'une surface choisie de l'échantillon.

La résolution de l'image est alors fonction du volume de l'objet d'où proviennent les rayonnements détectés. Pour un diamètre de sonde donné, la résolution de l'image dépend de la composition de l'échantillon, de l'énergie des électrons incidents, ainsi que de la nature et de l'énergie du rayonnement choisi pour la formation de l'image. La figure II.8 est une coupe d'un microscope électronique à balayage.

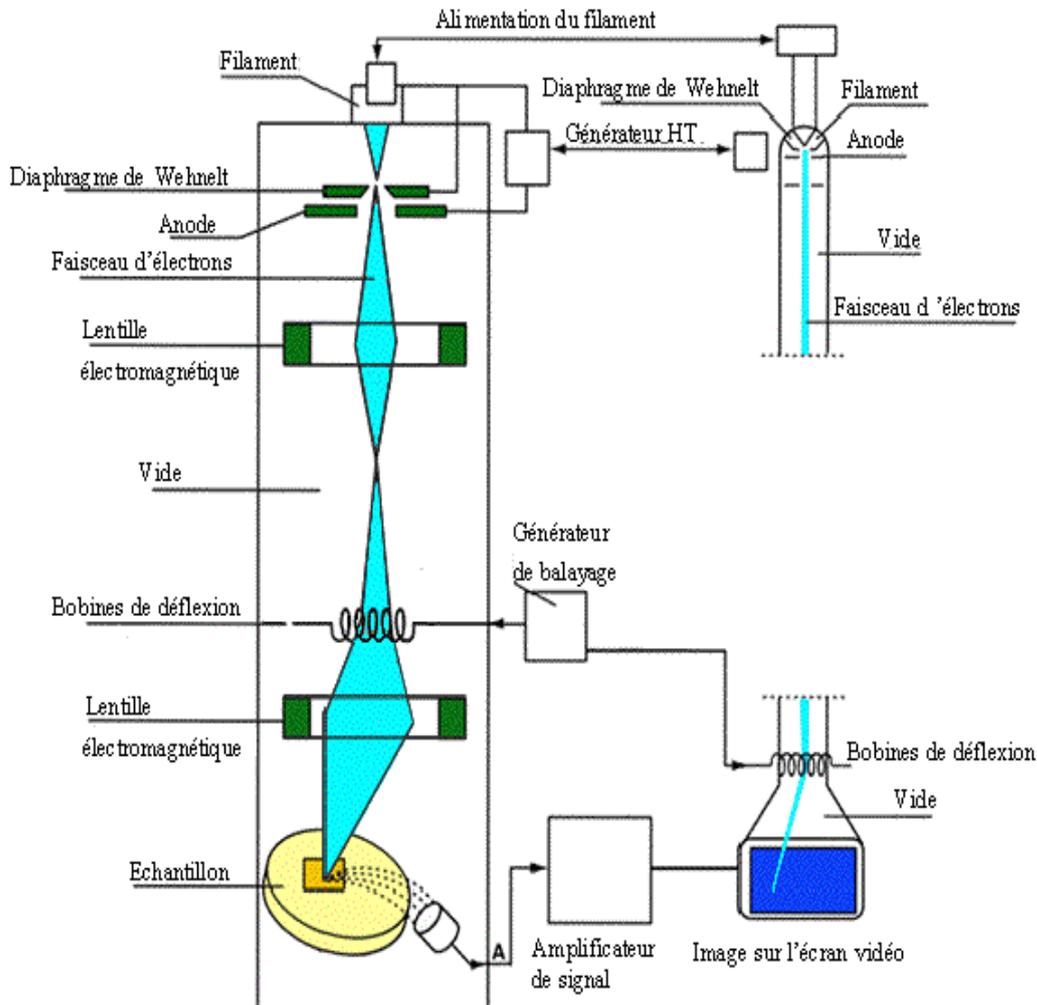


Figure II.8 : Schéma du MEB

L'observation de la morphologie des pastilles de céramiques étudiées a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB). L'appareil utilisé pour l'observation des échantillons un microscope de type JSM 6390 installé à l'université de Biskra.

## II.5. Mesure de la densité

L'étude de la densité est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage optimale. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [13]. La température optimale de frittage est déterminée à partir du diagramme de la densité en fonction de la température,  $\rho = f(T)$ . La densité maximale correspond au produit de meilleure qualité. La densité des pastilles frittées est déterminée à partir des mesures géométriques (diamètre et épaisseur) sur chaque pastille frittée à différentes températures (1100, 1150 et 1180 °C), à l'aide d'un palmeur électronique.

La densité ( $d$ ) est calculée par la formule :

$$d = \frac{m}{\pi \left( \frac{\phi}{2} \right)^2 e}$$

Où

$m$  : Masse du pastille (g).

$\phi$  : Diamètre du pastille (cm).

$e$  : Epaisseur du pastille (cm).

## II.6. Mesure de la porosité

Les propriétés mécaniques des céramiques sont influencées par la porosité, donc l'intérêt de l'étude de la porosité c'est d'aboutir à des échantillons de céramiques moins poreux, présentant des bonnes propriétés mécaniques.

La porosité est calculée comme suit :

$$P = 1-d \quad \text{et} \quad d = \rho_{\text{exp}}/\rho_{\text{th}}$$

$\rho_{\text{exp}}$  : Densité expérimentale de la composition ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

$\rho_{\text{th}}$  : Densité théorique de la composition ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

## II.7. Caractérisations 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 par une couche mince de pâte d'argent sur les deux faces. Cette pâte est préparée selon la composition des constituants suivants [14] :  $\text{Ag}_2\text{O}$  (96.3%),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (1.5%), Colophane (2.2%), en ajoutant l'eau bidistillée. Après séchage, les pastilles métallisées vont subir une calcination à  $750^\circ\text{C}$  pendant trente minutes pour assurer la fusion et l'accrochage de la pâte. Le contrôle de vitesse est nécessaire afin d'éviter le bullage, la carbonisation des composants organiques de la pâte d'argent et avoir des pastilles non poreuses.

### II.7.1. Mesures diélectriques

Les qualités électriques des échantillons céramiques sont liées aux propriétés suivantes ou à leurs combinaisons [15]:

- Permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ ).
- Résistivité ( $\rho$ ).
- Facteur de pertes ( $\text{tg}\delta$ ).
- Régidité diélectrique.

La mesure des différents facteurs diélectriques est basée sur l'étude de la variation de la capacité et la résistivité du condensateur (l'échantillon) étudié.

#### II.7.1.1. Mesure de la constante diélectrique

Nous introduisons un diélectrique entre deux plaques d'un condensateur, et nous appliquons une tension, des charges positives s'accumulent près de la plaque chargée négativement, tandis que l'effet inverse apparaît près de l'autre plaque.

La capacité d'un tel condensateur sans le diélectrique est donnée par :

$$C_0 = D_0 S/Et = \epsilon_0 S/t$$

Avec :

$D_0$  : densité superficielle des charges électriques apparaissant sur les plaques.

$E$  : champ électrique.

$S$  : aire totale de la plaque.

$\epsilon_0$  : permittivité de vide ( $8.85 \cdot 10^{-12}$  Farad  $\text{m}^{-1}$ )

t : distance entre les deux plaques.

La capacité du condensateur avec le diélectrique est :  $C = \epsilon S/t$

Le rapport entre les capacités du condensateur avec et sans le diélectrique est donné par :

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

Avec

$\epsilon_r$  : Constante diélectrique.

Dans notre cas le diélectrique (l'échantillon) est sous forme de disque donc  $C_o$  est donné par cette relation :

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

Avec

$\epsilon_0$  : permittivité du vide ( $8.85 \cdot 10^{-12}$  farad  $m^{-1}$ ).

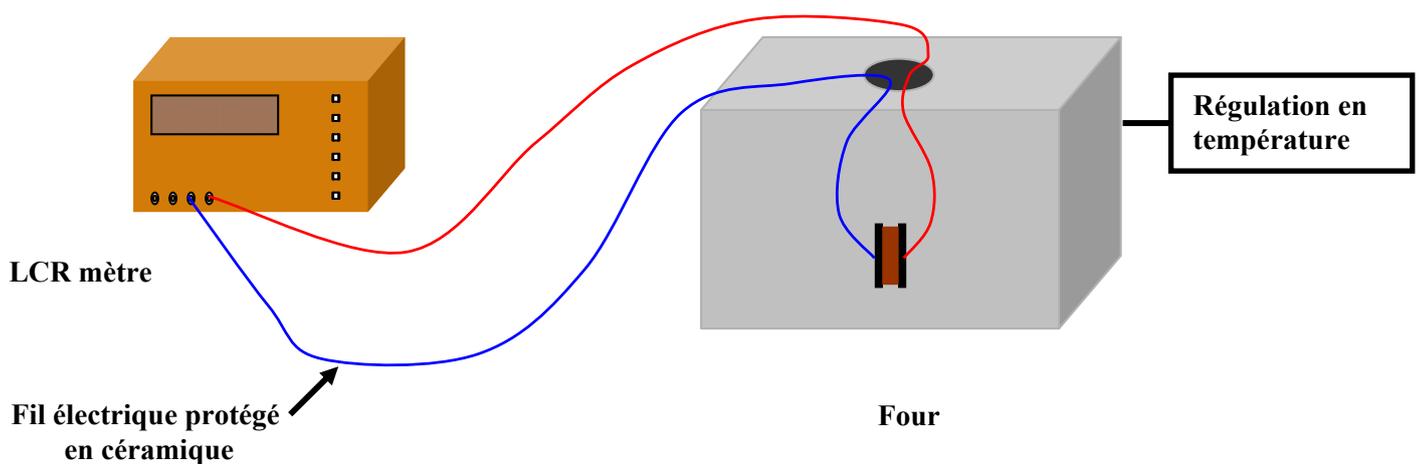
S : surface de la pastille.

$\epsilon_0$  : permittivité du vide ( $8.85 \cdot 10^{-12}$  farad  $m^{-1}$ ).

e : épaisseur de la pastille.

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un circuit RLC qui donne directement C.

Le schéma synoptique du montage expérimental est illustré sur la figure II.9.



**Figure II.9 : Schéma du dispositif de mesure de la permittivité Diélectrique en fonction de la température.**

- LCR mètre digital (LCR 800 Series. Good Will Instrument co, LTD).
- Four programmable de vitesse 2°C/mn (*Naberthem-D2804Lilienthal/Bremen*).
- Porte échantillon.

Le principe de mesure est de suivre l'évolution de la capacité des pastilles frittées à différentes température de frittage en fonction de la température, en balayant la gamme de celle-ci de 25 à 450 °C avec une vitesse de chauffage de 2 °C/min.

Les valeurs de la capacité en fonction de la température sont prélevées directement de l'appareillage utilisé (LCR mètre) à différentes valeurs de fréquence et sous faible niveau d'excitation (1V).

### II.7.1.2. Mesure de la résistivité ( $\rho$ )

La résistivité de nos échantillons est calculée à partir de la mesure de leur résistance à l'aide du même appareillage (LCR mètre et four) décrit dans la mesure précédente.

$R_x$  de la solution solide de type PZT dopé est donnée par la relation suivante [16] :

$$R_x = \rho \frac{\phi}{S}$$

Avec :

$R_x$  : résistance du matériau (Ohm).

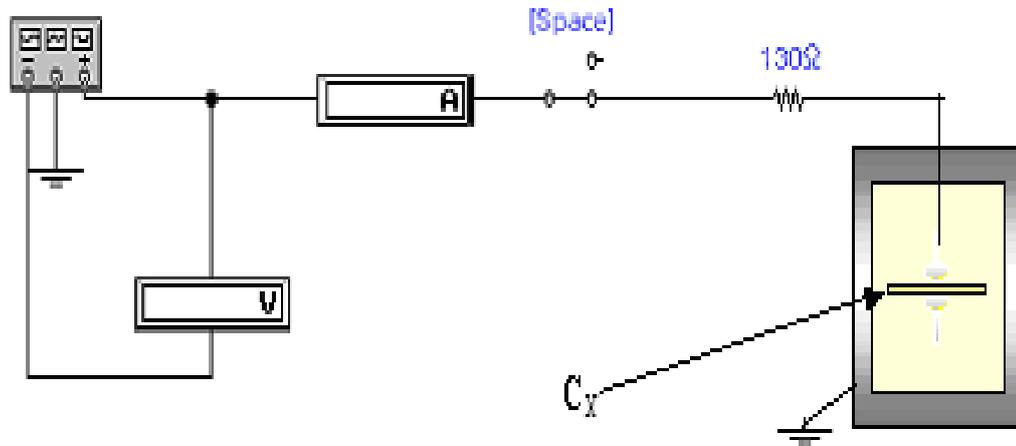
$\rho$  : résistivité du matériau (Ohm.cm).

$\phi$  : diamètre de l'échantillon (cm)

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

### II.7.1.3. Mesure de la rigidité électrique (tension de claquage)

La rigidité électrique est le rapport de la tension de claquage sur l'épaisseur de l'échantillon. La tension de claquage est la tension maximale qui entraîne la dégradation du matériau, les forces électrostatiques deviennent, en effet, si élevées qu'elles peuvent provoquer la rupture des liaisons. la figure II.10 montre un simple montage pour mesurer la tension de claquage [17].



**Figure II.10 : Schéma représentant le montage utilisé pour la mesure de la tension de claquage**

Nous plaçons l'échantillon entre deux électrodes qui sont plongés dans un bain de l'huile de silicone (isolant électrique et stable thermiquement), ensuite à l'aide d'un générateur de tension nous appliquons une tension qui varie dans la gamme de 0 - 6 kV, une tension qu'on augmente progressivement jusqu'à ce qu'on remarque une chute de tension sur le voltmètre, ceci indique qu'il y a claquage.

Le rapport de la tension de claquage sur l'épaisseur de l'échantillon s'appelle rigidité diélectrique.

#### II.7.1.4. Mesure de l'angle de perte

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

L'angle de perte est mesuré par cette relation :

$$\operatorname{tg} \delta = R_s \cdot C_p \cdot \omega$$

Avec :

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

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

$C_p$  : capacité du matériau (F).

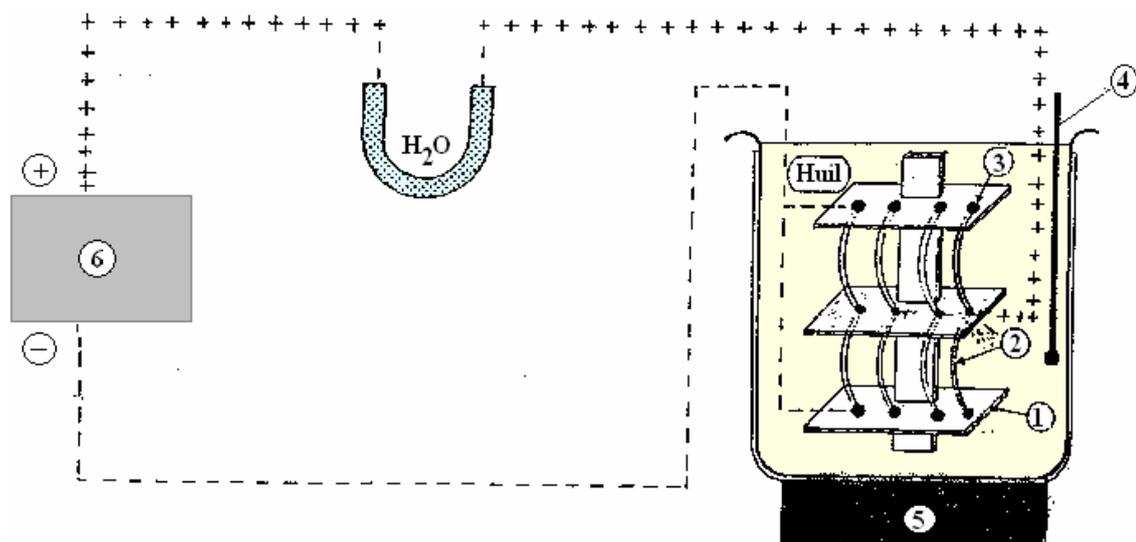
Les pertes diélectriques des différents échantillons choisis pour cette étude sont mesurées en utilisant le LCR mètre digitale à 1 KHz., en mesurant la résistance ( $R_s$ ) et la capacité ( $C_p$ ) de l'échantillon.

## II.8. Mesures piézoélectriques

### II.8.1. La Polarisation

Avant de faire les mesures piézo-électriques, nous réalisons la polarisation. C'est un procédé qui sert à aligner les polarisations élémentaires des microcristaux ferroélectriques. Enfin le but de la polarisation est d'aligner les moments dipolaires et par conséquent d'augmenter les propriétés piézo-électriques, et alors avoir des céramiques utilisables comme matériaux piézo-électriques. Les pastilles sont immergées dans l'huile de silicone, portée à une température de 110 °C, puis soumises à un champ électrique continu de l'ordre de 3 KV pendant 45 minutes, en tenant compte du fait que le champ appliqué doit être suffisant pour aligner les moments dipolaires[18-19].

La figure II.11. Illustre le montage utilisé pour la polarisation.



1- Céramique isolante

2- Plaque en cuivre

3- L'échantillon

4- Thermomètre

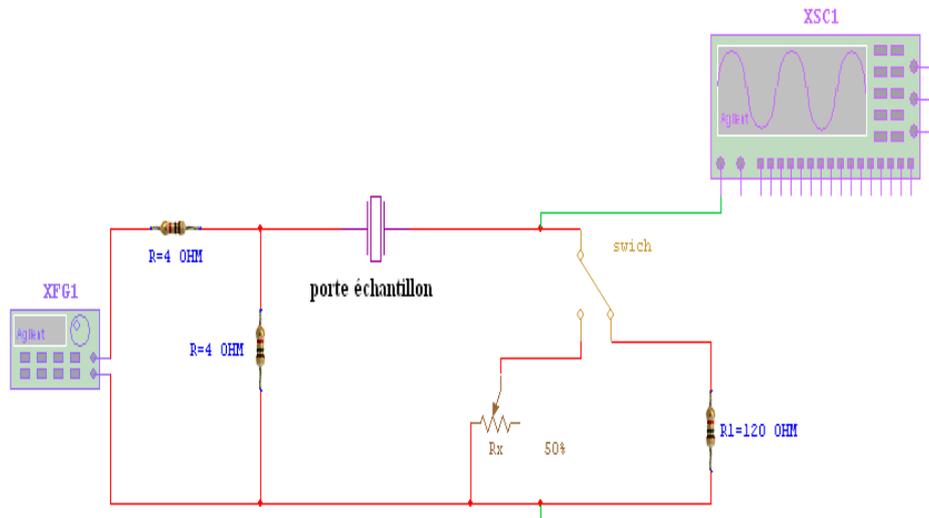
5- Plaque chauffante

6- Transformateur

**Figure II.11 : Schéma représentant le montage du processus de polarisation**

### II.8.2. Mesure des facteurs piézoélectriques par la méthode résonance-antirésonance

Les propriétés piézo-électriques qui englobent le facteur de couplage planaire  $k_p$ , la constante de charge piézoélectrique transversale  $d_{31}$ , le module de Young  $Y$ , la constante de tension piézoélectrique  $g_{31}$  sont évaluées après 24 h de l'opération de la polarisation à l'aide du montage représenté par la figure II.12.



**Figure II.12 : Schéma représentant le principe de la méthode résonance – antirésonance.**

Pour réaliser cet appareillage il faut avoir les équipements suivants:

- Générateur de fonction numérique (TG1010 programmable 50kHz-10MHz DDS)
- Oscilloscope (*Phywe 11448.93. 0- 10 MHz*).
- Deux résistances variables (*R D 6 E 05 A Resistor Decade*).
- Deux résistances fixes (*R D 6 E 05 A Resistor Decade*).
- Etuve avec thermocouple numérique (*Heraeus, T 50 50 E K*).

Les fréquences de résonance et d'antirésonance ont été obtenue en visualisant l'amplitude utilisant successivement le maximale et le minimale du signale de sortie.

A la résonance, un élément piézoélectrique peut être modelé par le circuit équivalent (figure II.13) [20-21].

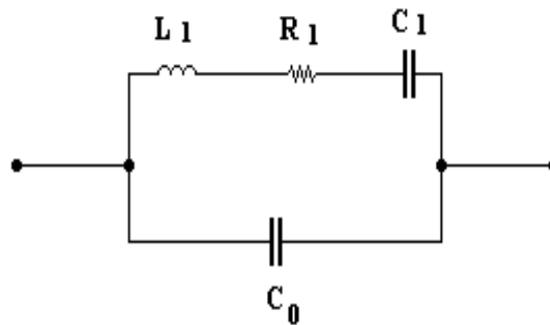


Figure II. 13 : Schéma équivalent d'un matériau piézoélectrique.

### II.8.2.1. Facteur de couplage planaire $k_p$

$$K_p^2 = \frac{\eta^2 - (1 - \alpha^{E2})}{2(1 + \alpha^E)} * \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2} = \frac{2,51}{2} * \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2}$$

$f_r$  : fréquence de résonance.

$f_a$  : fréquence d'antirésonance.

Les valeurs de la fréquence de résonance et d'antirésonance sont prélevées directement de l'appareillage (GBF), par contre, la résistance de résonance ( $R_r$ ) est mesurée par la substitution de l'échantillon ( pastille) par une résistance ajustable qui va être étalonner pour donner la même allure du signal de sortie à la résonance.

### II.8.2.2. Coefficient piézoélectrique de charge $d_{31}$

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

### II.8.2.3. Coefficient piézoélectrique de tension $g_{31}$

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

Avec:

$d$  : masse volumique ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

$\varnothing$  : le diamètre (m)

$\alpha^E$  : coefficient de poisson ( $\alpha^E = 0.31$ ).

$\eta$  : racine de l'équation de Bessel ( $\eta = 2.05$ ).

$\epsilon_0$  : permittivité de vide de valeur  $8.85 * 10^{-12}$  (Farad / m).

$\epsilon_r$  : constante diélectrique relative.

$f_r$  : fréquence de résonance.

$f_a$  : fréquence d'antirésonance.

#### **II.8.2.4. Module d'Young E**

$$E = \left[ \frac{\pi \varnothing f_r}{\eta} \right]^2 * (1 - \alpha^{E2}). d \text{ (N/m}^2\text{)}$$

### **II.9. Conclusion**

Les outils expérimentaux de caractérisation, que nous venons de décrire, sont ceux que nous avons mis en œuvre tout au long de ce travail pour obtenir les résultats qui font l'objet des prochains chapitres. Toutes les étapes de fabrication des céramiques ont été décrites dans ce chapitre.

## Bibliographie

- [1] T. Chartier, Céramiques pour l'électronique dans : Propriétés et applications des céramiques, Paris, Hermès Science Publications, (2001)141-243.
- [2] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Introduction to ceramics, John Wiley Sons, New York, (1975).
- [3] M.C.Kerr, J.S. Reed, Comparative grinding kinetics and grinding energy during ball milling and attrition milling, American Ceramic Society, Ceramic Bulletin, 71 (1992) 1809-1816.
- [4] A. Rousset, Chimie douce et science des matériaux, Actualité chimique, 4 (2000) 27-37.
- [5] J. Choy, Y. Han, J. Kim, Hydrolyse co-precipitation route to the piezoelectric oxide  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT), J. Mater Chem., 5 (1995) 65-69.
- [6] D.Dumara, Technique de l'ingénieur D 274(1982)2,10,13.
- [7] J. Marie Dorlot, J. Paul Bailon, J. Masounave, Des matériaux, 132-133, Édition de l'École Polytechnique de Montréal,1992.
- [8] K. R. M. Rao, P. Rao, A. V. Komarneni, Reactive PZT precursor powder by coprecipitation. Mater. Lett. ,(1996), vol.28, p463-467.
- [9] 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, p4411-4415.
- [10] E. C. Subbaro," Studies on lead titanate ceramics containing niobium or tantalum" ibid (1960).

- [11] J. P. Eberhat, Dunod, Paris(1997)
- [12] R. Ouahes, Elements de Radiocristallographie (1984)
- [13] R. Makhloufi, Thèse de Magister, , Université de Biskra(2000).
- [14] A. BOUTARFAIA.Ceram. Inter.,26(2000) 583.
- [15] J.P. Eberhart, Structural and Chirical Analysis of materials, John Wiley and Sons, (1991).
- [16] Farida Bouremmad, Les manganite de type pérovskite: synthèse, structure cristalline et propriétés électriques et catalytiques, Thèse doctorat (2010).
- [17] F. J-M. Haussonne, Techniques de l'ingénieur traité électronique, E1820, Céramiques pour composants électroniques, Paris (1996).
- [18] G. Aliprandi, Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Paris(1979).
- [19] J. M. Dorlot, J. P. Bailon, J. Masounave, Des matériaux, Editions de l'école polytechnique de montréal (1992).
- [20] K. Mettai, Thèse de Magister, Université de Biskra(2000).
- [21] W. Lang, W. Chung-Chuang, W. Tien-Shou et T. Chain-Cheau, J. Phys. C: Solid State Phys, 16(1983)2803.

# Chapitre III

## Caractérisation structurale de la solution solide

### PZT-PMF-PZN

#### III.1.Introduction

Les céramiques de la solution solide Zircono-Titanate de plomb (PZT) sont bien connues comme des céramiques piézoélectriques de structure pérovskite [1-2]. La nature ferroélectrique et piézoélectrique de la céramique PZT a rendu aujourd'hui la technologie de fabrication de ces matériaux de plus en plus intéressante. Ceci est justifié par l'intense activité piézoélectrique de ces céramiques pour des compositions proches de la frontière morphotropique de phase (FMP) [3] séparant deux phases ferroélectriques: la phase tétraédrique et la phase rhomboédrique.

La plupart des études ont montré que la frontière morphotropique de phase apparaît à un rapport spécifique de Zr et Ti dans la solution solide PZT, alors qu'un autre groupe de chercheurs a démontré qu'il peut y avoir une région de coexistence de phase tétragonale et rhomboédrique sur une large rangée de composition autour de la frontière morphotropique de phase [4-6]. Plusieurs auteurs ont montré que la coexistence des deux phases autour de la FMP est due à la variation de la composition,

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), parmi lesquelles :

- L'analyse par diffraction des Rayons X [6-8].
- L'analyse théorique thermodynamique [9, 10].
- Les mesures des propriétés diélectriques et piézoélectrique [11, 12].

#### III.2.Travaux antérieurs

Les PZT avec des coefficients piézoélectriques élevés sont à la base de la plupart des dispositifs électromécaniques : dans les hydrophones, les générateurs d'ultrasons, les générateurs à haute tension, les micro-ordinateurs,...ect [1, 2]. Les propriétés les plus remarquables sont celles de la composition près de la frontière morphotropique de phase noté

(FMP). De nombreux auteurs ont étudié l'effet de l'ajout des dopants sur le déplacement de la ligne de transition de phase, A. P. SINGH et al [3,4] ont reporté que les compositions en  $\text{PbZrO}_3$  correspondant à la transition de phase sont comprises entre 0.52 et 0.53.

Divers travaux ont été réalisés au laboratoire de chimie appliqué (université Mohamed Khider-Biskra) [5-6-7] sur les matériaux dopés. Ces travaux ont été basés sur la synthèse et l'étude des nouveaux systèmes ternaires dans le but d'améliorer leurs propriétés physiques. A. Boutarfaia [8] s'est intéressé au système :  $x\text{PbZrO}_3$   $y\text{PbTiO}_3$   $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$ .

La frontière morphotropique de phase du système ternaire est mis en évidence à l'aide de la méthode d'addition géométrique, en fait la phase rhomboédrique se forme à  $X_R > 45$  tandis que la phase tétragonale se forme à  $X_T < 44$ . Les deux phases coexistent à  $X = 0.44-0.45$ . Plusieurs autres systèmes ont été étudiés tel que : PMN-PCN-PZ [9], PNN-PZN-PZT [10], PMN-PNN-PZT [11], PMW-PMN-PZT [12], PZN-PZ [13], PMN-PT [14], PMMN-PZT [15], PMN-PZN-PZT [16], PMN-PMS-PZT [17], PNN-PT [18], PMSPZT [19], PZN-PZT, PNN-PZT [20-23].....etc

### III. 3. Synthèse

La synthèse de nos échantillons a été faite par la méthode céramique (la voie solide), définie de façon détaillée dans le chapitre II. La formule chimique des échantillons que nous avons choisie pour cette étude est  $0.01\text{Pb}(\text{Mo}_{1/3}\text{Fe}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -( $0.99-x$ ) $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  abrégée comme suit PZT-PMF-PZN.

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

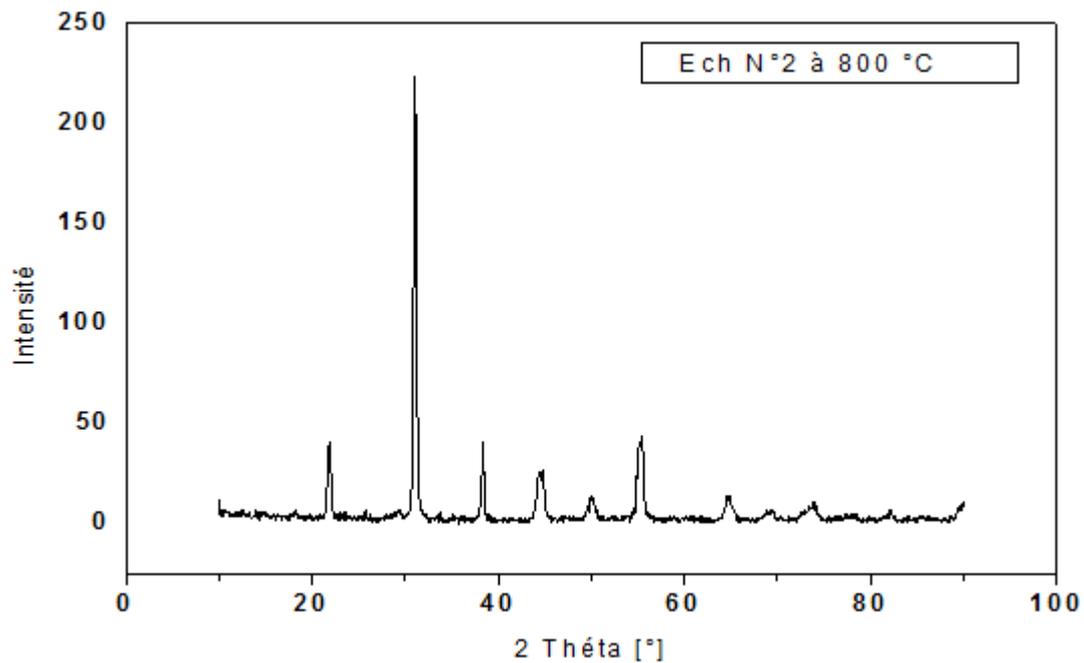
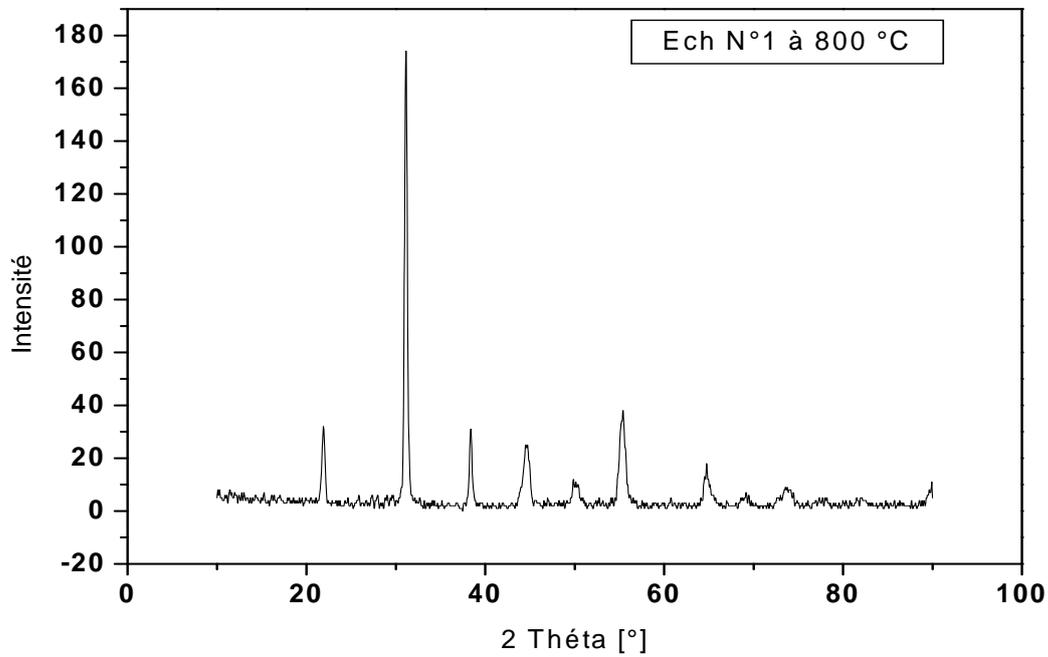
- Le dopage au site B du PZT de 0 à 7%.
- Les températures de frittage (1100, 1150 et 1180 °C).

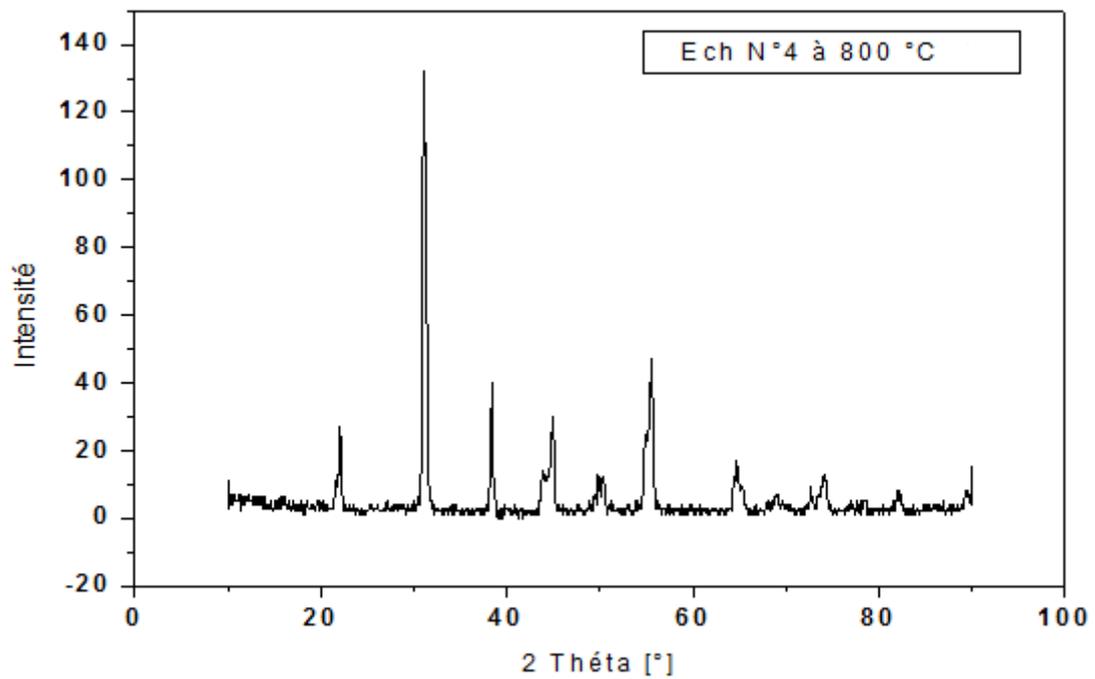
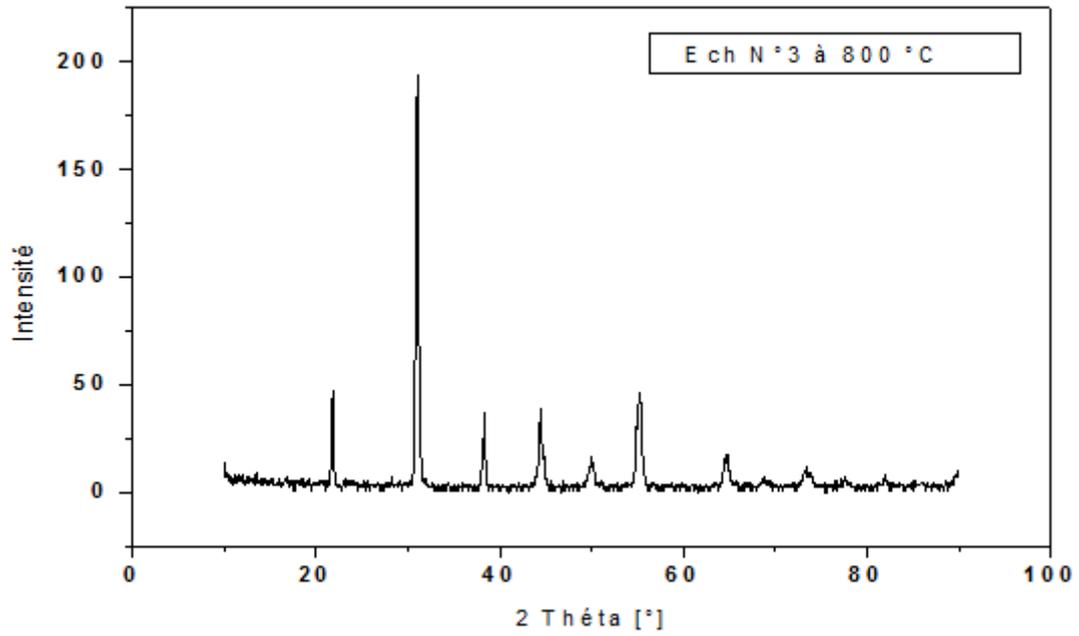
Toutes les conditions de stabilité de la structure pérovskite sont vérifiées.

### III.4. Caractérisation structurale

Les résultats de la diffraction des rayons X pour les compositions calcinées à 800 °C, sont illustrés dans la Figure III.1.

On peut constater qu'il n'y a pas une grande différence entre les spectres et que la Phase présente dans les compositions et la phase pérovskite.





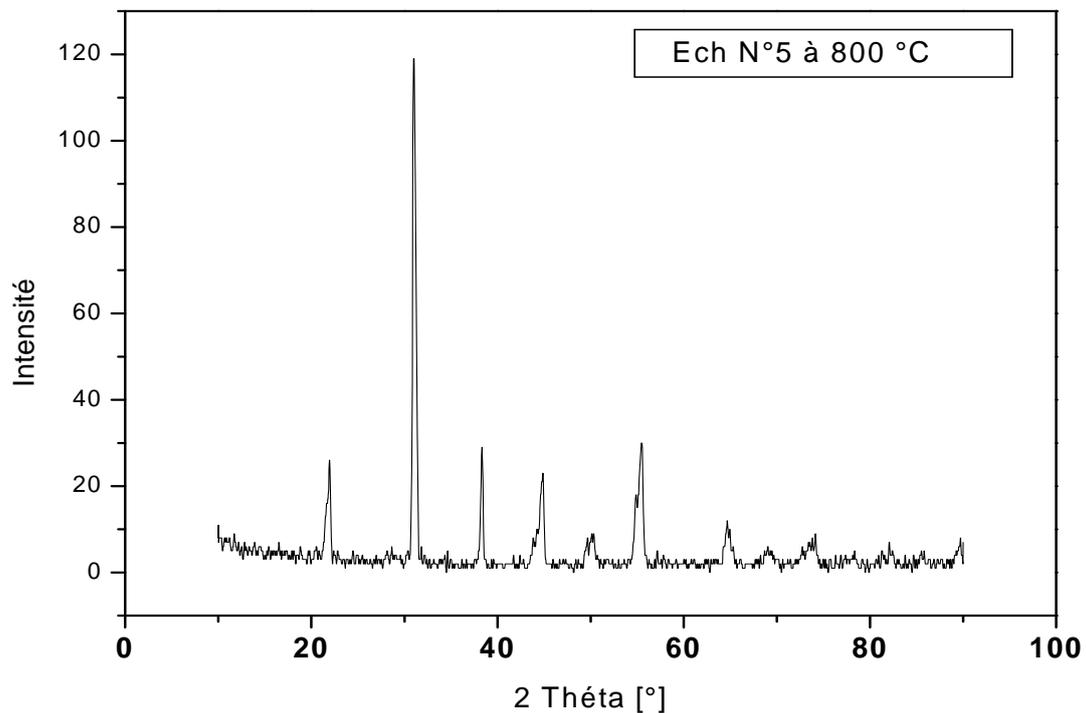


Figure III.1 : Diagramme DRX de PZT-PMF-PZN calcinée à 800 °C.

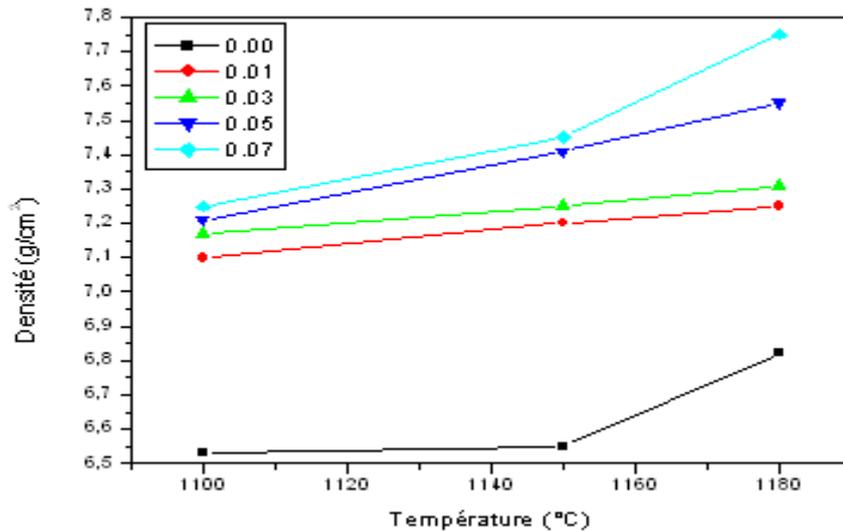
## III.5. Etude morphologique des céramiques PZT-PMF-PZN

### III.5.1. La densité

La densité de PZT-PMF-PZN est étudiée en fonction du taux de (Zn, Nb) et en fonction de la température de frittage. Cette étude est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage maximale.

#### ▼ Evolution de la densité en fonction de la température de frittage

Les courbes de la variation de la densité de tous les échantillons de PZT-PMF-PZN sont présentées en fonction de température de frittage sur la figure III.2.



**Figure III.2. Evolution de la densité en fonction de la température de frittage**

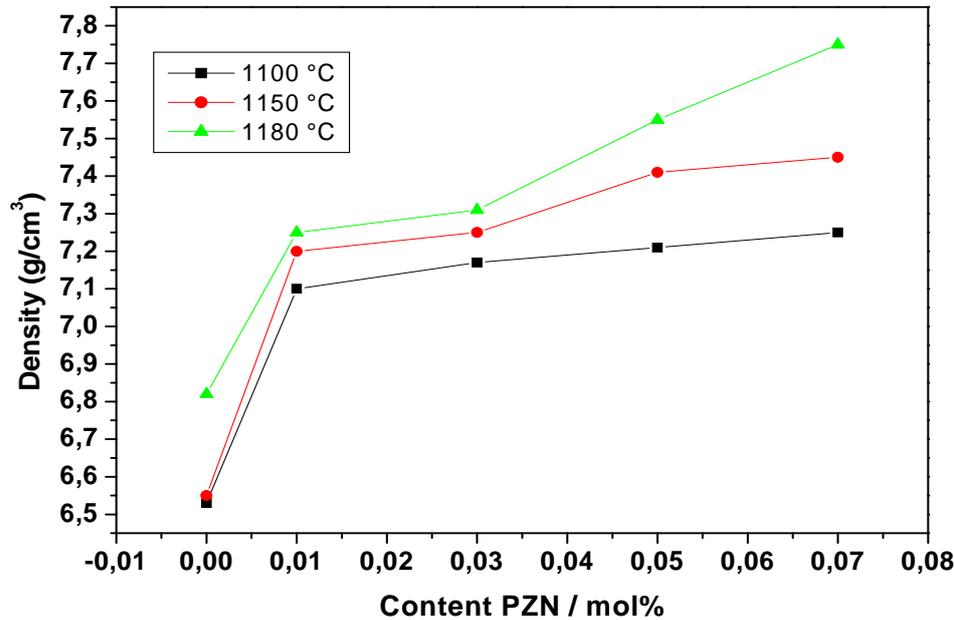
Les courbes de la variation de la densité en fonction de la température de frittage ont la même allure, c'est-à-dire la densité croît avec la température de frittage pour atteindre une valeur maximale de 1180°C, cette valeur est donc la température de frittage optimale.

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

La température de frittage optimale dépend de plusieurs paramètres tel que : l'addition des impuretés, la vitesse de frittage, le temps de maintien ainsi que la quantité de  $\text{PbZrO}_3$  ajoutée pour minimiser la volatilisation de  $\text{PbO}$ .

### ▼ Evolution de la densité en fonction de la composition

La variation de la densité en fonction du taux de (Zn, Nb) pour les différentes compositions frittées est illustrée sur les figures III.3



**Figure III.3. Evolution de la densité en fonction de la composition et de la température de frittage.**

La figure III.3 montre que la densité augmente avec l'augmentation de la concentration en (Zn, Nb) jusqu'à atteindre une valeur maximale, à 1180°C de 7.75g/cm<sup>3</sup>. Donc, l'échantillon N°5 présente la meilleure valeur de la densité

On peut prétendre que cette composition a les meilleures propriétés par rapport aux autres.

### III.5.2. La porosité

Les figures III.4 présentent la variation de la porosité en fonction de la température de frittage pour les différents échantillons. Nous constatons que l'allure des courbes de la porosité est l'inverse de celles de la densité, elle diminue jusqu'à un minimum qui correspond à la densité maximale.

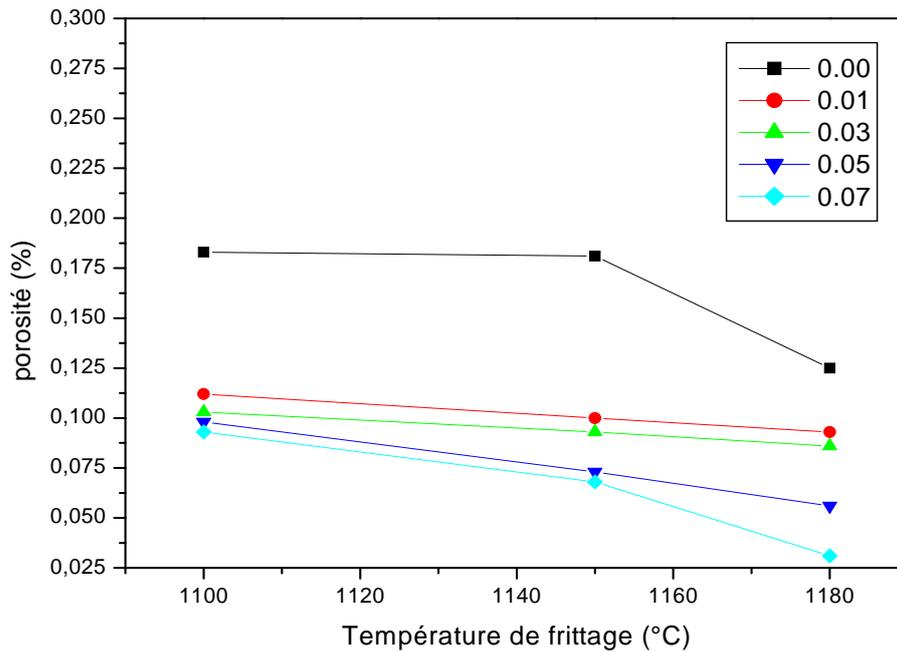


Figure III.4 Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage.

La valeur de la porosité pour l'échantillon N°5 (à 1180°C) est de 0.03(Fig III.4).

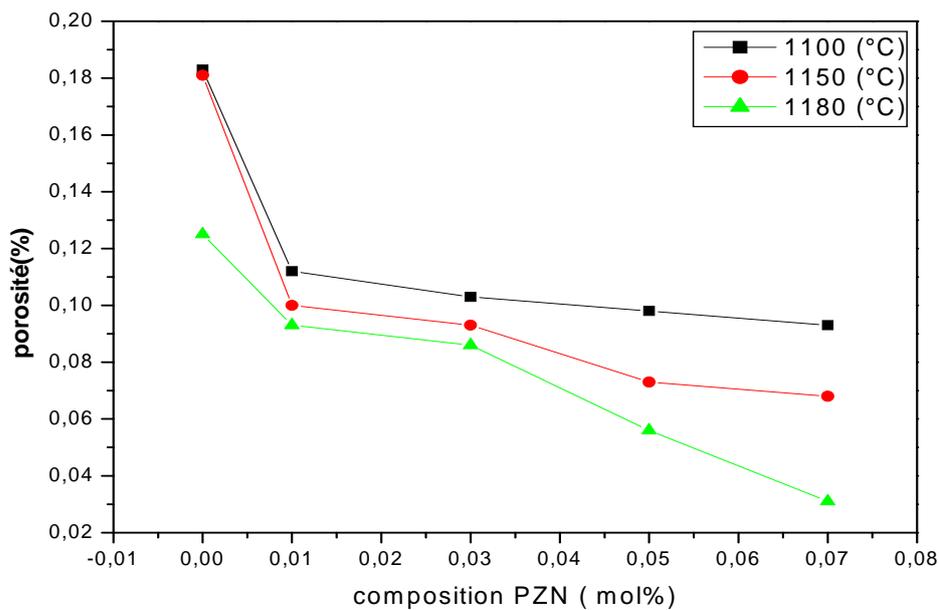


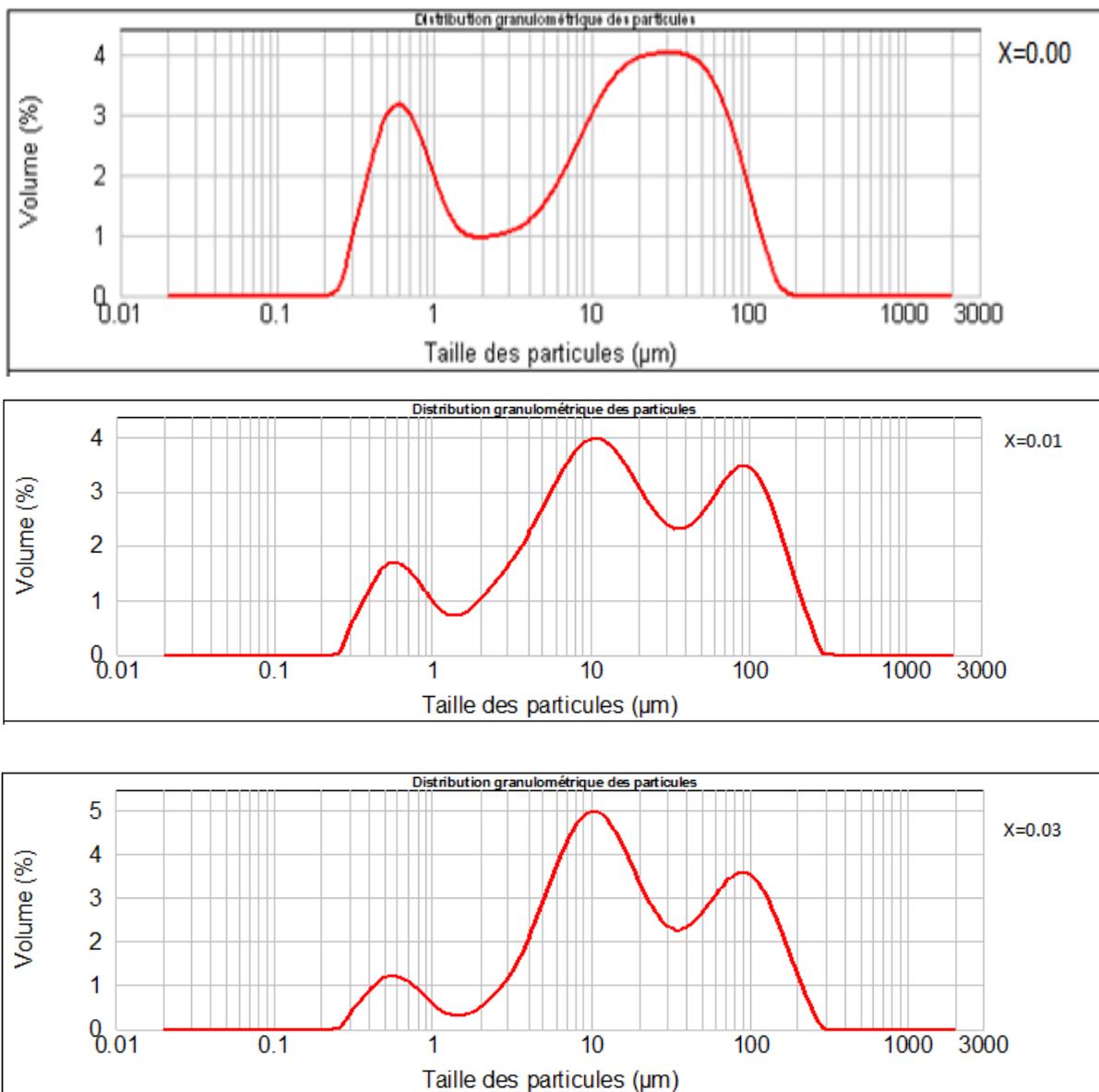
Figure III.5. Evolution de la porosité en fonction de la composition.

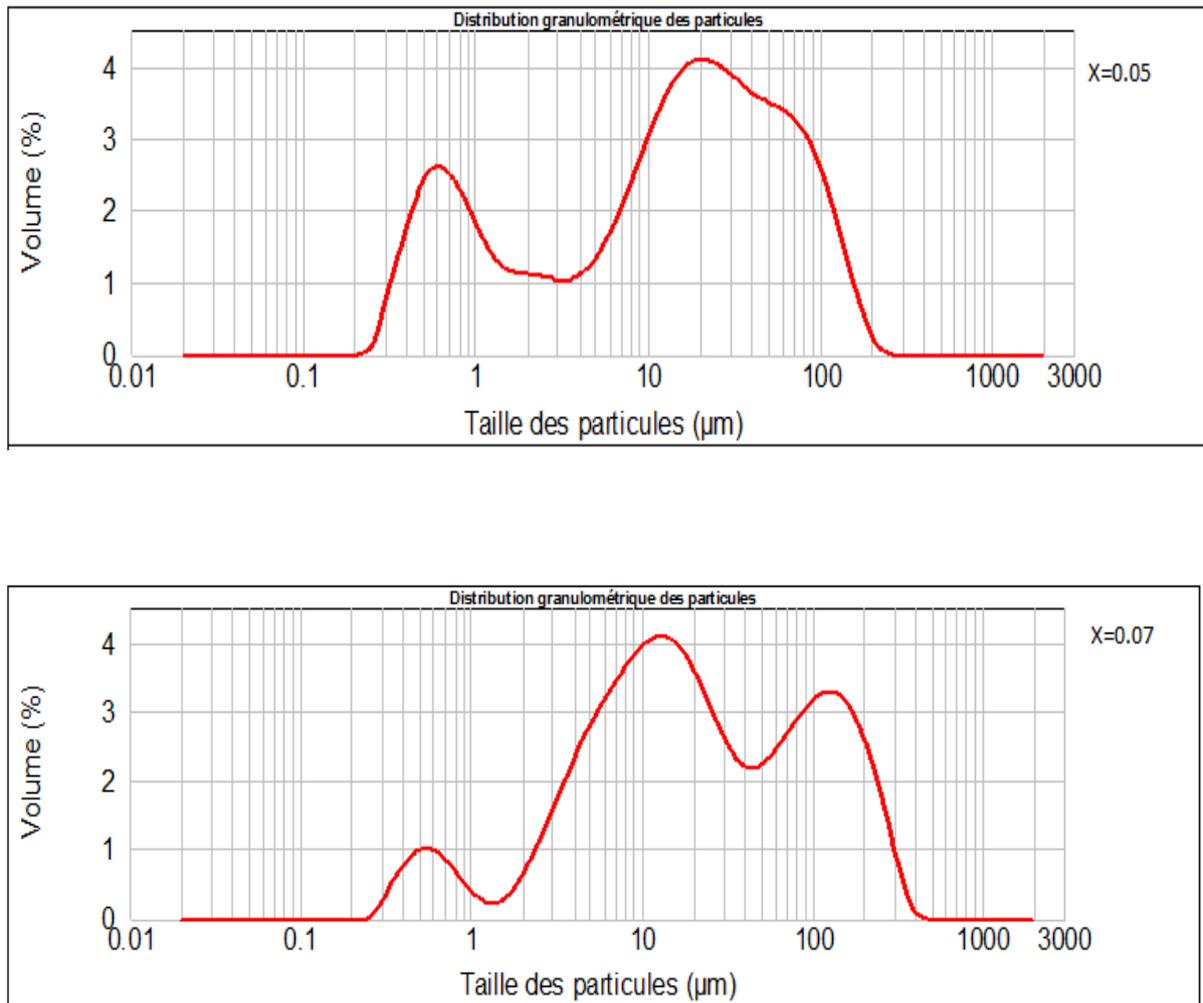
### III.5.3. Distribution granulométrique

Les mesures granulométriques ont été effectuées en voie liquide avec un granulomètre à diffusion Laser Malvern-Mastersizer 2000- Hydro 2000G.

La poudre est mise en suspension dans 600 ml d'eau distillée et est dispersée par ultrasons pendant 15 minutes. Le liquide circule en milieu fermé, la suspension est donc régulièrement dispersée par ultrasons, ce qui évite la formation et la prise en compte d'agglomérats.

La figure III.6 présente la distribution granulométrique en volume des poudres frittées à 1180 °C.





**Figure III.6. Distribution granulométrique des poudres frittées à 1180°C.**

Ces courbes présentent trois populations qui se confondent. L'intervalle granulométrique de ces poudres se situe entre 0,15 et environ 200 µm, avec une majorité des grains ayant une taille entre 13 et 18 µm.

On est assez loin des observations réalisées au MEB où l'on pouvait mesurer une taille moyenne de 0.5 et 1µm. La technologie de dispersion en milieu aqueux sous ultrasons ne permet pas de désagglomérer totalement ce type de poudre très fine. L'analyse granulométrique réalisée par diffraction laser reste donc très approximative dans ce cas.

Pour apporter plus d'informations sur la distribution granulométrique des poudres et obtenir une meilleure interprétation des résultats, nous avons observé nos échantillons au microscope électronique à balayage.

### III.5.4. Microscopie électronique à balayage

- **Taille des grains**

La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la forme et la taille des grains. Cette technique permet d'estimer la distribution granulométrique, la taille moyenne des grains après frittage et d'évaluer qualitativement la présence ou l'absence de porosité. La figure III.7 présente les photographies prises par le microscope électronique à balayage (MEB) pour les compositions dopée par (Zn, Nb) à la température de frittage 1180°C.

A première vue, les échantillons semblent homogènes et il ne semble pas y avoir de grains de la phase pyrochlore qui sont identifiables par leur forme pyramidale [24]. La taille moyenne des grains augmente avec l'augmentation de la composition de (1-2  $\mu\text{m}$ ) pour les céramiques avec  $x= 0.0, 0.01$  et  $0.03$  jusqu'à (5-7 $\mu\text{m}$ ) avec  $x= 0.05$  et  $0.07$  pour former une solution plus dense (taille moyenne plus grande et distribution granulométrique plus large) et donc non poreuse. Dans les PZT dopés la compensation de charge peut se produire par diminution du nombre de lacunes d'oxygène. Qui entraînent le grossissement des grains pendant le frittage.

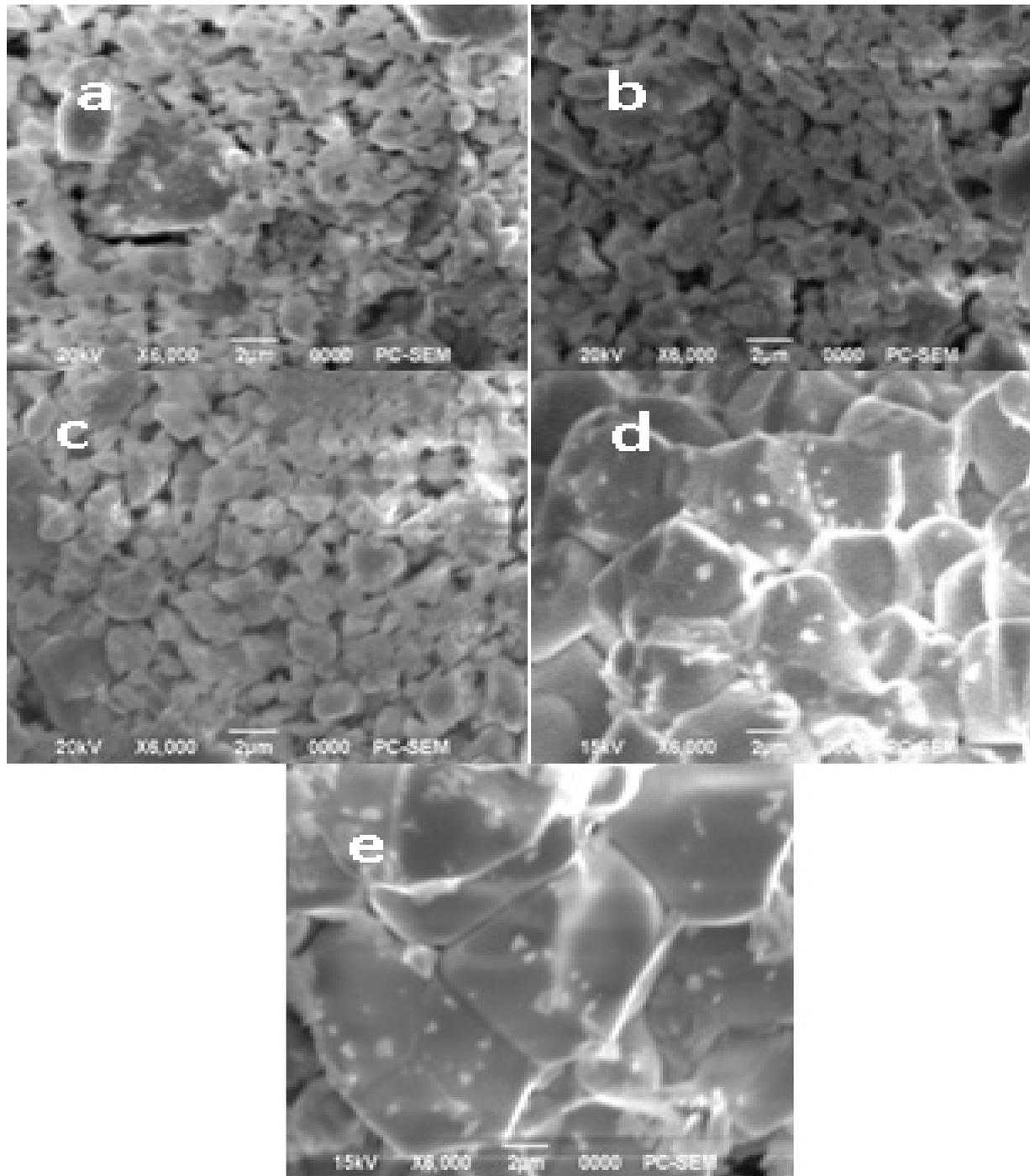


Figure III.7. : les photographies des compositions dopée par (Zn , Nb) à la température de frittage 1180°C.

### III.6. Diffraction des rayons X

#### III.6.1. Phases cristallographiques

Les spectres de diffraction typiques d'une structure PZT sont illustrés par les figures III.8 (a), (b) et (c). Nous pourrons les comparer par la suite aux spectres de diffractions obtenues pour nos mélanges. Nous tiendrons compte dans notre comparaison du fait que les

réflexions notées par T sont attribuées à la phase quadratique, celles notées R sont attribuées à la phase rhomboédrique. Un triplet de raies (figure III.8) autour de  $2\theta = 43^\circ$  et  $45^\circ$  indique qu'il s'agit d'échantillons d'un mélange de phases quadratique et rhomboédrique (T+R) [25].

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

Les allures des raies de (T+R) peuvent être représentées de plusieurs façons selon les figures III.9 (a), (b) et (c) [26].

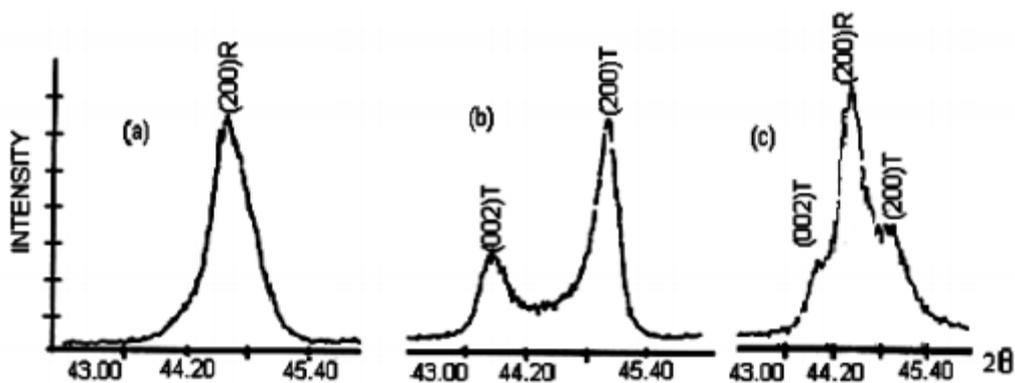


Figure III.8: Spectres de diffraction typiques des phases: tétragonale (T), rhomboédrique (R) et la phase tétragonale-rhomboédrique (T+R).

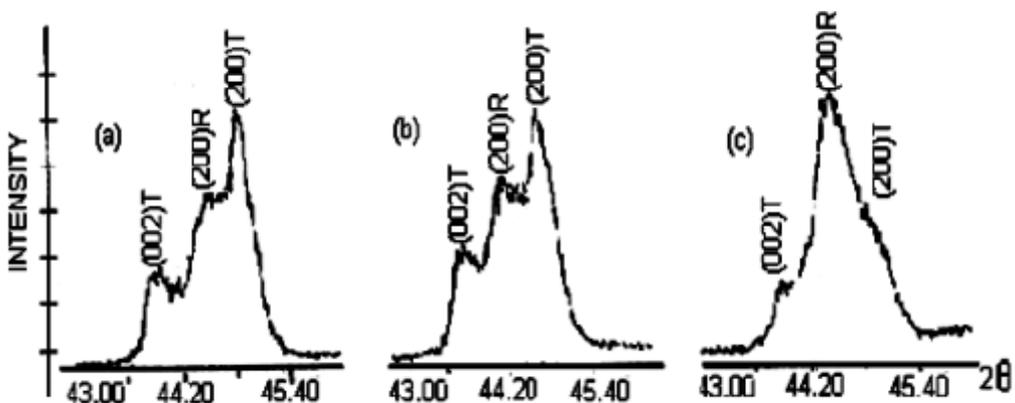


Figure III.9: Différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R).

Il est à noter que de nombreux chercheurs ont reporté que la coexistence des phases tétragonale (T) et rhomboédrique (R) peut être détectée dans plusieurs régions du diagramme de diffraction des rayons X, elle n'est pas comprise dans telle ou telle région du spectre. Le tableau III.1 ci-dessous résume les régions en  $2\theta$  les plus importantes concernant la coexistence des phases R et T.

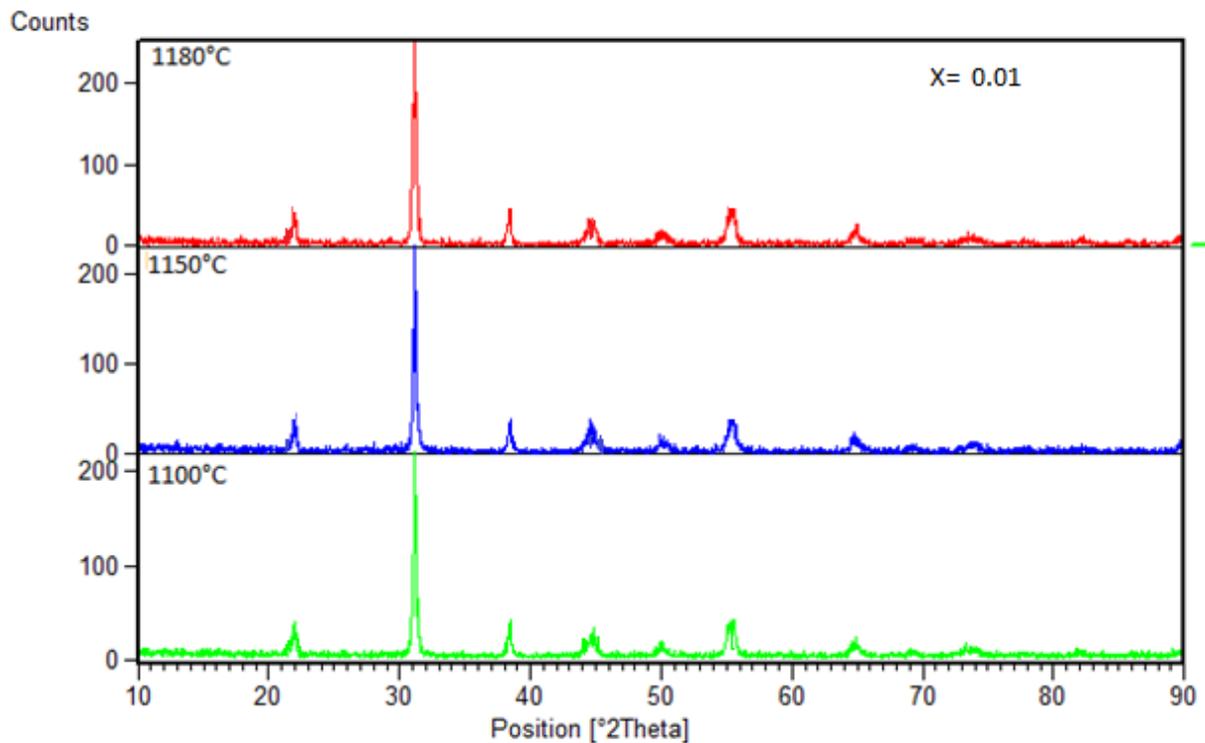
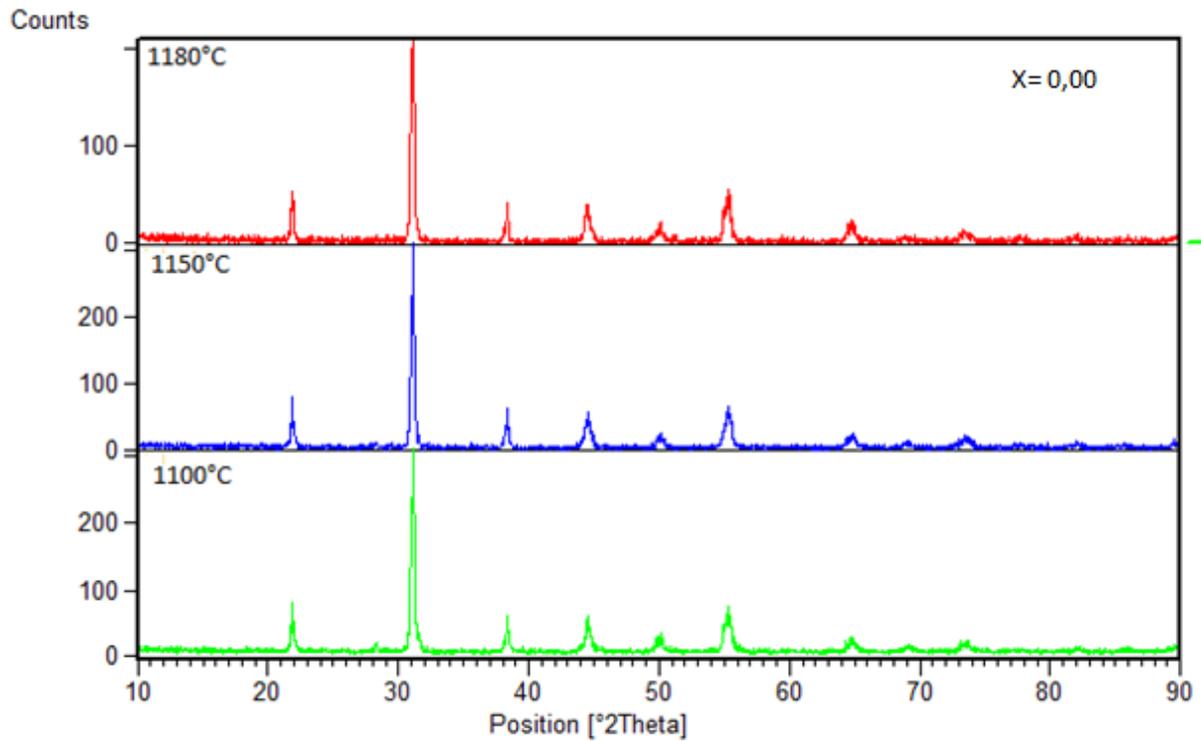
**Tableau III.1: Région de coexistence des phases Tétragonale-Rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant.**

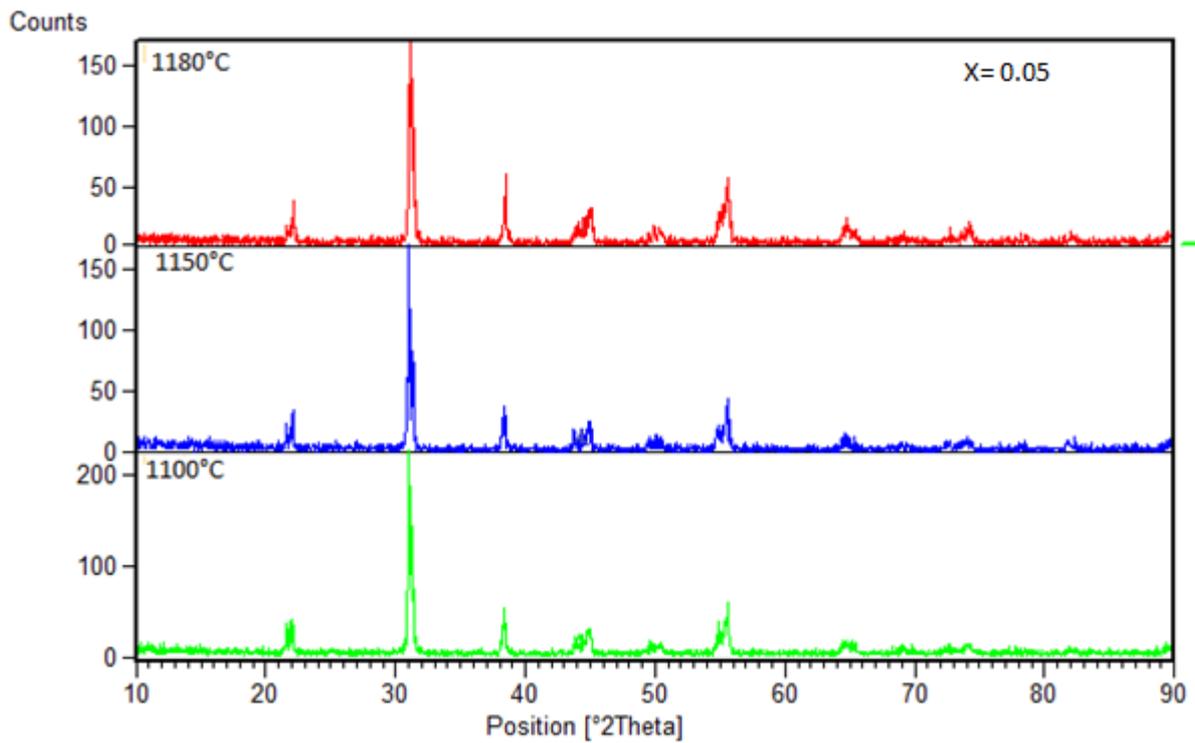
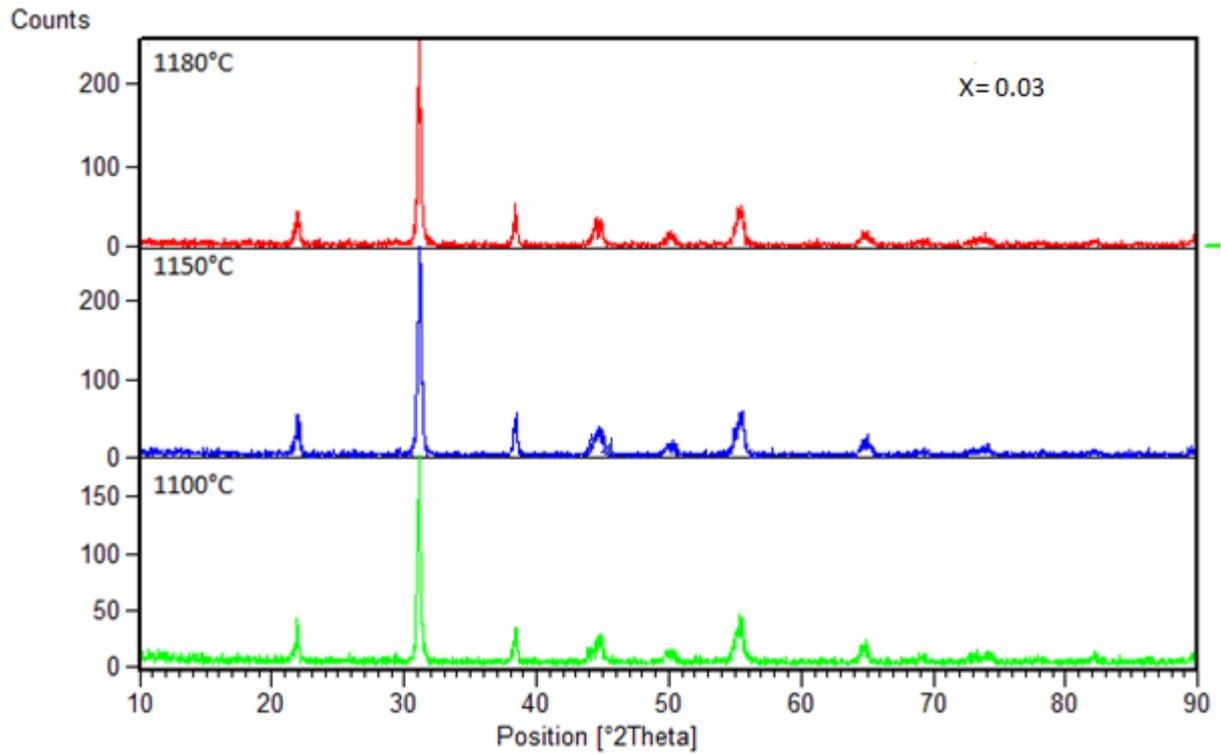
$2\theta$	$(HKL)_T$	$(HKL)_R$
21-23	(001) et (100)	(100)
30-33	(101) et (110)	(110) et (10-1)
37-40	(111)	(111) et (11-1)
43-47	(002) et (200)	(200)
53-56	(112) et (211)	(211) et (2-1-1) et (21-1)

Les composés de PZT-PMF-PZN qui sont frittés à différentes températures de frittage, sont soigneusement broyés, puis analysés par diffraction des rayons X pour établir les phases cristallographiques: tétragonale, rhomboédrique et tétragonale-rhomboédrique.

Les diagrammes de diffraction sont enregistrés dans le domaine angulaire  $10 < 2\theta < 90$  qui semble être suffisant pour l'identification des différentes phases. La diffraction des rayons X sur tous nos échantillons de PZT-PMF-PZN est effectuée à température ambiante.

La figure III.10 rassemble les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres frittées à 1100, 1150 et 1180 °C. Ces diffractogrammes permettent d'identifier les phases présentes à différentes températures de frittage et leur évolution avec le taux de PZN. Sur ces diffractogrammes on remarque la présence des pics caractérisant la structure pérovskite et nous pouvons identifier la phase rhomboédrique pour l'échantillons non dopé à différentes températures de frittage, elle est caractérisée par un pic simple correspondant aux plans cristallins (200) compris entre  $43^\circ$  et  $45^\circ$  ( $2\theta$ ). Pour les échantillons dopés avec 1, 3, 5 et 7 % de PZN leur spectres présentent une coexistence des deux structures tétragonale et rhomboédrique, dont les pics principaux correspondent aux plans cristallins (002), (200) pour la phase tétragonale et (200) pour la phase rhomboédrique qui apparait autour de  $2\theta = 43^\circ$  et  $45^\circ$





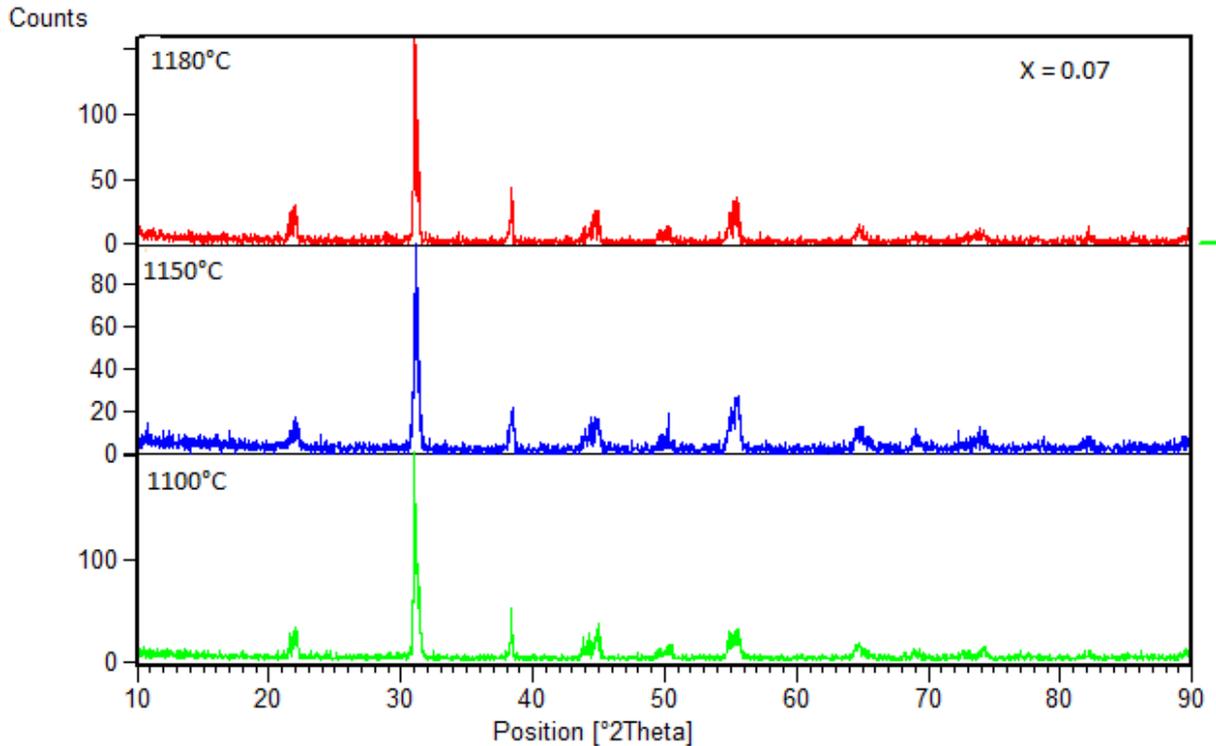


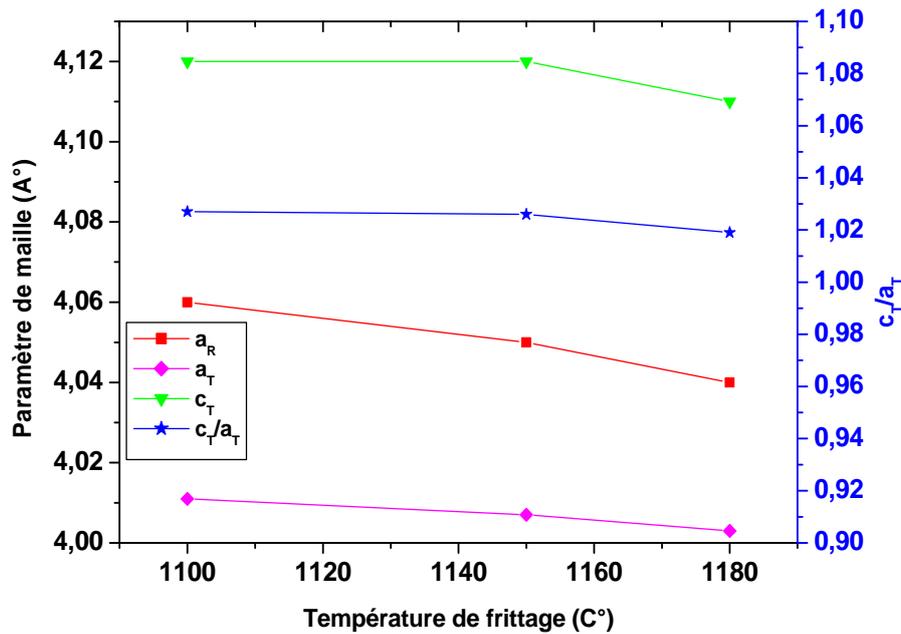
Figure III.10 : Diagrammes de DRX pour les échantillons frittés à 1100, 1050 et 1100 °C.

### III.6.2. Evolution des paramètres de maille des PZT-PMF-PZN

#### ➤ Evolution des paramètres de maille en fonction de la température de frittage

Compte tenu de l'intérêt que nous portons aux changements des paramètres de maille en fonction de la température, nous avons étudié l'influence de la température de frittage (à 1100°C, 1150°C, 1180°C) sur les paramètres de maille des deux structures tétragonale et rhomboédrique de l'échantillon N° 5 ( $x = 0.07$ ).

La figure III. 11 montre l'évolution des paramètres de maille ( $a_R$ ,  $a_T$ ,  $c_T$ ) et le rapport de distorsion  $c_T/a_T$  en fonction de la température de frittage.



**Figure III. 11** Evolution des paramètres de maille et de rapport de distorsion de l'échantillon N° 5 ( $X=0.07$ ) en fonction de la température de frittage

On voit bien que la valeur de paramètre de maille ( $a_R$ ) a varié très peu et reste presque la même lorsqu'on passe de la température de frittage de 1100 °C à 1180°C, et la même remarque pour les deux paramètres ( $a_T$ ,  $c_T$ ). La structure de PZT-PMF-PZN est stable, cette stabilité peut être reliée à la diminution du rapport de distorsion  $c_T/a_T$  à la température optimale 1180 °C.

#### ➤ Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition

A une température fixe à 1180 °C, nous avons étudié l'évolution des paramètres de maille notre solution en fonction de la composition en PZN (figure III. 12). Nous remarquons que les paramètres de maille sont très sensibles à la variation de la composition. La variation de ces paramètres est reliée à la distorsion de la structure rhomboédrique, défini par le rapport  $c_T/a_T$ , qui diminue lorsque la concentration de PZ croît.

L'influence de la substitution du Zr, Ti par les dopants sur les paramètres de maille peut être expliqué par la différence entre les rayons ioniques.

La coexistence des phases T + R est due à la variation de la composition microscopique produite dans les matériaux, qui ne peut pas fournir une vraie homogénéité dans les solutions solides.

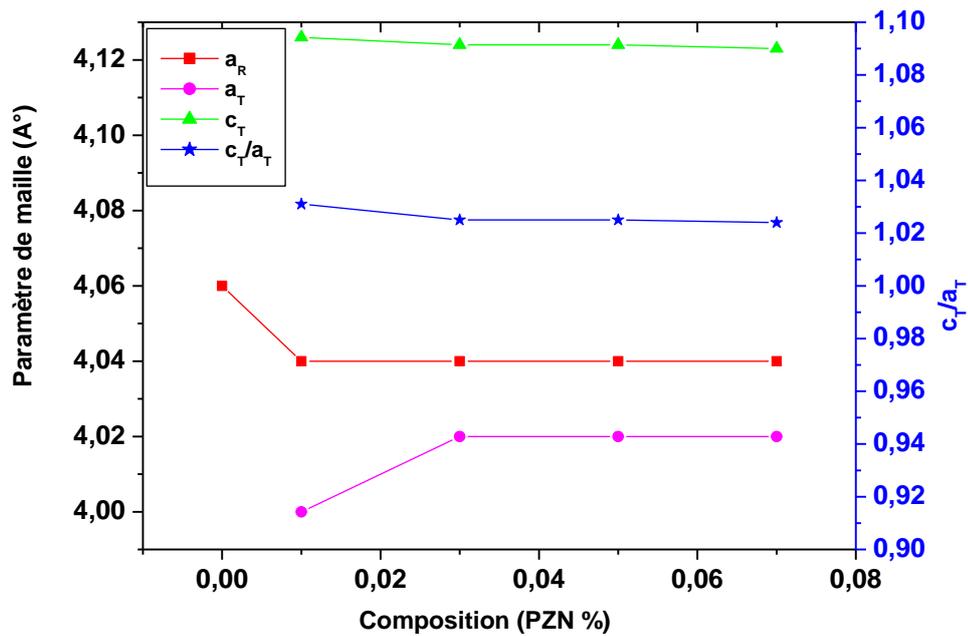


Figure III. 12 Evolution des paramètres de maille et de rapport de distorsion en fonction de la composition.

### III.7. Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons été amenés à synthétiser des poudres à base de PZT substitué au Mo, Fe, Zn et Nb par voie solide. Nous, présenterons dans cette partie, la localisation de la frontière morphotropique de phase (FMP) dans notre système.

Les structures cristallographiques des céramiques de type PZT dopé ont été caractérisés par trois méthodes : XRD (analyse d'addition géométrique), analyse granulométrique et le MEB. D'après les résultats d'identification des phases des compositions près de la FMP, on a constaté que la ligne de transition tend vers les régions riches en Zn et le Nb dans toutes les compositions.

L'effet de la température de frittage sur la densité et la porosité a été étudié afin d'optimiser la température de frittage optimale qui correspond à la valeur maximale de la densité et à la porosité minimale car à cette température le matériau est de bonne qualité électrique.

Les paramètres de maille des deux structures tétragonale et rhomboédrique varié avec la variation de la composition en PZN.

## Bibliographie

- [1] T. Yamaguchi ,S.H.Sho, M. Maomori et H. Kuno , Ceram. Inter,2(1976)76.
- [2] A. Bouterfaia et S.E. Bouaoud ,Ceram. Inter, 22(1998)282.
- [3] Y. Xu. Ferroelectric materials and their applications. Amsterdam: NorthHolland,(1991).
- [4] SINGH A. P. et al, Low-temperature Synthesis of Chemically Homogeneous Lead Zirconate Titanate (PZT) Powders by a Semi-Wet Method, Journal Of Materials Science, 28, (1993)5050-5055.
- [5] N. ABDESSALEM, La frontière morphotropique de phase (FMP) dans le système ternaire :  $x\text{PbZrO}_3\text{-yPbTiO}_3\text{-zPb}(\text{Cr}_{1/5}\text{Zn}_{1/5}\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$ , Mémoire de magister, Université de Biskra(2001).
- [6] S. Zahi, et al, Dielectric and piezoelectric properties of  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$  ferroelectric ceramic system, Ceram. International 29 p35-39 (2003).
- [7] K. Mattai, Synthèse et caractérisation des propriétés piézoélectriques des céramiques dans le systhème ternaire :  $x\text{PbZrO}_3\text{-yPbTiO}_3\text{-zPb}(\text{Mg}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ . Mémoire de magister, Université de Biskra (2000).
- [8] A. Bouterfaia, Ceram , Inter, 27(2001)91.
- [9] MH. Lee, K. H. Kim, C. K. Yang, piezoelectric and dielectric properties of  $\text{Pb}(\text{Mg},\text{Nb})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Co},\text{Nb})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  system ceramic, in:proceeding of the IEEE ultrasonic symposium,1986,pp.422-428.

- [10] A.Njamjarurojana, S.Ural, S.H.Park, S. Anante, R.Yimnirum, K. Uchino,  
Piezoelectric properties of low temperature sintering in  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$   
- $\text{Pb}(\text{Zn,Ni})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  ceramics for piezoelectric transformer applications, *Journal of*  
*ceramics international*(2007).
- [11] Gui, Z,L, Li, L,L,T, Lin, H. Q and Zhang X, W, Low temperature sintering of lead  
magnesium nickel niobate zirconate titane (PMN-PNN-PZT) piezoelectric ceramic,  
with high performances, *ferroelectrics*,1990,101,93-99.
- [12] Z.L.Gui, L.T. Li, H.Q. Lin, X. W. Zhang, *Ferroelectrics* 101 (1990)93-99.
- [13] Y. Xu, *ferroelectrics materials and their application*, Elsevier Science Publishers  
b.v.1991.
- [14] N. vittayakorn, G. Rujianagul, X.Tan, M. T,Marquardet.D. P. Cann. J.  
*Appl.phys.*96,12(2004)5103.
- [15] Haiyan Chen, Xiaho Guo, Zhongyan Meng, Processing and properties of  
PMMNPZT quaternary piezoelectric ceramics for ultrasonic motors, *Materials chemistry and*  
*physics* 75(2002)202-206.
- [16] Zupei Yang, Xiaolian Chao, Rui Zhang, Yunfei Chang , Yao qiang Chen, Fabrication  
and electrical characteristics of piezoelectric PMN-PZN-PZT ceramic transformer,  
*Materials Science and Engineering B*138(2007)277-283.
- [17] Zupei Yang, Yunfei Chang, Ximei Zong, Preparation and properties of PZT-PMN-  
PMS ceramics by molten salt synthesis, *Materials Letters* 59 (2005)2790-2793.

[18] Ke-pichen, Chao Lei, Xiawen Zhang, Jun Wang, Morphotropic phase boundary in  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  solid solution system, *Materials Science and Engineering* B99(2003)487-490.

[19] Z.G.Zhu, B. S, Li, GR. Li, w.Z.Zhang, Q.R.Yin, Microstructure and piezoelectric properties of PMS-PZT ceramics, *Materials Science and Engineering* B117(2005)216-220.

[20] K. Uchino, *Solid state ionics* 108(1998)43.

[21] N. Vittayakorn, C. Punchmark, G. Rujianagul, X. Tan, D.P.Cann, *Curr. Appl. Phys* 6(2006)3.

[22] N. Vittayakorn, G. Rujagul, X.Tan, H.He, M.A.Marquardt, D. P Cann, *J. Electroceram*, 16(2006)141-149.

[23] N. Vittayakorn, G. Rujagul, tunkasiri, X. Tan, D.P.Cann, *Materials Science and Engineering* B108(2004)258.

[24] M. Ghasemifard, S. M. Hosseini, M. M. Bagheri-Mohagheghi, N. Shahtahmasbi, Structure comparison of PMN-PT and PMN-PZT nanocrystal prepared by gel-combustion method at optimized temperatures, *Physica E* 41(2009)1701-1706

[25] Khorsand Z, Majid W, Effet of solvent on structure and optical properties of PZT nanoparticles prepared by sol-gel method in infrared region, *Ceram Int*, 2011, 37 pp753-8.

[26] K. Raju, P. Reddy, Synthesis and characterization of microwave processed PZT material., *curr Appl Phys* 2010, 10, 31-5.

## **Chapitre IV**

### **Etude physique de la solution solide PZT-PMF-PZN**

#### **IV.1. Introduction**

Les propriétés diélectriques des matériaux sont parmi celles qui sont connues depuis l'Antiquité ; Les matériaux diélectriques connaissent par ailleurs un développement considérable, dû en particulier à l'impact croissant des technologies liées à l'électronique : un téléphone mobile peut contenir jusqu'à quelques centaines de condensateurs ! Outre leurs applications dans le domaine de l'électronique (condensateur haute performance, isolant), ces matériaux sont utilisés pour leurs propriétés piézoélectriques (détecteur de choc et d'accélération, sonar, haut-parleur...),

Plusieurs méthodes sont employées pour localiser les compositions correspondantes à la frontière morphotropique de phase (FMP), parmi lesquelles l'étude des propriétés physiques en fonction de composition en Zr (la constante diélectrique, le facteur de couplage, facteur de qualité mécanique...etc). L'étude de ces paramètres en fonction de la composition dans la solution solide  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  a montré que l'allure des courbes de chaque paramètre en fonction de la concentration de PZ ou PT présente une discontinuité à des compositions proches de la frontière mmorphotropique de phase.

Le composé PZT dopé d'un mélange d'oxydes ( $\text{Mo}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a été étudié structuralement dans le chapitre précédent (chap III). Il nous a semblé intéressant de compléter cette étude par une caractérisation physique. Il est donc intéressant de voir la réponse diélectrique et piézoélectrique sous l'influence de certains paramètres comme le taux de dopage et la température. Nous présenterons également les résultats relatifs à cette étude en se basant sur les résultats d'analyse structurale des rayons X et les résultats des travaux antérieurs [2-3].

## IV.2. Synthèse

Les échantillons ont toujours été synthétisés par réaction chimique à l'état solide suivant le même protocole et les conditions de synthèse décrit au chapitre II.

Les échantillons utilisés sous forme de pastille, frittés à 1100, 1150 et 1180 °C, sont revêtues sous air sur les deux faces d'une fine couche de patte d'Argent.

## IV.3. Caractérisation diélectrique et piézoélectrique

### IV.3.1. Étude des caractéristiques diélectriques

Lorsqu'on prend uniquement en considération les propriétés diélectriques, on choisit de préférence un matériau non polarisé, car cela permet d'obtenir une haute résistivité et une faible perte diélectrique. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un analyseur multifréquences LCR mètre combiné à un four programmable (0°C - 1200 °C) avec une vitesse de chauffage de 2 °C/min et à une fréquence de 1KHZ.

#### IV.3.1.1. La permittivité diélectrique relative ( $\epsilon_r$ )

##### ❖ Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage

L'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage pour l'ensemble des échantillons est représentée par la figure IV.1. On constate que la permittivité diélectrique augmente avec l'augmentation de la température de frittage, et atteint des valeurs maximales à 1180 °C. L'échantillon N° 5 ( $x= 0.07$ ) présente une meilleure valeur de la constante diélectrique (**36224.41**) comparable avec des autres valeurs des compositions frittées à 1180 °C.

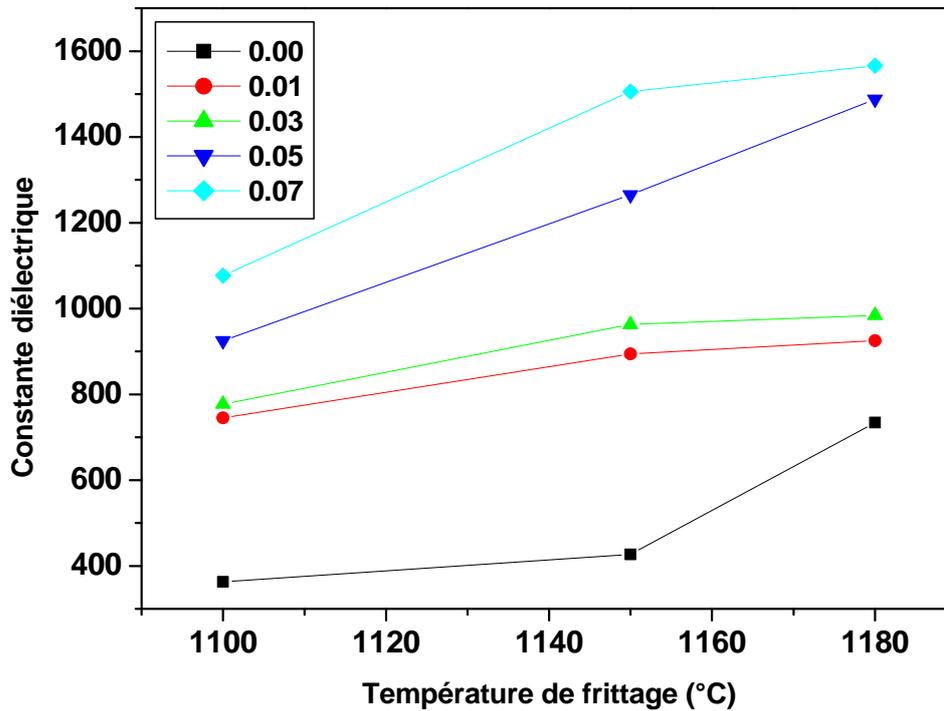
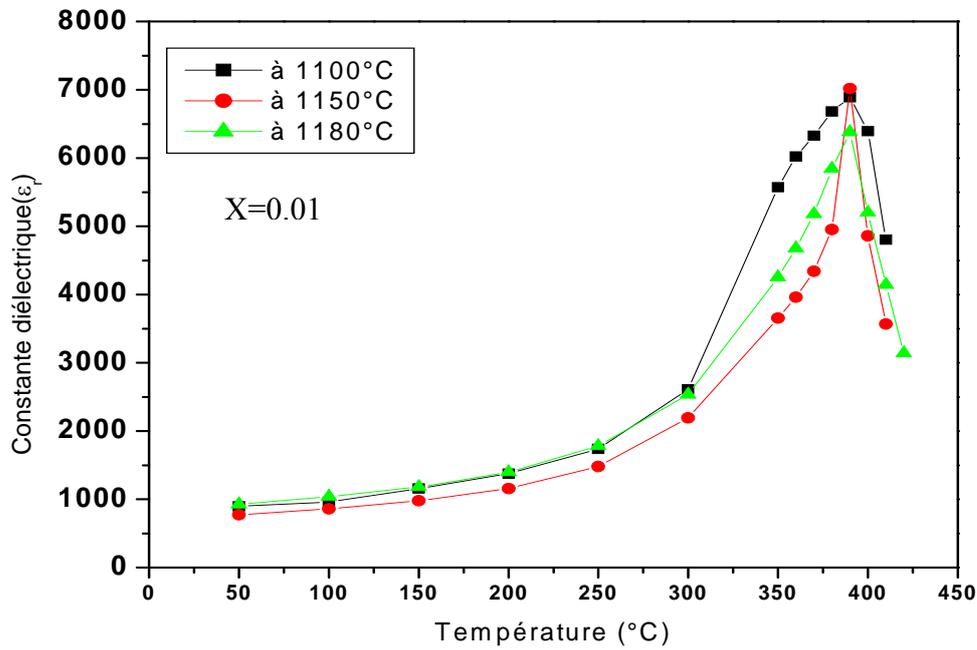
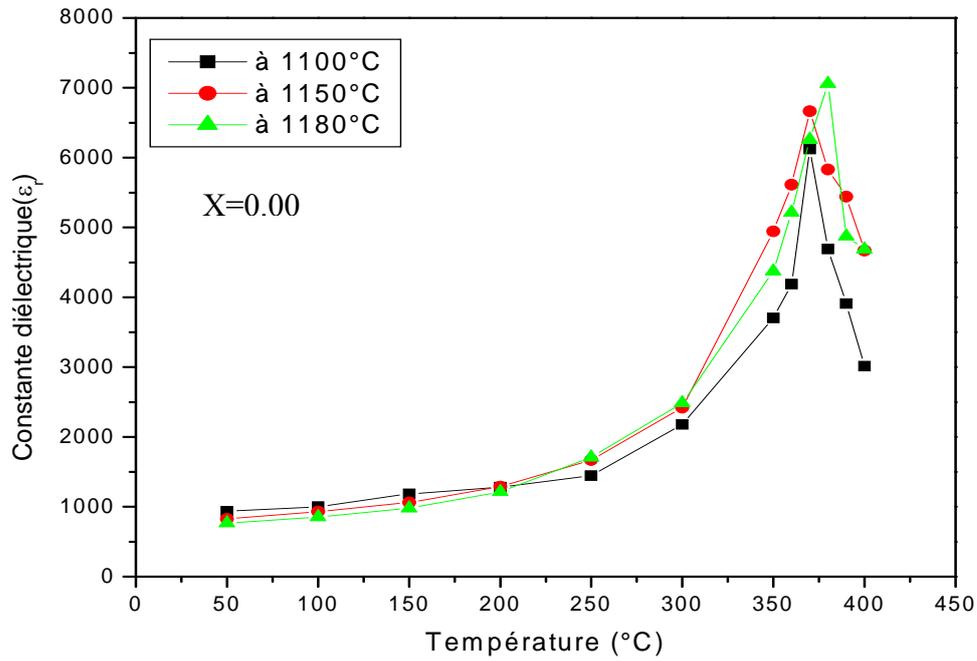


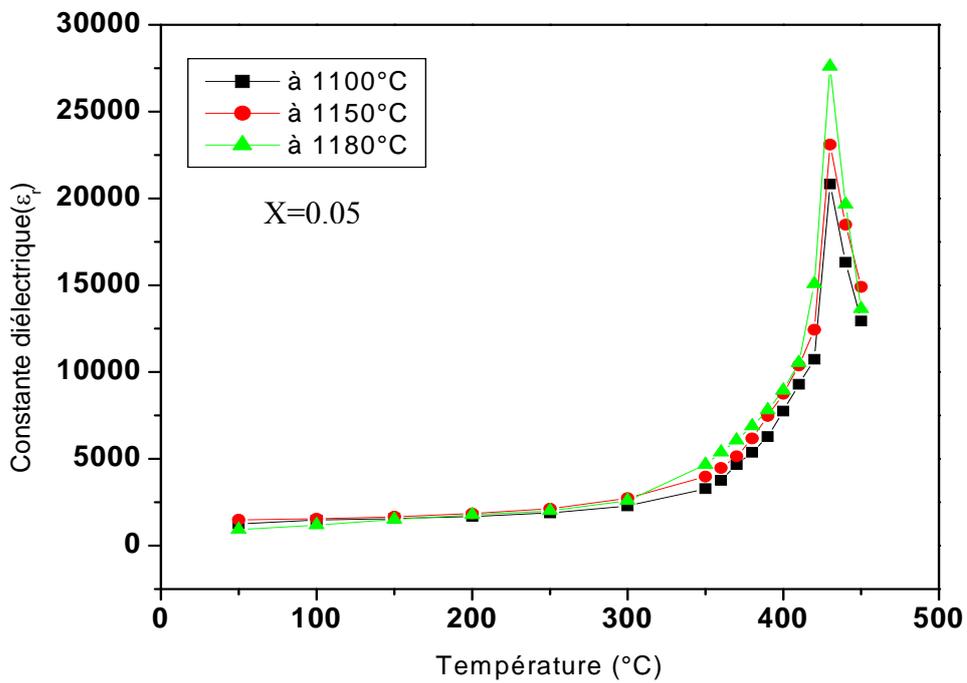
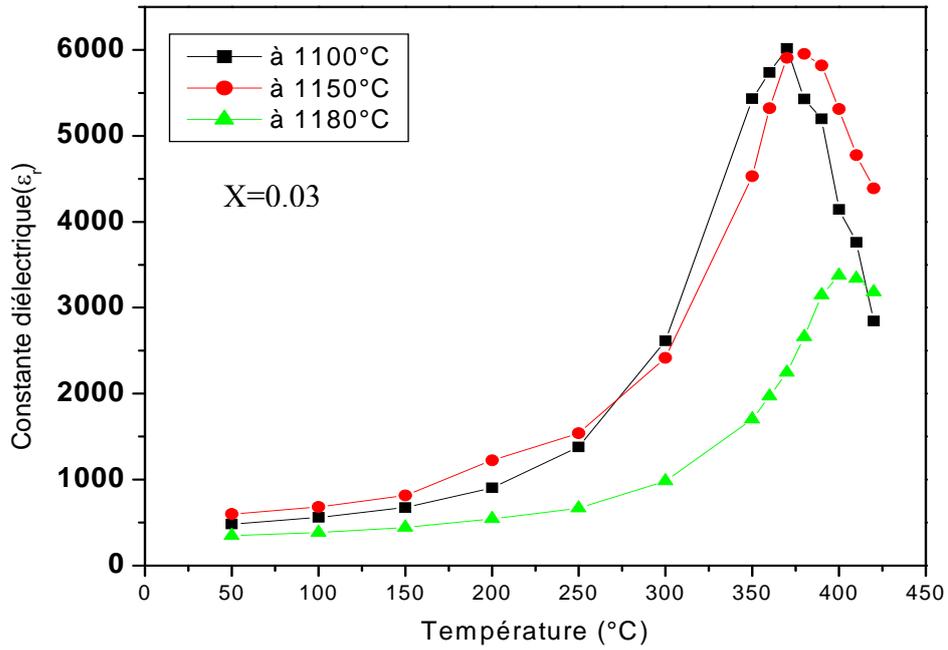
Figure IV. 1 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage

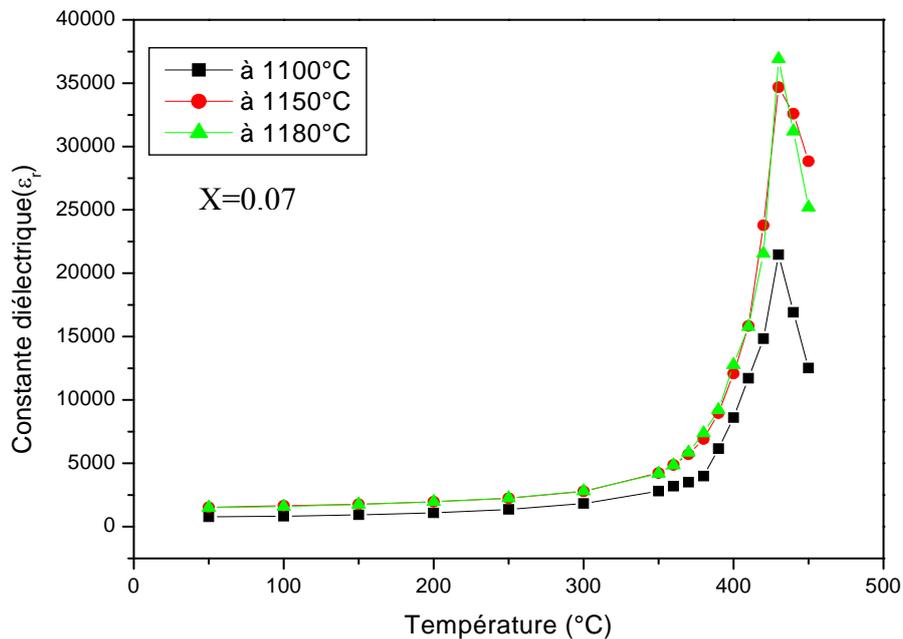
#### ❖ Évolution de la constante diélectrique en fonction de la température

Pour mieux comprendre l'étroite relation liant ces céramiques à la température, une étude systématique est réalisée sur tous les échantillons frittés à différentes températures.

Les figures IV.2 présentent l'évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température pour l'ensemble d'échantillons dopés de 0 % à 7 % respectivement. Les courbes  $\epsilon_r(T)$  présentent la même allure, c'est à dire augmentent avec la température en passant par un maximum puis diminuent. Bien évidemment, ces courbes diffèrent selon la position et l'intensité de leur sommet. Ce dernier, dont la température correspond à celle de la température de Curie  $T_C$ , est relié à la transition ferroélectrique-paraélectrique. Aux hautes températures, les céramiques perdent tous leurs caractères ferroélectriques (phase de haute symétrie) ; ceci explique la diminution de la permittivité diélectrique.







**Figure IV.2 : l'évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température pour l'ensemble d'échantillons dopés de 0 % à 7 %**

Les deux d'échantillons dopés de 5 % et 7 %, qui sont près de la *FMP*, présentent des valeurs élevées de la permittivité diélectrique. Notons, que l'échantillon dopé de 5 % présente une valeur de permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ ) allons jusqu'à **27590,69** et l'échantillon dopé de 7 %, sa permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ ) est de **36224.41**

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

### ❖ Évolution de la constante diélectrique en fonction de la composition en PZN

L'évolution de la constante diélectrique en fonction du taux de dopant à différentes température de frittage pour l'ensemble des échantillons est représentée par la figure IV.3. D'après cette figure, on constate que l'échantillon dopé avec 7 % de PZN présente de meilleures valeurs de la constante diélectrique comparable à d'autres valeurs des compositions et atteint une valeur maximale à 1180 °C. Ce maximum d'activité diélectrique peut être expliqué par la présence de plusieurs directions de polarisation spontanée relative à l'existence des deux structures rhomboédrique et tétragonale [5-6].

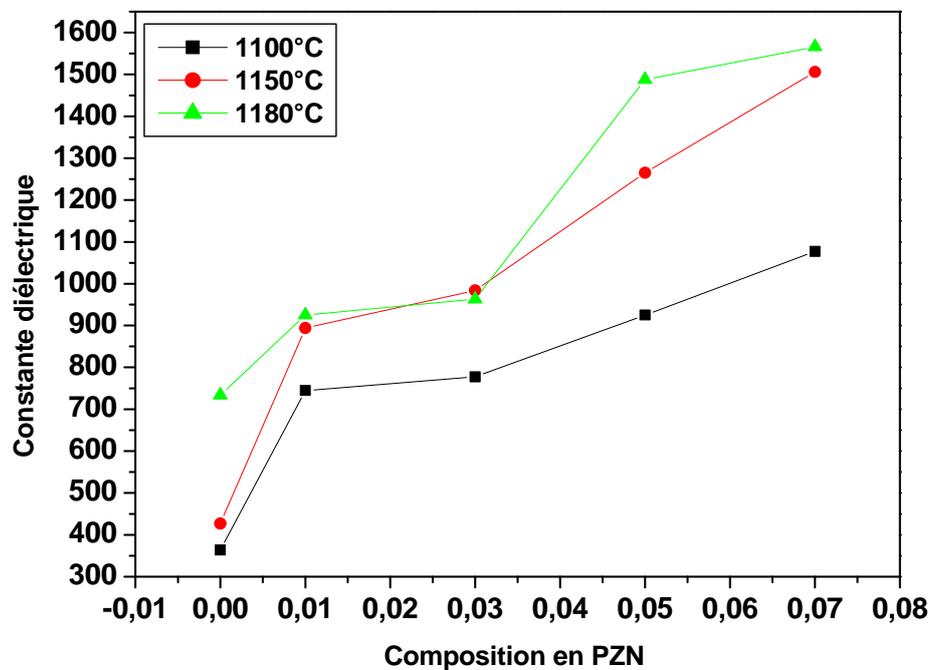


Figure IV.3 : Variation de la constante diélectrique en fonction de la composition en PZN à différentes températures de frittage.

#### IV.3.1.2. L'angle des pertes diélectriques ( $\text{tg } \delta$ ) (facteur de dissipation)

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

❖ Évolution de  $\text{tg } \delta$  en fonction de la température de frittage

La figure IV. 4 représente la variation de l'angle des pertes en fonction de la température de frittage (1100°C, 1150 et 1180 °C). On constate que le facteur de dissipation décroît avec l'augmentation de la température de frittage jusqu'à atteindre des valeurs minimales à la température 1180 °C pour l'ensemble des échantillons. A cette température, la valeur de l'angle des pertes est presque négligeable pour l'échantillon N° 5 (de l'ordre 0,142) comparait avec les autres valeurs de différents échantillons.

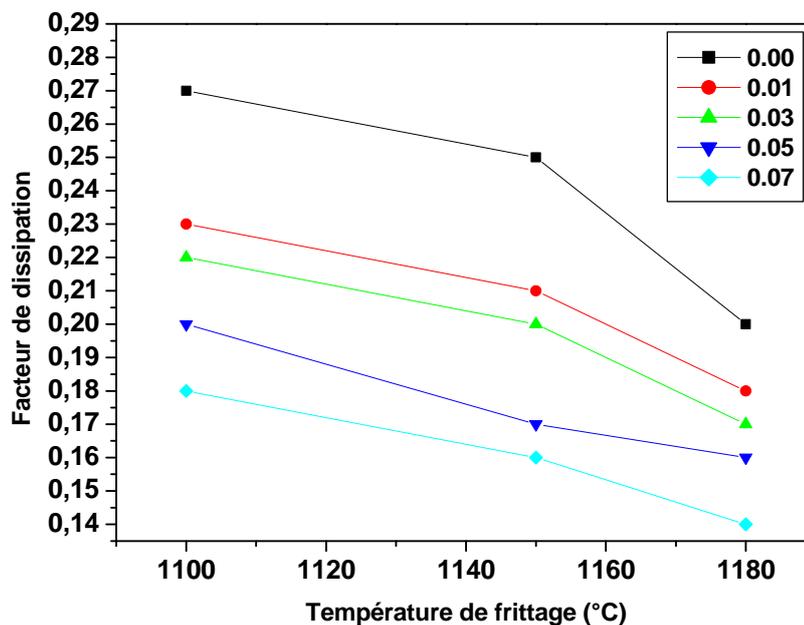
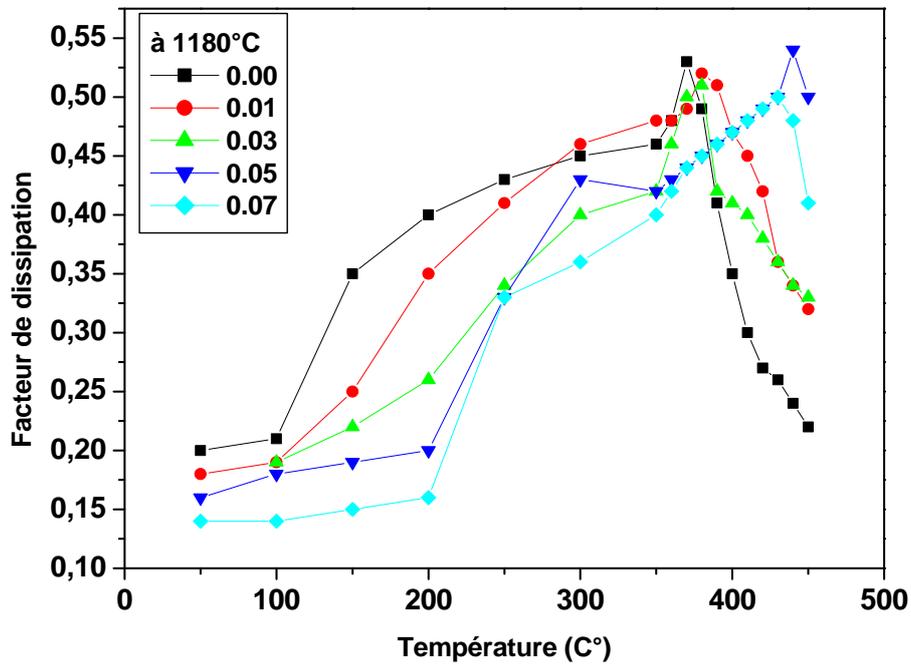
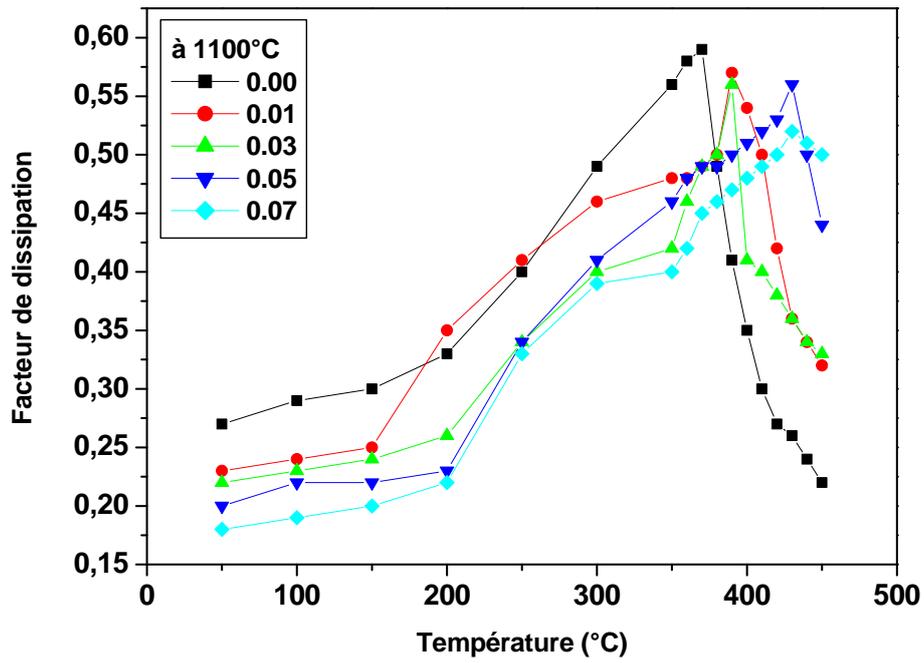
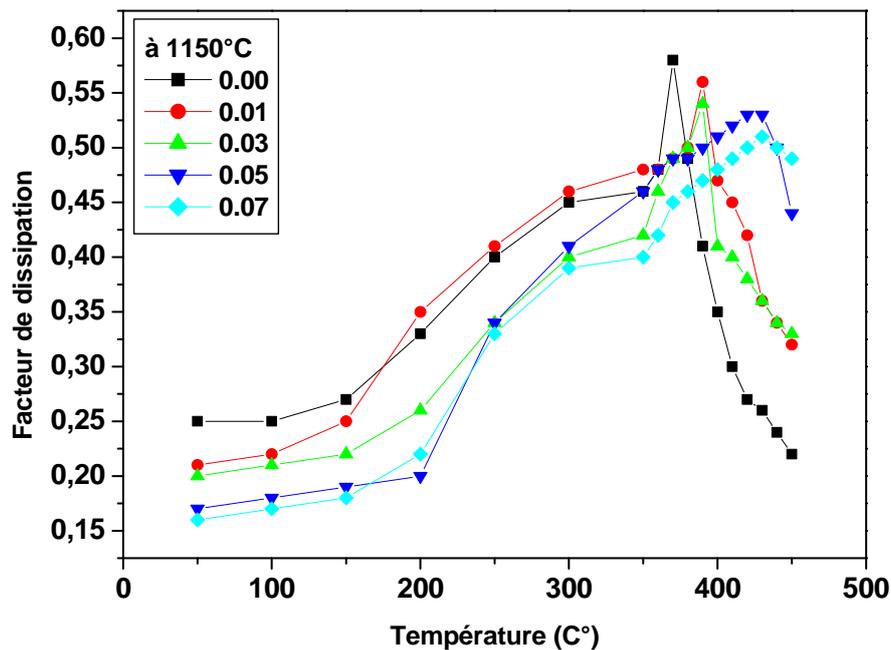


Figure IV. 4 : Evolution de  $\text{tg } \delta$  en fonction de la température de frittage

❖ Évolution de  $\text{tg } \delta$  en fonction de la température

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





**Figure IV. 5 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons frittés à 1100 °C, 1150 °C, et 1180 °C**

Les courbes donnent les variations de  $\text{tg}\delta$  gardent la même forme (allure) quand on fait varier la température de frittage. L'existence d'une transition de phase F-P se traduit sur ces courbes par une variation plus ou moins brutale des pertes diélectriques.

L'angle des pertes croît avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur maximale à la température de transition, qui traduit un maximum des pertes diélectrique du mélange, puis il diminue. Cette diminution causée par l'augmentation de la température entraîne une détérioration des propriétés du matériau qui sont liées au mouvement des murs de domaines [7-8].

#### ❖ Évolution de $\text{tg}\delta$ en fonction de la composition en PZN

La variation de l'angle des pertes diélectriques en fonction du taux de dopant à différentes températures de frittage pour l'ensemble des échantillons est représentée par la figure IV.6. D'après cette figure, l'angle de perte diélectrique décroît avec l'augmentation du taux de PZN à différentes température de frittage jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur minimale de 0.14 % pour l'échantillon dopé avec 7 % de PZN à une température de 1180 °C. Ceci

confirme, une fois de plus, que l'échantillon dopé avec 7 % de PZN est plus dense que les autres échantillons et 1180 °C représente la température de frittage optimale.

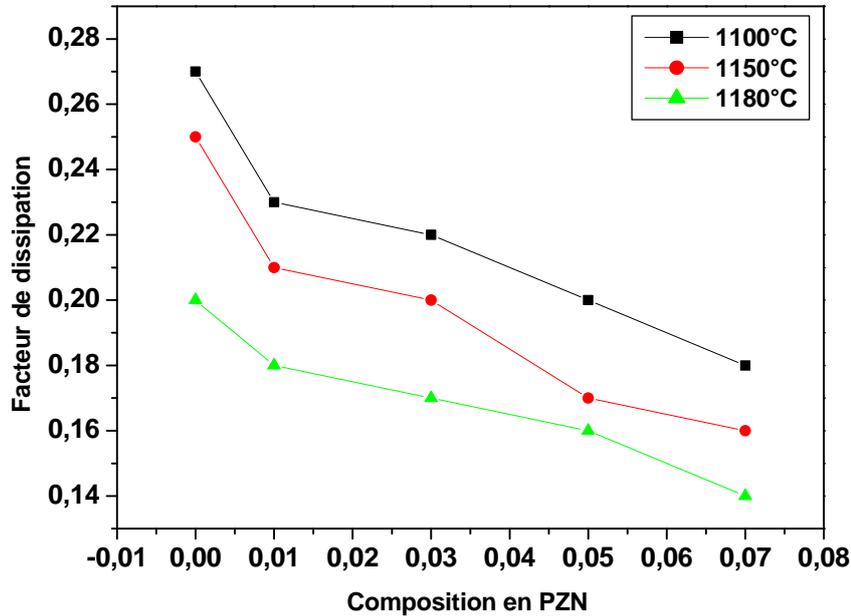


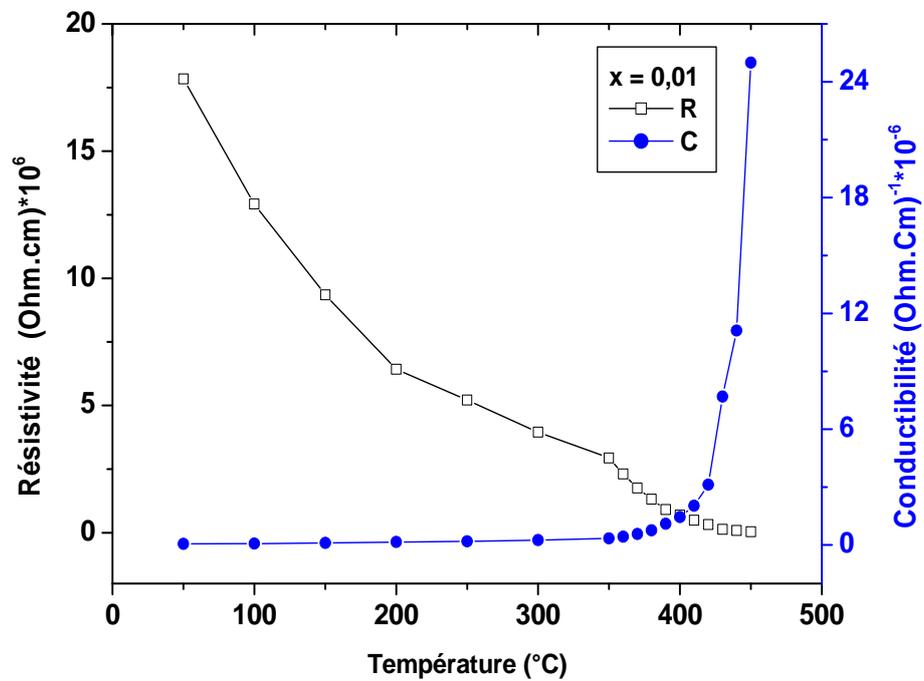
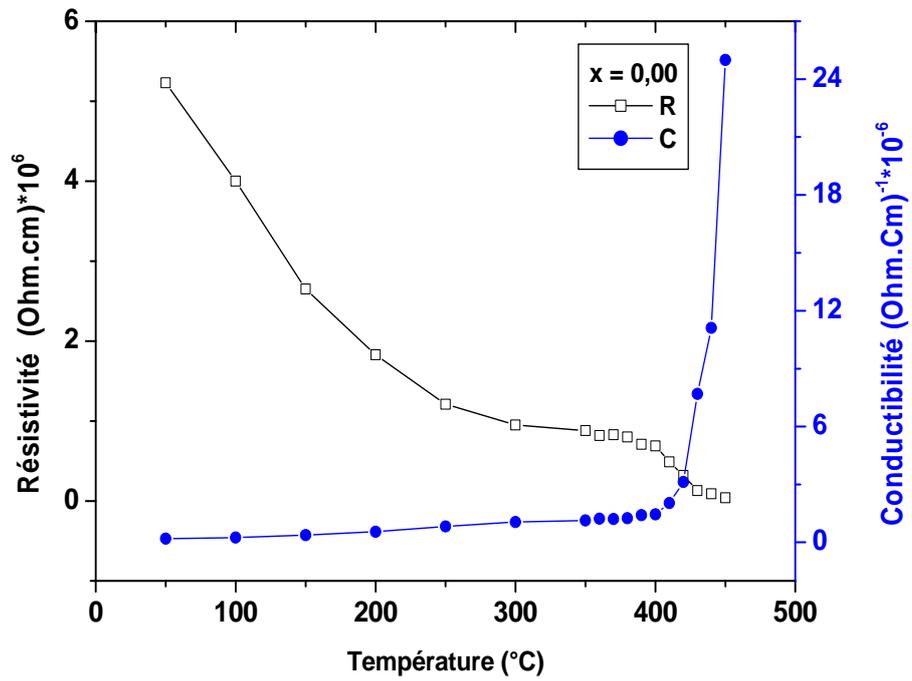
Figure IV. 6 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la composition en PZN

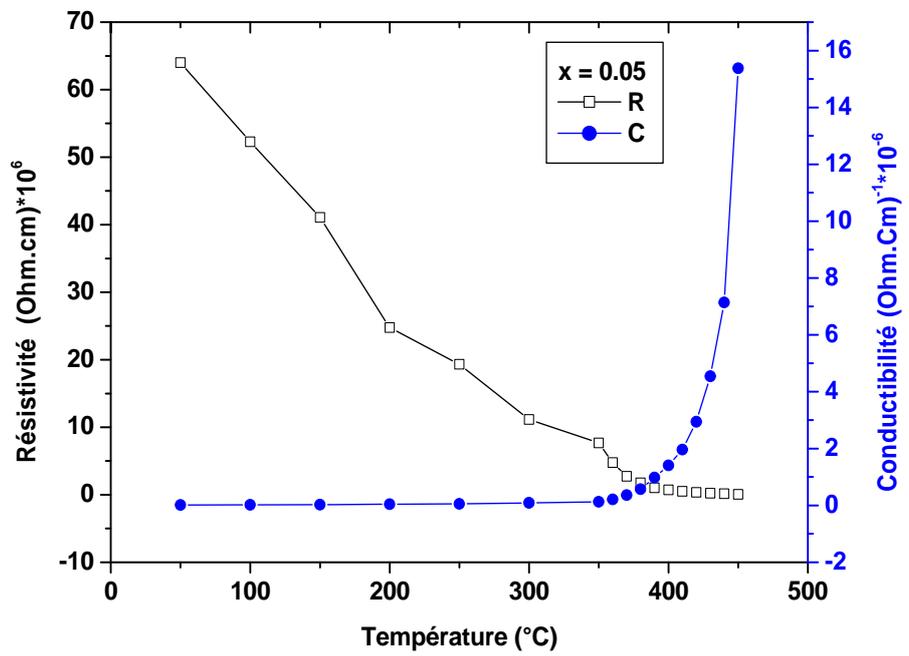
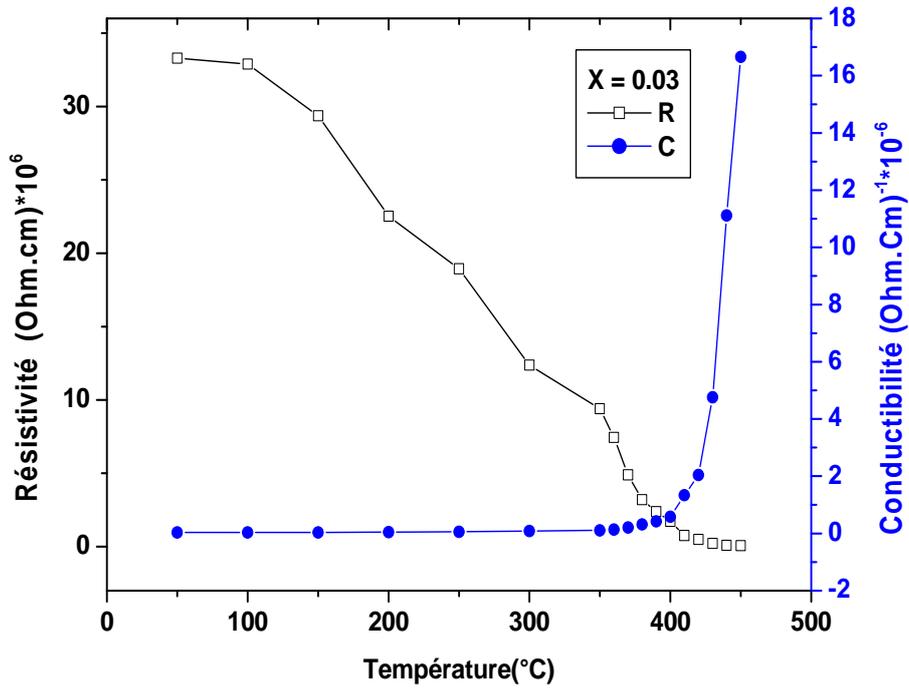
#### IV.3.1.3. La résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité électrique ( $\gamma$ )

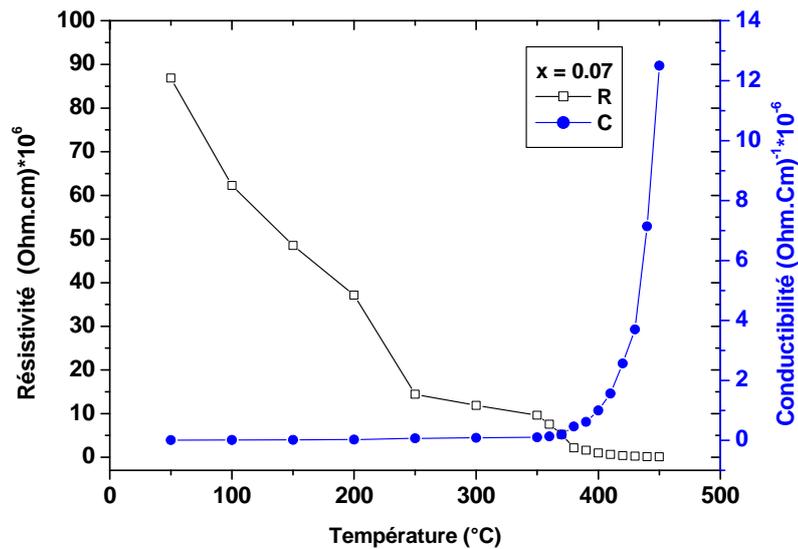
La mesure de la résistivité de nos échantillons a permis de mieux caractériser leur qualité électrique.

##### ❖ Évolution de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température

Les courbes de  $\rho = f(T)$  relatives aux compositions incluses dans la zone morphotropique et à la température de frittage optimale 1180 °C sont représentées sur les figures IV.7.







**Figure IV.7 : Evolution de la résistivité et la conductibilité en fonction de la température pour tous les échantillons à la température de frittage 1180 °C.**

Sur les courbes  $\rho = f(T)$ , on constate que la résistivité des matériaux de type PZT diminue avec l'augmentation de la température, car à haute température l'énergie thermique peut être suffisante pour rompre quelques liaisons ioniques ou covalentes et entraîne une certaine mobilité des ions. Par exemple, la résistivité décroît de plus en plus pour l'échantillon N° 5 ( $x = 0.07$ ) à la température de frittage 1180 °C (à 50 °C,  $\rho = 86,88 * 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ , à 450 °C,  $\rho = 0,08 * 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ ).

La présence des dopants ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) a des effets sur la diminution de la résistivité du matériau et par conséquent augmente sa conductibilité. Ceci est dû à la non stœchiométrie du matériau après le dopage qui engendre l'apparition des sites vacants (en Pb ou en O). Ces sites vacants augmentent le nombre de charges dans le matériau ce qui décroît la résistivité du matériau. En revanche, La conductibilité électrique varie en sens inverse de la résistivité, elle croit avec l'augmentation de la température, par exemple l'échantillon N°5 à la température de frittage 1180 °C à 50 °C  $\gamma = 0,01151 * 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , à 450 °C  $\gamma = 12,5 * 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .

#### IV.3.1.4. La rigidité électrique

Tout matériau diélectrique soumis à un champ électrique perd, d'une manière définitive, ses propriétés d'isolation, si le champ dépasse une valeur critique. A cette valeur correspond une tension de claquage, appelée rigidité diélectrique [9]. Cette dernière permet de déterminer l'épaisseur minimale de l'isolant à utiliser sous une tension donnée pour éviter le claquage. La rigidité diélectrique dépend de plusieurs facteurs tels que la porosité, la taille et l'homogénéité des grains.

La mesure de la rigidité électrique a été faite pour tous nos échantillons, d'environ 13mm de diamètre et 1mm d'épaisseur, en leur appliquant une haute tension qui augmente progressivement (de 0 à 6 kV) jusqu'au claquage.

La rigidité électrique de l'ensemble d'échantillons dopé entre 2 % et 5% varie entre 2,561 kV/mm et 3,986 kV/mm.

Notons que, la composition dopée de 7 % présente une valeur de la rigidité électrique de (4,386 kV/mm), cette valeur permette de l'utiliser dans les condensateurs.

#### IV.3.2. Étude des caractéristiques piézoélectriques et mécaniques

D'après les résultats tirés de la caractérisation diélectriques de l'ensemble d'échantillons PZT-PMF-PZN et les excellentes caractéristiques diélectriques relatives aux deux compositions (dopés de 5% et 7%), confirmés par les résultats des rayons  $X$  près de la  $FMP$  et toujours pour une meilleur comparaison entre les taux de dopage, on a choisit de caractériser leurs propriétés piézoélectriques.

Notons que, la caractérisation des différents facteurs piézoélectriques n'est réalisée qu'après polarisation des échantillons (augmentation de l'anisotropie dans le matériau).

Après 24 heures de l'opération de la polarisation, les constantes piézoélectriques sont déterminées par la méthode de résonance-antirésonance.

##### IV.3.2.1. Le facteur de couplage électromécanique planaire $K_p$

###### ❖ Évolution de $K_p$ en fonction de la température de frittage

La variation du  $K_p$  en fonction de la température de frittage est illustrée sur les figures IV.8.

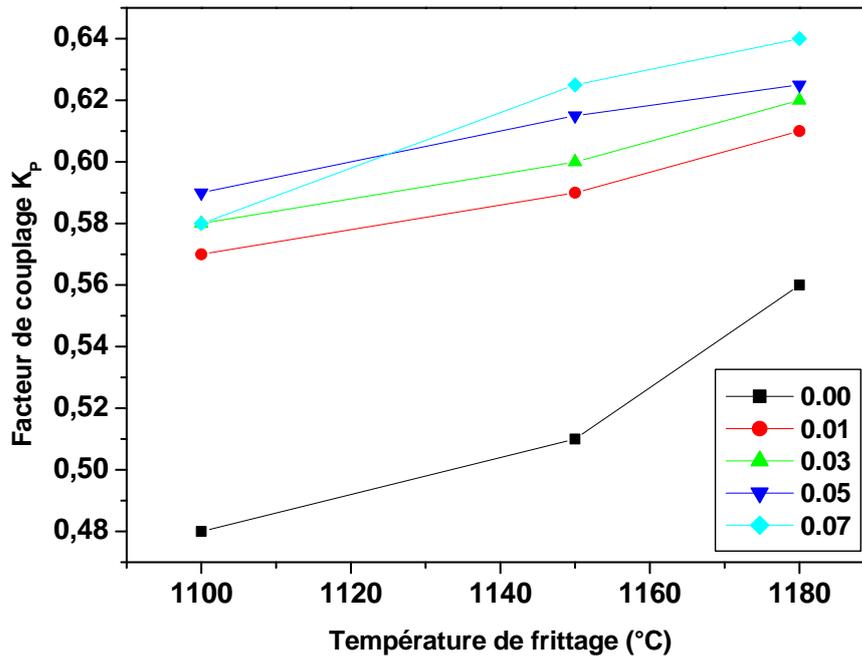


Figure IV.8 : Évolution du facteur  $K_p$  en fonction de la température de frittage

Ce facteur augmente de manière presque linéaire avec l'augmentation de la température de frittage, il atteint un maximum de 0,64 pour l'échantillon N° 5 à la température de frittage 1180 °C, ce qui confirme que 1180 °C est la température de frittage optimale.

#### ❖ Évolution de $K_p$ en fonction de la composition

L'influence de dopage sur le facteur de couplage électromécanique planaire  $K_p$  est présentée sur la figure IV.9. Ce facteur traduit l'aptitude d'une céramique à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique. La courbe de la figure IV.9 montre que ce facteur est très sensible à la variation de la composition : il augmente avec l'augmentation du taux de PZN jusqu'à atteindre une valeur maximale ( $K_p = 0,64$ ) à PZN= 7 %. Cette augmentation est due au fait que pendant la polarisation du matériau, le degré d'alignement des domaines augmente ( $K_p$  augmente) et devient plus élevé dans la région de coexistence des phases tétragonale et rhomboédrique [10]. Cette prétention a été soulignée et confirmée par Dantsiger et Fesenko [11].

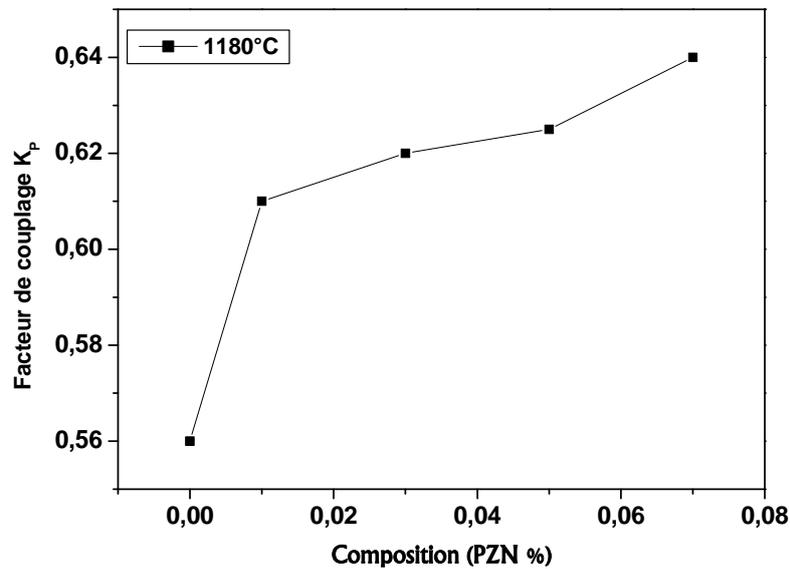


Figure IV.9 : Évolution du facteur  $K_p$  en fonction de la composition

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

##### ❖ Évolution de $d_{31}$ en fonction de la température de frittage

La figure IV.10 représente la variation du coefficient piézoélectrique de charge  $d_{31}$  en fonction de la température de frittage. On peut voir que ce coefficient ( $d_{31}$ ) augmente avec l'augmentation de la température de frittage jusqu'à atteindre une valeur maximale ( $150 * 10^{-12}$  C/N) pour l'échantillon N°5 à la température de frittage optimale. Le frittage à haute température favorise la croissance des grains et par conséquent augmente le coefficient de charge  $d_{31}$  [12].

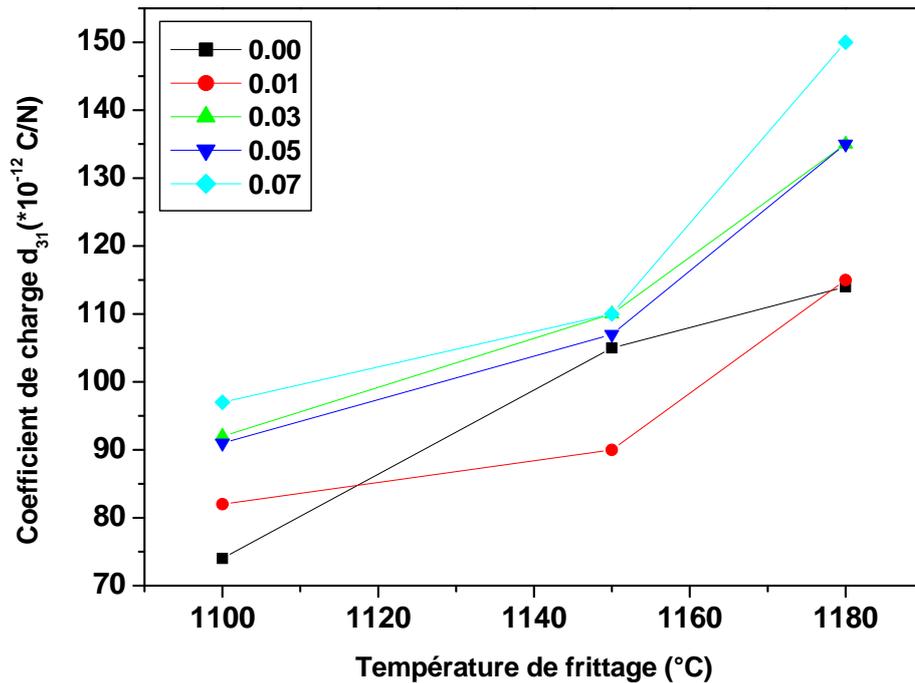


Figure IV.10 : Évolution du coefficient piézoélectrique de charge en fonction de la température de frittage

#### ❖ Évolution de $d_{31}$ en fonction de la composition

La figure IV. 11. montre la variation du coefficient piézoélectrique de charge  $d_{31}$  en fonction de la composition en PZN à la température de frittage 1180 °C. On remarque clairement que ce coefficient croit avec l'augmentation du taux de PZN et prend des valeurs maximales aux compositions incluses dans la FMP.

A la région de transition (T+R), la piézoélectricité atteint sa valeur maximale. Ceci est dû aux interactions piézoélectriques des cinq domaines existants 71°, 109°, 180° pour la phase rhomboédrique et 90°, 180° pour la phase tétragonale.

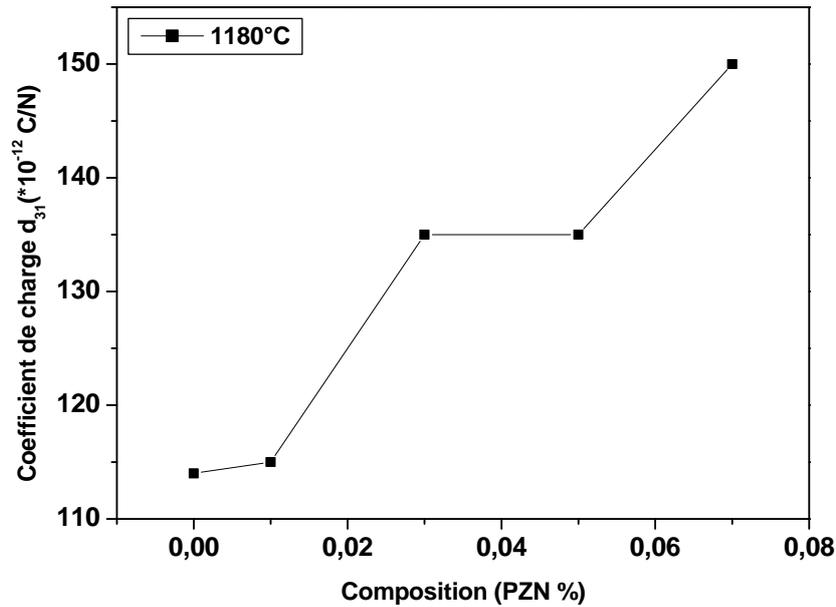


Figure IV.11 : Évolution du coefficient piézoélectrique de charge en fonction de la température de frittage

#### IV.3.2.3. Le coefficient piézoélectrique de tension $g_{31}$

##### ❖ Évolution de $g_{31}$ en fonction de la de la température de frittage

La courbe de la figure IV. 12 présente l'évolution du coefficient de tension  $g_{31}$  en fonction de la température de frittage. D'après cette figure, on remarque que ce coefficient augmente avec l'augmentation de la température de frittage et il atteint le maximum pour l'échantillon dopé avec 7 % de PZN ( $22.3 \times 10^{-3}$  mV/N) à la température de frittage 1180 °C. Cette augmentation peut être expliquée par l'augmentation de la taille des grains [13].

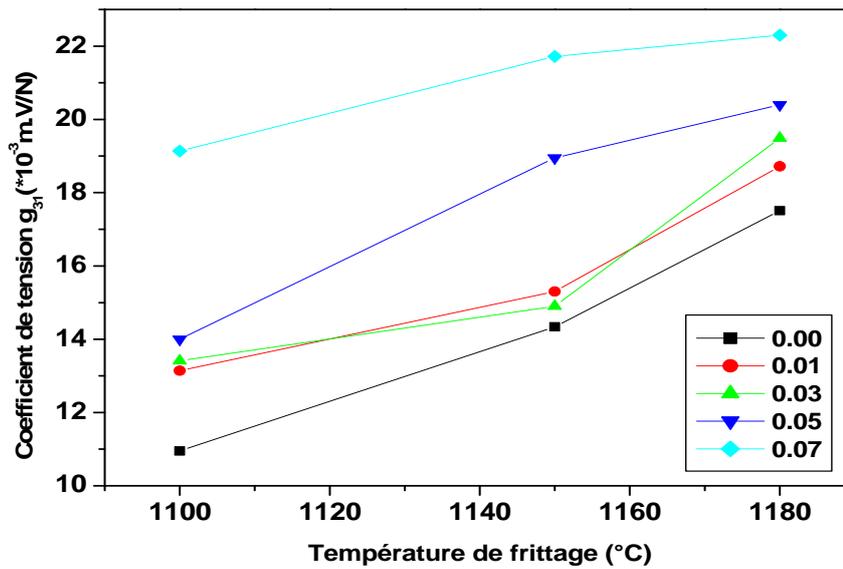


Figure IV.12 : Évolution de  $g_{31}$  en fonction de la température de frittage.

#### ❖ Évolution de $g_{31}$ en fonction de la de la composition

La variation du taux de PZN influe sur le coefficient piézoélectrique de tension  $g_{31}$ , cette dépendance est illustrée sur la figure IV. 13. Plus le taux de PZN croît, le coefficient  $g_{31}$  croît jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur maximale de  $22.3 \times 10^{-3}$  mV/N pour l'échantillon dopé avec 7% de PZN.

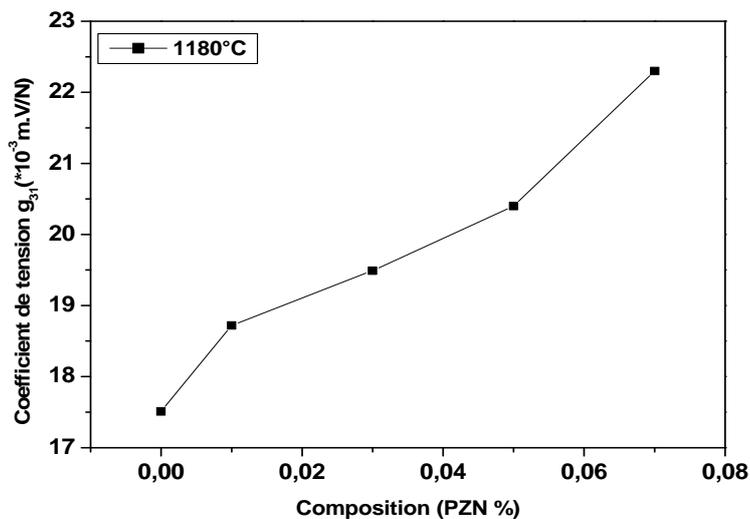


Figure IV.13 : Évolution de  $g_{31}$  en fonction de la composition.

#### IV.3.2.4. Le module de Young E

##### ❖ Évolution de E en fonction de la de la température de frittage

La figure IV. 14 montre l'évolution du module de Young en fonction de la température de frittage. Les valeurs du module de Young E des échantillons diminuent au fur et à mesure que la température de frittage augmente et il atteint des valeurs minimales à la température de frittage optimale (1180 °C).

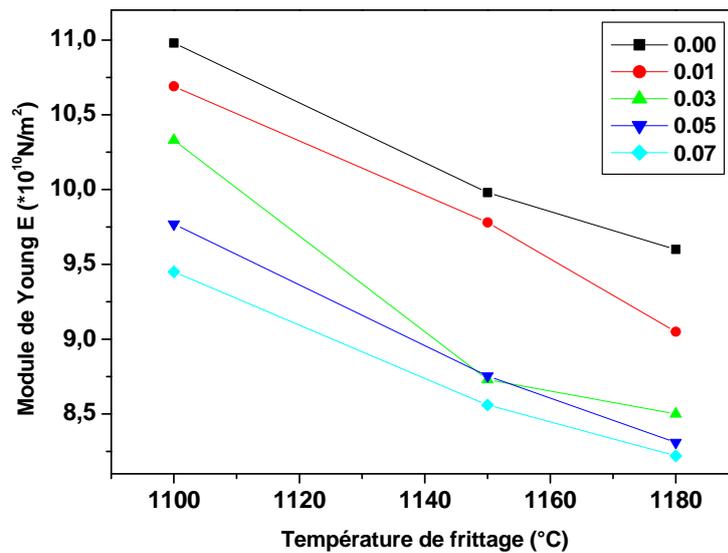


Figure IV.14 : Évolution de E en fonction de la température de frittage.

##### ❖ Évolution de E en fonction de la composition

L'évolution du module de Young E pour tous les échantillons frittés à 1180°C en fonction de la composition en PZN est représentée sur la figure IV.15. Cette courbe montre une diminution progressive du module de Young E avec l'augmentation du taux de PZN jusqu'à atteindre une valeur minimale de  $8.22 \times 10^{10}$  N/m<sup>2</sup> pour l'échantillon dopé avec 7 % de PZN.

La diminution de ce facteur pourrait être expliquée par les forces d'attraction qui empêchent la vibration des dipôles [14].

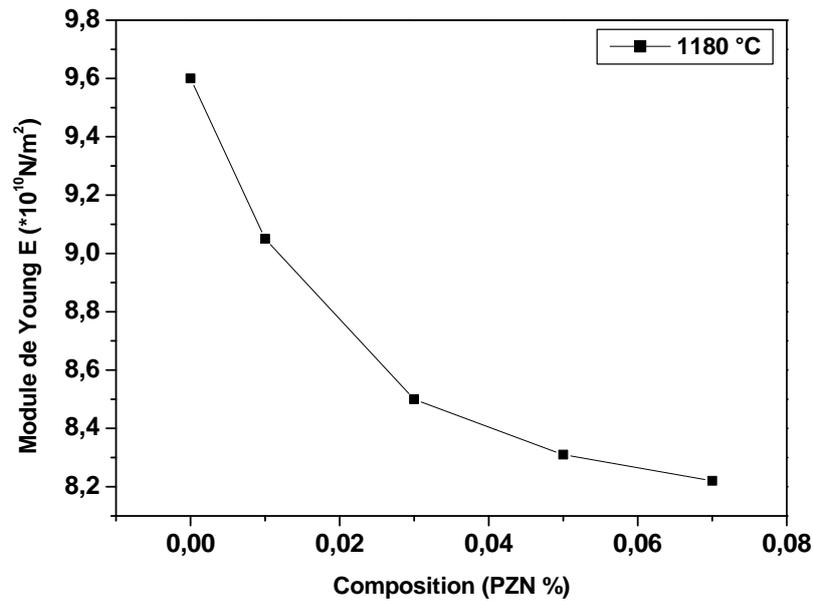


Figure IV.15 : Évolution de E en fonction de la composition.

#### IV.4. Conclusion

Les caractéristiques physiques du nouveau céramique de système quaternaire PZT-PMF-PZN (substitution en site B) et de formule chimique générale  $0.01\text{Pb}(\text{Mo}_{1/3}\text{Fe}_{2/3})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.99-x)\text{P}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  ont été étudiées en fonction de plusieurs facteurs:

- Le taux du dopage (0 % et 7%).
- La température de frittage.
- La température.

Ces caractéristiques ont été réalisées par des méthodes simples, directes mais précises. D'après les résultats structuraux et pour une meilleure comparaison entre les taux de dopage effectués au système (0% et 7%), tous les compositions dopés de PZT-PMF-PZN ont été le support de cette étude.

Le grand nombre de résultats fiables est obtenu pour la composition :  $0.01\text{Pb}(\text{Mo}_{1/3}\text{Fe}_{2/3})\text{O}_3-0.07\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.92)\text{P}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ . En fait, ces propriétés diélectriques et piézoélectriques remarquables nous laissent présage qu'elle peut être utilisé

dans des applications prometteuses en électronique. Cette composition pourra être poursuivie par d'autres études plus profondes.

Les résultats de mesure des propriétés diélectriques piézoélectriques et mécaniques pour *PZT-PMF-PZN* dopé avec 7 % de PZN et fritté à 1180 °C, sont rapportés dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1: Résultats de mesure des propriétés diélectriques piézoélectriques et mécaniques pour PZT-PMF-PZN dopé avec 7 % de PZN et fritté à 1180 °C.**

Propriétés	Tc °C	$\epsilon_r$ à Tc °C	tg $\delta$ (%)	Kp	$d_{31}$ *10 <sup>-12</sup> C/N	$g_{31}$ *10 <sup>-3</sup> m.V/N	E *10 <sup>10</sup> N/m <sup>2</sup>
Valeurs	450	36224.41	0.14	0.64	150	22.3	8.22

## Bibliographies

- [1] Xu. Y, Ferroelectric Materials and Their Applications, North Holland, (1991).
- [2] R.J. CAVA, Dielectric materials for applications in microwave communications, *J. Mater. Chem.* 11. pp 54-62.(2001).
- [3] S. TAKAHASHI, Multilayer Piezo-Ceramic Actuators and Their Applications, Ferroelectric Ceramics. Switzerland, (1993).
- [4] S.K. MISHRA, D. PANDEY, A.R. SINGH, Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ceramics. *Appl Phys Lett*;69:1707- 9. (1996).
- [5] J.H. YOO, J.I. HING, W. CAO, Piezoelectric bimorph coupled to thin metal plate as cooling fan for electronic devices. *Sensors and actuators*, vol 79, p 8-12. (2000).
- [6] H.R. Rukmini, R.N.P. Choudhary, D.L. Prabhakara, Sintering temperature dependent ferroelectric phase transition of  $\text{Pb}_{0.91}(\text{La}_{1-z/3}\text{Li}_z)_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9775}\text{O}_3$ , *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61. p.1735-1743. (2000).
- [7] J.F. SEAUX, Etude de matériaux ferroelectriques et supraconducteurs pour des applications microondes - Rapport de stage de D.E.A. : Télécommunications Hautes-Fréquences et Optiques : Limoges ( 2001).
- [8] H. CHEN, X. GUO, Z. MENG, Processing and properties of PMMN-PZT quaternary piezoelectric ceramics for ultrasonic motors, *Mat.Chem. and Phys.* 75.p 202-206. (2002).
- [9] CHEN, J. LONG, Z. MENG, Effect of Zr/Ti ratio on the Properties of PMMN-PZT Ceramics near the morphotropic Phase boundary, *Materials Science and*

Engineering BOO. p 1-4, (2003).

[10] A. BOUTARFAIA, Study of the solid state reaction and the morphotropic phase boundary in  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3\text{-pB}(\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$  Ceramics, *Ceram. Int* 27. p-91-97; (2001).

[11] R. Yimniruna, S. Ananta, P. Laoratanakul, Dielectric and ferroelectric properties of lead magnesium niobate–lead zirconate titanate ceramics prepared by mixed-oxide method *Jour. of the Europ. Ceram. Soc.* (2004).

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

[13] W. QIU, H.H. HNG, Effects of dopants on the microstructure and properties of PZT ceramics, *Mat, Chemy and Phys* 75. p-151-156. (2002).

[14] E. DEFAÏ, Thèse de doctorat, Université de Lyon, (1999).

## **Conclusion générale**

Depuis un demi-siècle, une activité de recherche importante a été dédiée aux matériaux à structure de type pérovskite  $ABO_3$  présentant des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, en vue d'applications dans les dispositifs électromécaniques ou ultrasonores. Dans ce domaine, la majorité des travaux concerne des pérovskites à base de plomb. A titre d'exemple, parmi les composés ferroélectriques, les solutions solides  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  (PZT) constituent les matériaux de référence en ce qui concerne les propriétés piézoélectriques.

Il est possible de moduler ces propriétés et d'obtenir des caractéristiques spécifiques pour des applications précises en réalisant des substitutions cationiques dans le réseau cristallin de la pérovskite PZT.

Notre étude a été principalement consacrée à la synthèse, l'étude structurale et la caractérisation physique du système ternaire  $0.01Pb(Mo_{1/3}Fe_{2/3})O_3-xPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-(0.99-x)P(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$  abrégé PZT-PMF-PZN. Une série d'échantillons a été étudiée avec  $x = 0.00, 0.01, 0.03, 0.05$  et  $0.07$ , dans le but de trouver les compositions près de la frontière morphotropique de phase. Plusieurs analyses sont utilisées pour l'identification morphologique et structurale telles que : La granulométrie, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX).

Un traitement thermique à différentes température ( $1100^\circ C, 1150^\circ C, 1180^\circ C$ ) est appliqué sur ces échantillons pour suivre et détecter leurs comportements. Des mesures diélectriques et piézoélectriques ont été réalisées en fonction de plusieurs paramètres par des méthodes simples directes mais précises.

Les différentes méthodes d'analyse exploitées ont permis de tirer les conclusions suivantes :

□ De point de vue morphologique et structural les compositions dopée par 5% et 7% présentent une taille moyenne des grains plus grande, on peut dire que le dopage par le Zinc et le Niobium favorise la croissance des grains.

- L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) confirme la pureté de nos échantillons et montre la coexistence des phases tétragonale-rhomboédrique (T+R) pour des échantillons dopés avec 1 à 7% de PZN. Par contre l'échantillon non dopé est cristallisé dans une phase rhomboédrique.
- L'effet de la température de frittage sur la densité et la porosité a été étudié afin d'atteindre la température de frittage optimale. Cette température (1180 °C) correspond à la valeur maximale de la densité, donc la valeur minimale de la porosité correspond aussi au produit de meilleure qualité.
- Du point de vue de propriétés diélectriques, les valeurs de permittivités diélectriques relatives sont comprises entre 7052,67 et 36224,41 (à température de Curie). L'étude des valeurs de  $\epsilon_r$ , en fonction de la composition a permis de conclure que la composition offrant les valeurs les plus élevées de  $\epsilon_r$  est PZT-PMF-PZN dopées avec 5% et 7% de PZN. C'est ainsi que cette dernière composition présente une valeur minimale de l'angle de perte diélectrique de 0.50%. La variation de la résistivité a été étudiée et a montré que la présence de PZN entraîne des effets sur la diminution de la résistivité du matériau et par conséquent augmente sa conductibilité pour une température de frittage de 1180 °C. Le coefficient piézoélectrique de charge, le coefficient piézoélectrique de tension et le facteur de couplage électromécanique planaire présentent des valeurs maximales pour un taux de dopant de 7 % de PZN à 1180 °C.