

Table des matières du chapitre I

1- Introduction	6
2- La piézoélectricité	7
2-1- Symétrie et piézoélectricité	7
2-2- Coefficients piézoélectriques	9
2-2-1- La constante piézoélectrique de charge d_{mn}	9
2-2-2- La constante piézoélectrique de tension g_{mn}	9
2-2-3- Coefficient de couplage électromécanique K	11
2-2-4- Coefficient de surtension mécanique Q_m	11
3- Ferroélectricité	11
4- Cycle d'hystérésis	13
5- La pyroélectricité	14
6- La constante diélectrique	14
7- Pertes diélectriques	14
8- La résistivité (ρ) et la conductibilité (γ) électrique	15
9- Température de Curie	15
10- Type et ordre de la transition ferroélectrique- paraélectrique	15
11- Matières premières des céramiques piézoélectriques	16
11-1 - Le dioxyde de Titane TiO_2	16
11-2 - L'oxyde de Zirconium ZrO_2	17
11-3 - Tétraoxyde de Plomb Pb_3O_4	17
11-4 - Trioxyde d'Antimoine Sb_2O_3	17
11-5 - L'oxyde de Zinc ZnO	17
11-6 - l'oxyde Chromique Cr_2O_3	17
12- Les matériaux piézoélectriques	18
13- Applications des matériaux piézoélectriques	18
14- Cristallographie du PZT: la maille pérovskite	19
14-1- Introduction	19
14-2- Description de la structure pérovskite	19
14-3- Condition de stabilité de la structure pérovskite	21

14-3-1- Condition d'électroneutralité	21
14-3-2- Condition Stœchiométrique	21
14-3-3- Condition Géométrique	21
15- Solution solide de PZT	22
15-1- Diagramme de phase des solutions solides	22
15-2- Effet du dopage sur les propriétés piézoélectriques	24
16- Théorie de frittage	26
Références bibliographiques	27

Chapitre I: Généralités

1- Introduction

Une définition très générale d'une céramique pourrait être la suivante: une céramique est un matériau inorganique poly cristallin, présentant une structure complexe de grains et joints de grains.

Le terme générique de céramique recouvre des domaines aussi divers que celui des céramiques traditionnelles (briques, carreaux, ...) ou celui des céramiques dites techniques: céramiques à applications mécaniques et thermomécaniques ou céramiques à applications électroniques (c'est le domaine qui nous intéresse plus particulièrement).

A cause de leurs propriétés piézoélectriques remarquables et leurs coûts très faibles les céramiques de type zirconate- titanate de plomb notée PZT, constituent les matériaux les plus employés dans l'industrie de l'électronique (condensateurs électriques, écouteurs, microphones, appareils de hautes fréquences et dans le domaine de télégraphie sans fils).

Aujourd'hui la technologie de fabrication de ces céramiques pérovskite tend à préparer des compositions proches de la frontière morphotropique de phase (FMP). Ceci est justifié par l'intense activité piézoélectrique de ces matériaux dont les compositions proches de la frontière morphotropique de phase séparent la phase (riche en titane) et la phase rhomboédrique (riche en zirconium) [1-4].

Ce chapitre rassemble des généralités sur la piézoélectricité et la ferroélectricité. Il comprend également une partie sur les céramiques ferroélectriques et sur les solutions solides PZT.

2- La piézoélectricité

La piézo-électricité est la propriété que possèdent certains corps de se polariser électriquement sous l'action d'une force mécanique (effet direct schématisé sur la figure. I. 1) et, réciproquement, de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique (effet inverse) [5].

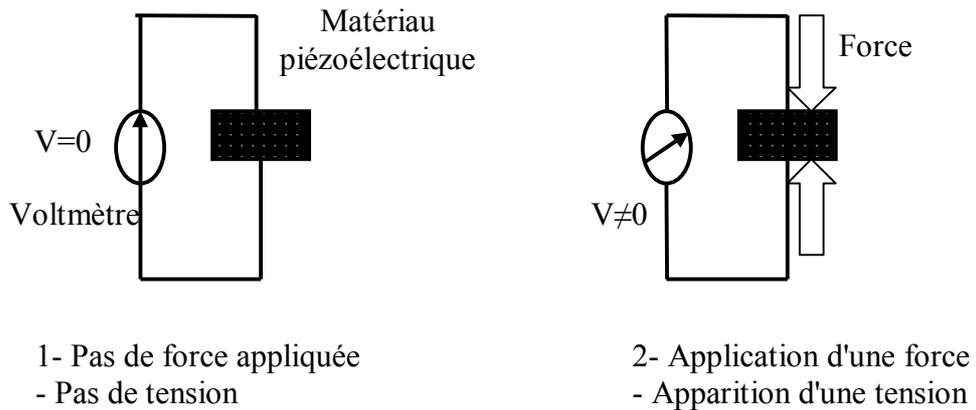


Figure. I. 1. Illustration de l'effet piézoélectrique direct

Ce phénomène s'observe uniquement dans des matériaux non-conducteurs. Le déplacement des charges se fait dans une direction privilégiée sous les efforts de traction ou de compression dans la structure cristalline de la céramique [6].

2-1- Symétrie et piézoélectricité

Dans les solides cristallins, la piézoélectricité est directement liée à la symétrie des cristaux et se manifeste par une polarisation de la maille. Ce moment dipolaire est créé par la séparation du centre de gravité des charges positives et de celui des charges négatives suite aux déformations sous l'action de contrainte.

Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale pour l'existence ou non de la piézoélectricité. Tout corps présentant un centre de symétrie ne peut

pas être piézoélectrique alors que les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent l'être (figure. I. 2).

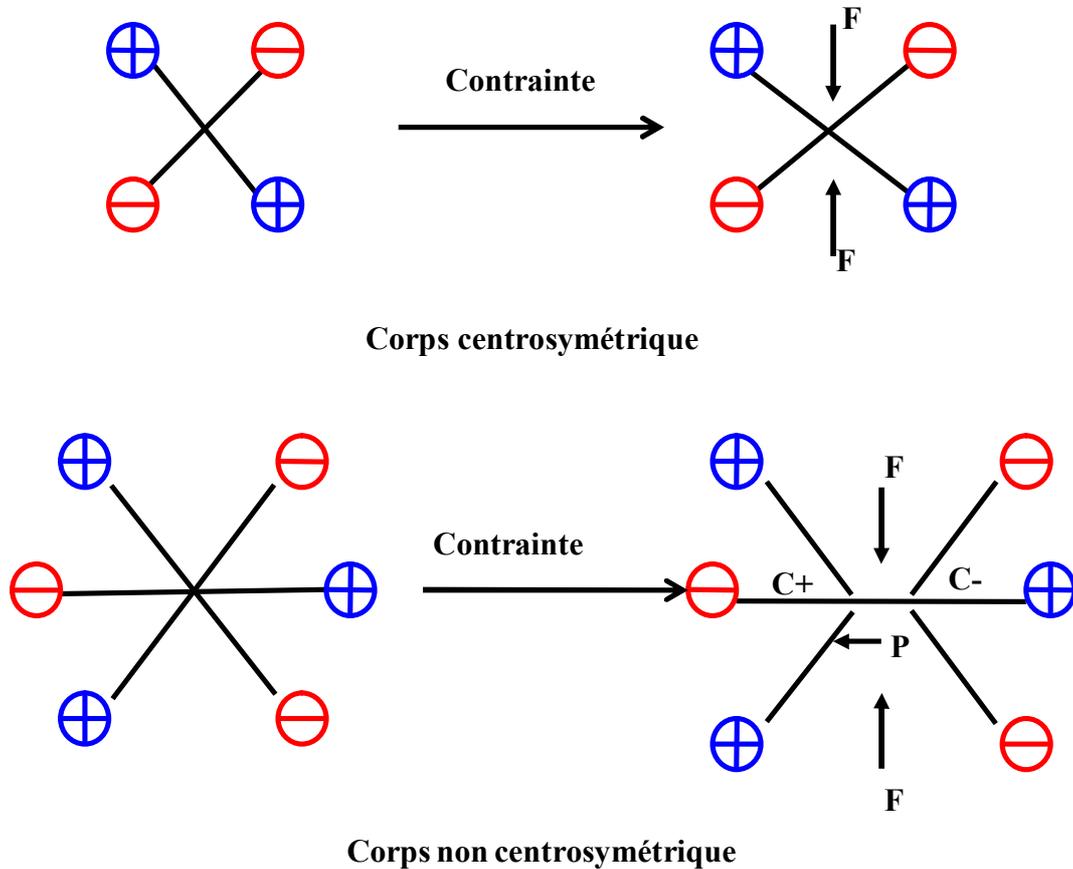


Figure. I. 2. Représentation de l'apparition de la piézoélectricité

En cristallographie, on classe toutes les structures répertoriées selon 32 classes de symétrie. 11 de ces classes sont dites centrosymétriques et ne peuvent donc pas présenter des propriétés polaires ou aucune polarisation spontanée. L'une des 21 autres classes possède des éléments de symétrie lui interdisant de présenter des caractéristiques polaires (non piézoélectrique). Les 20 classes restantes sont piézoélectriques parmi aux ,10 sont pyroélectriques c'est-à-dire qu'elles possèdent une polarisation électrique en l'absence de champ électrique appliqué. Elles sont nommées pyroélectriques en raison de la variation de l'amplitude du moment dipolaire suivant la température. Parmi les cristaux pyroélectriques, on peut distinguer les ferroélectriques pour lesquels l'axe polaire, support d'un dipôle permanent, est mobile dans le réseau cristallin sous l'influence d'un champ électrique extérieur.

La décomposition des 32 classes cristallines suivant ces différentes dénominations est résumée sur la figure. I. 3 [7, 8].

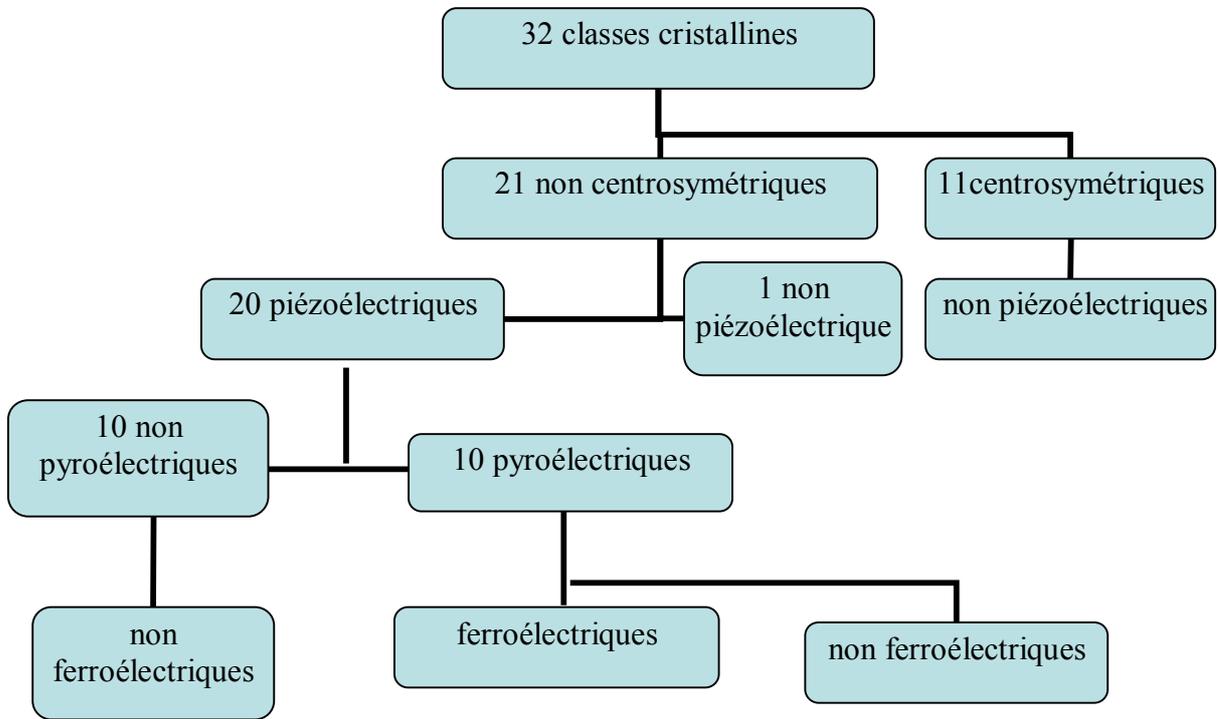


Figure. I. 3. Organigramme des classes cristallines

2-2- Coefficients piézoélectriques

2-2-1- La constante piézoélectrique de charge d_{mn}

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

Effet direct (à champ constant)

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

Effet inverse (à effort constant)

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

2-2-2- La constante piézoélectrique de tension g_{mn}

Indique le gradient de potentiel cause par un effort donné ou réciproquement la contrainte produit par une densité de charge donnée.

Effet direct (à induction constante)

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

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. Pour une céramique, on choisit l'axe 3 (Oz, ou c) dans la direction du champ de polarisation, les axes 1 et 2, perpendiculaires à l'axe 3 (figure. I. 4).

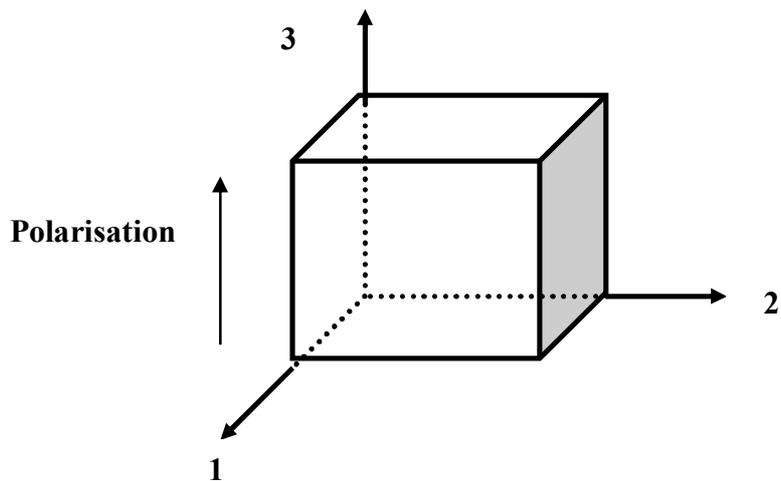


Figure. I. 4. Numérotation des directions

2-2-3- Coefficient de couplage électromécanique K

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

Les expressions des ces coefficients piézoélectriques dépendent de la forme de céramique et de son mode de vibration. Dans notre cas le mode de vibration est radial et la céramique est sous forme d'un disque, alors les coefficients utiles sont K_p , d_{31} , g_{31} .

2-2-4- Coefficient de surtension mécanique Q_m

Le coefficient de surtension mécanique, appelé aussi facteur mécanique, mesure les pertes mécaniques dans la céramique. Il est défini par :

$$Q_m = 2\pi \frac{\text{énergie maximale emmagasinée pendant une période}}{\text{énergie dissipée pendant une période}}$$

3- Ferroélectricité

Pour certaines classes de cristaux piézoélectriques, la polarisation spontanée du matériau varie en fonction de l'application d'un champ extérieur. Si le champ est suffisamment

intense, il est possible d'inverser le sens de l'axe polaire. Ces corps sont nommés cristaux ferroélectriques.

Les céramiques polycristallines ferroélectriques sont formées de grains et de joints de grains. Chaque grain est divisé en domaines au sein desquels les dipôles sont orientés dans la même direction. La frontière entre deux domaines est appelée mur de domaines [9].

Les polarisations spontanées des différents domaines sont orientées au hasard après frittage et le matériau n'a macroscopiquement aucun moment dipolaire électrique. Pour que le matériau possède un moment dipolaire rémanent, il faut orienter ces domaines dans une direction donnée. On doit donc soumettre le matériau ferroélectrique à un champ électrique intense qui aligne préférentiellement dans sa direction la polarisation des domaines. Les murs de domaines vont alors se déplacer, certains domaines vont croître en volume et d'autres disparaître avec l'augmentation du champ. Les axes de polarisation des domaines forment entre eux des angles bien définis. Dans les matériaux de structure pérovskite, les domaines à 180° basculent complètement car le réseau ne subit pas de déformation structurale [10]. En revanche, les domaines à 71° , 109° et 90° induisent des déformations importantes du réseau cristallin qui se traduisent par une réorientation partielle de ces domaines [11, 12].

La figure. I. 5, représente le phénomène de réorientation des domaines lors de la polarisation d'une céramique ferroélectrique.

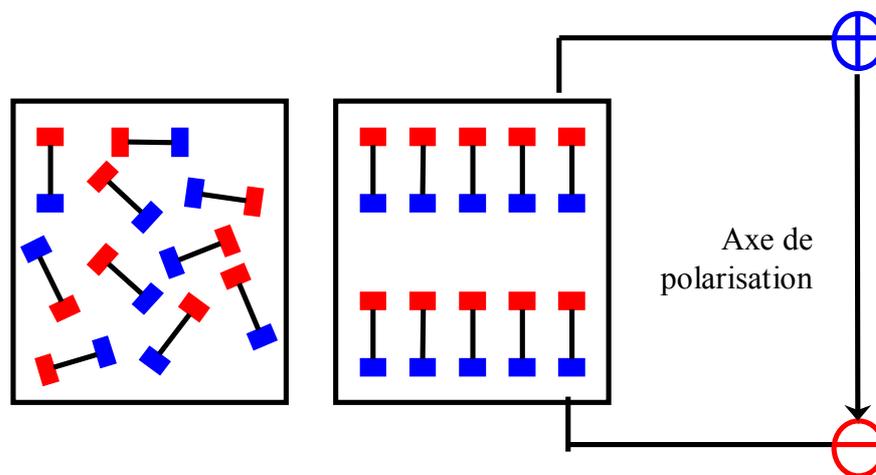


Figure. I. 5. Orientation idéale des dipôles

4- Cycle d'hystérésis

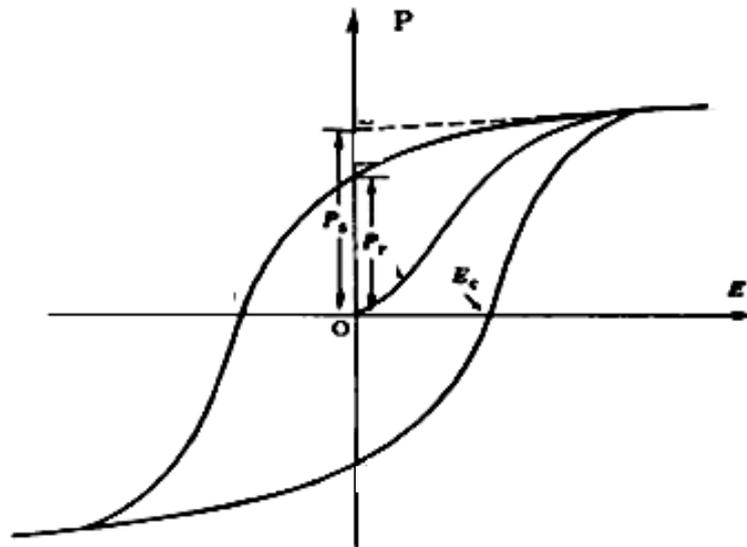


Figure. I. 6. Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique

Le schéma général d'une boucle d'hystérésis est schématisé sur la figure I. 6. Ce cycle représente la variation de la polarisation \vec{P} en fonction du champ \vec{E} . Lorsque le champ, augmente conséquence de l'orientation progressive des domaines sous l'action du champ électrique, la polarisation augmente jusqu'à atteindre une valeur de saturation correspondant à l'orientation de tous les domaines dans la direction du champ électrique. La polarisation P_s définie par l'intersection de la tangente à la courbe à saturation avec l'axe OP est la polarisation du matériau lorsque tous les dipôles sont alignés. Lorsque le champ appliqué diminue, la polarisation diminue, et prend la valeur P_r , polarisation rémanente, lorsque le champ s'annule. Ceci correspond à un état métastable d'orientation des dipôles. Pour que la polarisation redevienne nulle, il faut appliquer un champ inverse de valeur E_c , appelé champ coercitif [7].

5- La pyroélectricité

Il existe des cristaux pour lesquels la polarisation spontanée est si rigide qu'il est impossible de la changer sensiblement par application d'un champ électrique. Lorsque la polarisation spontanée n'est pas réversible par application d'un champ électrique, la substance ne fait pas partie du sous group des ferroélectriques. Cette polarisation spontanée varie avec la température, en ce cas une brusque variation de la température fait apparaître une polarisation transitoire car les charges de compensation ne sont pas très mobiles. C'est le phénomène de pyroélectricité.

6- La constante diélectrique

Les propriétés diélectriques d'un matériau sont conséquence des déplacements à courte distance des charges électriques qu'il comporte sous l'effet d'un champ électrique, continu ou alternatif. Le déplacement des charges électriques a pour conséquence le stockage d'une quantité d'électricité (d'une énergie électrique), le matériau est alors caractérisé par sa capacité. La constante diélectrique est souvent déterminée expérimentalement en mesurant la capacité d'un circuit électrique avec et sans le solide [13]. Le rapport des deux capacités est la permittivité relative ou constante diélectrique du solide, ϵ_r :

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

C : est la capacité en Farads, en présence du solide et C_0 celle en son absence.

7- Pertes diélectriques

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.

8- La résistivité (ρ) et la conductibilité (γ) électrique

Généralement, les céramiques possèdent une résistivité très élevée. Elle peut diminuer sous l'effet du dopage, de la température...

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

9- Température de Curie

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 ϵ_r atteint une valeur maximale. Au delà de T_c , le matériau ferroélectrique devient paraélectrique ce qui se traduit par un pic sur la courbe de la permittivité en fonction de la température.

10- Type et ordre de la transition ferroélectrique- paraélectrique

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

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 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 haute température pour créer une polarisation spontanée; c'est le cas des matériaux de structure pérovskite (figure. I. 7).

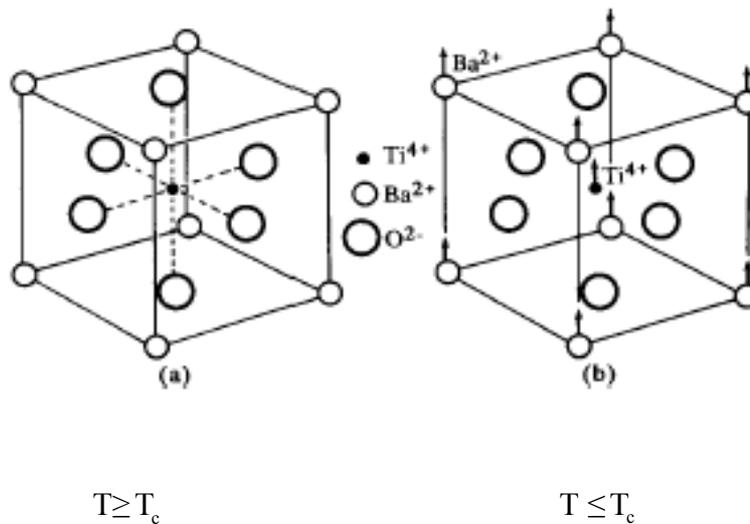


Figure. I. 7. Transition de phase de type displacif dans BaTiO_3 de structure pérovskite

Les matériaux ferroélectriques se distribuent au sein de deux familles caractérisées par leur comportement à la transition de phase. Dans les composés ferroélectriques "classiques", la transition entre la phase ferroélectrique et la phase paraélectrique est du 1^{er} ou 2^{ème} ordre. En champ nul, pour une transition du 1^{er} ordre, la polarisation spontanée présente en fonction de la température une discontinuité à T_c , tandis que dans le cas d'une transition du 2^{ème} ordre, le paramètre d'ordre s'annule continûment [14].

11- Matières premières des céramiques piézoélectriques

Ce sont généralement des oxydes simples dont la pureté et la finesse sont contrôlées nous citons :

11-1- Le dioxyde de Titane TiO_2

C'est une poudre blanche à froid et jaune à chaud. Il présente un point de fusion à 2000°C et un point d'ébullition à 3000°C . Le rutile TiO_2 est de structure quadratique et de paramètres $a = 4.59 \text{ \AA}$ et $c = 2.96 \text{ \AA}$.

11-2- L'oxyde de Zirconium ZrO_2

C'est une poudre blanche, présente un point de fusion à $2677^\circ C$ et un point d'ébullition à $3500^\circ C$. Il existe sous différentes variétés cristallines, selon la température: $T > 1100^\circ C$, c'est un matériau sous forme tétragonale, en dessous de cette température il se transforme vers une phase monoclinique.

11-3- Tétraoxyde de Plomb Pb_3O_4

C'est une poudre rouge qui se comporte chimiquement comme mélange de PbO et de PbO_2 . Sa température de fusion est d'environ $880^\circ C$ (une transition de l'oxyde rouge au jaune aura lieu à $587^\circ C$). Il présente une structure quadratique.

11-4- Trioxyde d'Antimoine Sb_2O_3

C'est une poudre blanche qui se transforme en Sb_2O_5 en présence d'atmosphère d'oxygène. Sa température de fusion est d'environ $656^\circ C$.

11- 5- L'oxyde de Zinc ZnO

C'est une poudre blanche, jaune à chaud avec une volatilisation rapide à $1700^\circ C$. Sa structure est de même type que la Würtzite (ZnS).

11-6- l'oxyde Chromique Cr_2O_3

Cristaux verts, possèdent un point de fusion situé à $2140^\circ C$. Sa structure peut être décrite comme un arrangement hc d'atome d'oxygène avec deux tiers des sites octaédriques occupés par des atomes de Chrome.

12- Les matériaux piézoélectriques

Parmi les différents types de matériaux, on peut distinguer :

- **Les céramiques massives** qui sont le plus souvent des solutions binaires ou ternaires possédant une structure pérovskite. Ces céramiques polycristallines sont fabriquées industriellement par voie solide et utilisées pour leurs bonnes propriétés piézoélectriques dans de nombreuses applications.

- **Les monocristaux ferroélectriques** nous citerons seulement le quartz et certains cristaux à base de Bismuth et de Lithium découverts respectivement par MATTHIAS et AURIVILLUS en 1949. Ces matériaux sont très stables mais ont de faibles coefficients piézoélectriques. Il est actuellement possible de fabriquer de nombreux monocristaux de même composition que les céramiques citées précédemment mais les techniques mises en jeu sont délicates et coûteuses.

- **Les polymères** : découverts par KAWAI en 1969, les films polymères semicristallins de type polyfluorure de vinyle présentent des propriétés piézoélectriques lorsqu'ils sont étirés sous un champ électrique. Les premières applications comme filtres à ondes de surface sont apparues au début des années 80. Ces matériaux sont faciles à mettre en forme mais leur couplage électromécanique est faible et leur température de fonctionnement inférieure à 100°C.

- **Les composites** qui sont des céramiques massives découpées et noyées dans des résines [15].

13- Applications des matériaux piézoélectriques

Il est possible de distinguer trois grandes classes d'application des matériaux piézoélectriques selon qu'il s'agisse de l'effet piézoélectrique direct et/ ou inverse qui est mis en jeu. Quelques applications des matériaux piézoélectriques sont données dans le Tableau 1 en fonction de l'effet utilisé.

Tableau 1. Application des matériaux piézoélectriques

Applications basées sur l'effet direct	Applications basées sur l'effet inverse	Applications basées sur les deux l'effet
Microphones Hydrophones Accéléromètres Télécommande Allumage des gaz Briquets Allumage des explosifs	Haut- parleur Imprimante à jet d'encre Pompe piézoélectrique Bistouri piézoélectrique Nettoyage ultrasonore Contrôle des petits mouvements en mécanique	Transducteur d'ultrasons pour diagnostic médical (échographie) Transformateur piézoélectrique Filtres électromécaniques Capteur sonar

14- Cristallographie du PZT: la maille pérovskite

14-1- Introduction

Le matériau ferroélectrique de structure pérovskite le plus connu est le titanate de Barium ($BaTiO_3$). Sa très grande permittivité fut mise en évidence en 1941 par thurnauer [14] et il fut reconnu comme étant ferroélectrique en 1949. Les Zircono- titanates de plomb (PZT) apparus en 1954 constituent maintenant la première grande source de ferroélectriques de structure pérovskite [16].

14-2- Description de la structure pérovskite

La formule générale d'une pérovskite est ABO_3 . A est un cation de grand rayon (Pb pour le PZT), bivalent et de coordinence 12, B est un cation de rayon plus faible (Zr et Ti pour le PZT), tétravalent et de coordinence 6. Dans un arrangement cubique, A occupe les sommets, B le milieu du cube et l'oxygène le centre des 6 faces. La figure. I. 8 est une représentation de la maille pérovskite cubique avec le Pb à l'origine. Dans ce système, l'ion B

se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygène BO_6 , Ces derniers sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel d'octaèdre BO_6 (Figure. I. 9) [17].

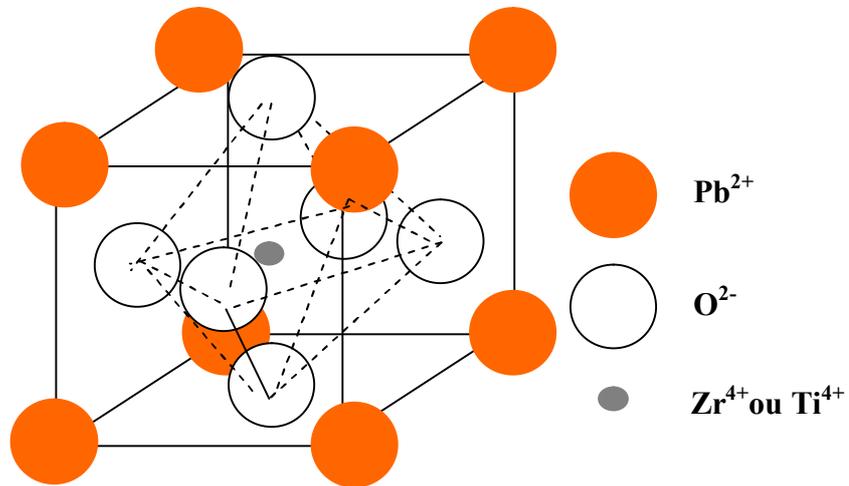


Figure. I. 8. Maille pérovskite cubique du PZT

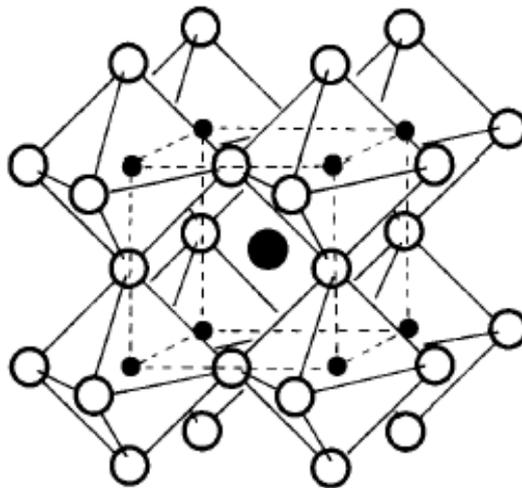


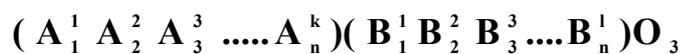
Figure. I. 9. Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres

14-3- Condition de stabilité de la structure pérovskite

Toute solution possède la structure pérovskite, doit satisfaire les conditions suivantes:

14-3-1- Condition d'électroneutralité

Soit le composé de structure pérovskite suivant:



Où k et l indiquent les catégories des cations A et B correspondant.

$$\sum_{i=1}^k X_{A_i} n_{A_i} + \sum_{j=1}^l X_{B_j} n_{B_j} = 6$$

Avec:

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

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

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

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

14-3-2- Condition Stoechiométrique

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

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

14-3-3- Condition Géométrique

Les rayons des cations doivent obéir à la relation

$$t = \frac{(\bar{R}_{A_i} + R_0)}{\sqrt{2} (\bar{R}_{B_j} + R_0)}$$

Avec:

$$\overline{R}_{A_i} = \sum_{i=1}^k X_{A_i} R_{A_i} : \text{Moyenne des rayons des atomes } A_i .$$

$$\overline{R}_{B_j} = \sum_{j=1}^l X_{B_j} R_{B_j} : \text{Moyenne des rayons des atomes } B_j .$$

Pour $t=1$: tous les ions sont en contact, on aura un empilement compact parfait. Le rayon de l'ion B dans l'intervalle de 0.6-0.7Å, semble être une condition favorable pour produire la ferroélectricité.

15- Solution solide de PZT

Par frittage d'oxydes ou de sels de plomb, de Zirconium et de Titanate on réalise des composées de formule générale $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$, notée PZT de structure pérovskite ABO_3 . La réponse électromécanique de ses céramiques est en maximum quand x correspond à la frontière morphotropique de phase. Cette frontière peut se déplacer lorsque dans la céramique PZT, il existe des dopants.

15-1- Diagramme de phase des solutions solides de $PbZrO_3$ et $PbTiO_3$

La structure pérovskite cubique, décrite au paragraphe (14- 2) ne se rencontre qu'au-dessus de la température de Curie. En dessous de T_c , on observe des distorsions de la maille cubique suivant l'axe x (système quadratique) et les axes x, y, z (système rhomboédrique). Ces distorsions sont schématisées sur la figure. I. 10.

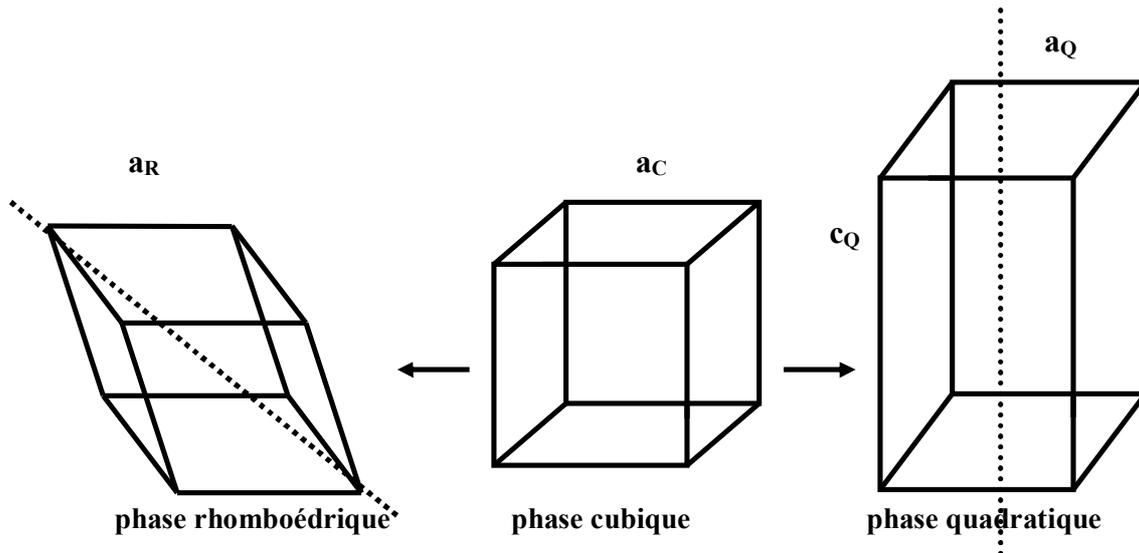


Figure. I. 10. Déformations possibles de la structure de PZT

La figure. I. 11, montre le diagramme de phase du mélange PbZrO_3 et PbTiO_3 proposé par Jaffe en fonction du pourcentage de PbTiO_3 et de la température [18]. La maille pérovskite peut être sous trois formes suivent la température et le rapport Zr/Ti . La phase haute température est de symétrie cubique quelle que soit la composition. La ligne T_c représente la frontière entre la phase paraélectrique cubique (qui ne présente pas de moment dipolaire) et la phase ferroélectrique. La frontière de phase morphotropique divise la phase ferroélectrique en deux régions :

- Une région de symétrie quadratique pour $x > 0.5$ (composition riche en titane).
- Une région de symétrie rhomboédrique pour $x < 0.5$ (composition riche en zirconium).

La zone qui sépare ces deux régions pour $x = [0.45- 0.55]$ est appelée: la frontière morphotropique de phase (FMP).

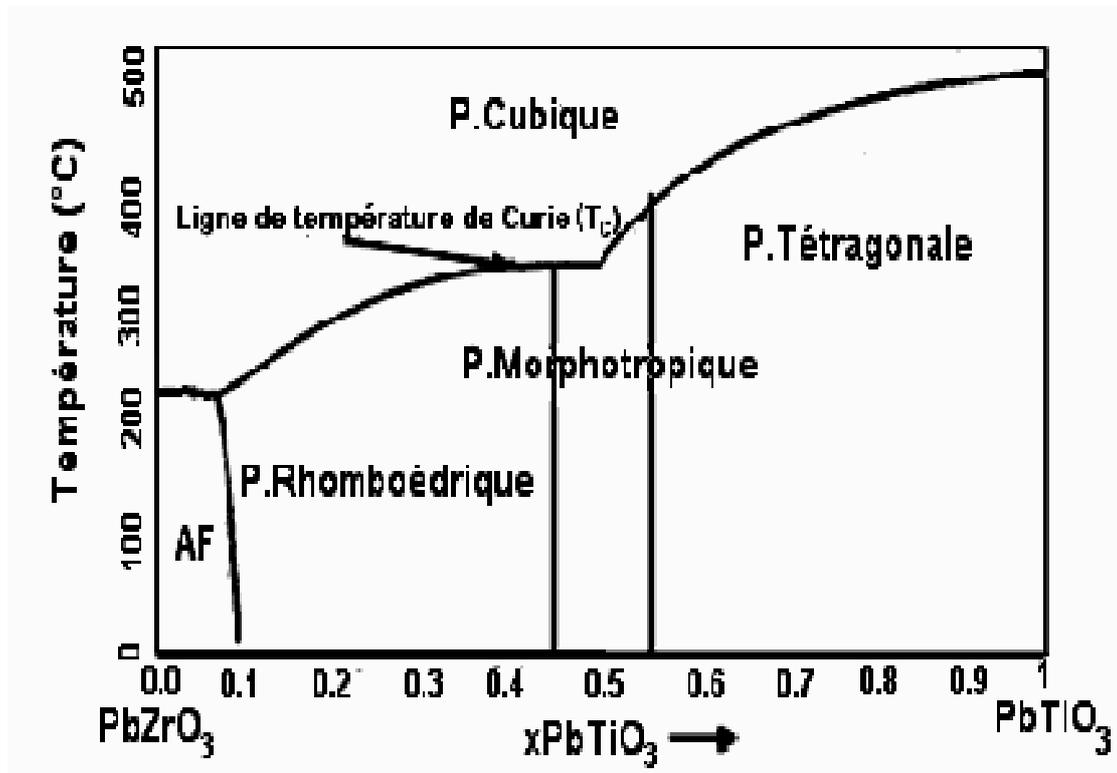


Figure. I. 11. Diagramme de phase du PZT

La largeur de la zone morphotropique dépend fortement du procédé de fabrication des céramiques [19] certaines autres considèrent qu'il est également possible de modifier cette largeur en introduisant des impuretés dans le réseau cristallin [20].

15-2- Effet du dopage sur les propriétés piézoélectriques

Les céramiques PZT sont rarement utilisées pour des applications techniques dans leur formulation simple. Elle est généralement modifiée adjonction d'un ou de plusieurs cations qui vont se substituer au Pb²⁺ en site A de la pérovskite ou au couple (Zr⁴⁺/ Ti⁴⁺) en site B. On parle alors de dopage du matériau. Le rayon ionique du dopant doit être voisin de celui de l'ion auquel il se substitue.

Suivant leur rayon ionique et leur valence, les dopants sont généralement classés en trois catégories [21-25].

- Les dopant de valence égale à celle de l'ion substitué (dopant isovalents)

Dans les PZT, une partie des ions Pb^{2+} , Zr^{4+} et Ti^{4+} peut être remplacée par un ou plusieurs autres cations de même valence et de rayon ionique voisin de l'ion substitué. C'est le cas par exemple de Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} en site A et Ce^{4+} en site B de la pérovskite. Ces dopants provoquent une augmentation de la permittivité diélectrique du PZT à température ambiante et une diminution du point de Curie.

- Les dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué (dopants accepteurs)

On peut citer K^+ et Na^+ en site A et Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} et Mn^{2+} en site B de la structure pérovskite. Ces dopants provoquent une augmentation :

- du champ coercitif,
- du facteur de qualité mécanique,
- de la conductivité

et une diminution:

- de la permittivité,
- des pertes diélectriques,
- des coefficients de couplage.

- Les dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué inférieure (dopants donneurs)

On peut citer La^{3+} , Nd^{3+} , Sb^{3+} en site A, ainsi que Nb^{5+} , Sb^{5+} et W^{6+} en site B. Les dopants donneurs entraînent généralement une augmentation :

- de la permittivité,
- des pertes diélectriques,
- des coefficients de couplage.

et une diminution :

- du champ coercitif,
- du facteur de qualité mécanique,
- de la conductivité,
- du point de Curie.

16- Théorie de frittage

Une des phases finales du cycle d'élaboration du matériau céramique est le frittage. C'est la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants. Nous allons reprendre tous les termes de cette définition afin de les expliciter.

- Le matériau pris en compte est au départ en l'état d'un agglomérat granulaire, c'est-à-dire d'une poudre caractérisée par une répartition granulométrique et une surface spécifique, qui est formée de grains caractérisés par leur forme, leur nature...; ces grains sont disposés les uns par rapport aux autres de telle manière que chacun d'entre eux soit en contact avec au moins un autre, de même nature ou de nature différente.

- Cet agglomérat granulaire est plus ou moins compact. Les grains sont simplement disposés les uns contre les autres, laissant place à de nombreux vide formant une porosité ouverte.

- Cet agglomérat est consolidé par l'action de la chaleur, avec ou sans fusion de l'un ou plusieurs de ses constituants [7].

Références bibliographiques

- [1] **M. R Soares, A. M. R. Senos, P. Q. Mantas.** *Phase coexistence region and dielectric properties of PZT ceramics. Journal of European Ceramic Society* 20 (2000) 321- 334.
- [2] **H. Chen, J. Long, Z. Meng.** *Effect of Zr/ Ti ratio on the properties of PMMN- PZT ceramics near the morphotropic phase boundary. Materials Science and Engineering B* 00 (2003) 1-4.
- [3] **C. A. Randall, N. Kim, J. P. Kucera, W. Cao, and T. R. ShROUT.** *Intrinsic and extrinsic size effects in fine grained morphotropic phase boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics. J. Am. Ceram. Soc.,* 81 [3] (1998) 677-88.
- [4] **A. P. Singh, S. K. Misha, D. Pandey, C. D. Hasad, R. Lal.** *Low temperature synthesis of chemically homogeneous Lead Zirconate Titanate powders by a semi wet method. Journal of materials science* 28 (1993) 5050-5055.
- [5] **G. H. Haerthing.** *Ferroelectric ceramics: History and technology. J. Am. Ceram. Soc.,* vol. 82, [4], (1999) 797- 818.
- [6] **S. Leden,** *Thèse de doctorat. Lyon (2000).*
- [7] **J. M. Haussonne.** *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique. Presses polytechniques et universitaires, romandes. (2002) P 35-37.*
- [8] **L. Eyraud.** *Diélectriques solides anisotropes et ferroélectricité. Paris (1967) P 183.*
- [9] **J. C. Burfoot and G. W. Taylor.** *Polar dielectrics and their applications. London: Mac Millan press. (1979) P 465.*

- [10] **D. Berlincourt, H. H. A. Krueger.** *Domain processes in titanate zirconate and barium titanate ceramics. J. Appl. Phys., vol [30] N° 11 (1959) 1804-1810.*
- [11] **A. E. Galazounov, H. Kunge, J.T. Reszat and M. J. Hoffmann.** *Contribution from ferroelectric domain switching detected using x-ray diffraction in Lead Zirconate ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 84 [12] (2001) 2921-2929.*
- [12] **W. Long, W. Chung-Chuang, W. Tein- Shou and T. Chain- Cheau.** *Dielectric properties of modified PZT ceramics. J. Phys.C: Solid State Phys., 16 (1983) 2803-2812.*
- [13] **L. Smart, E. Morre.** *Introduction à la chimie du solide. Masson Editeur (1997) P 294.*
- [14] **B. Guiffarad.** *Thèse de doctorat. Lyon (1999).*
- [15] **E. Boucher.** *Thèse de doctorat. Lyon (2002).*
- [16] **B. Jaffe, R. S. Roth, S. Marzullo.** *Piezoelectric properties of Lead Zirconate- Lead Titanate solid solution ceramic were. J. Appl. Phys., 25 (1954) P809.*
- [17] **P. Hyu- Bum, P. Chan Young, H. Young- Sik , K. Keon and K. Si- Joong.** *Structural and dielectric properties of PLZT ceramics modified with Lanthanide ions. J. Am. Ceram. Soc., 82 [1] (1999) 94-102.*
- [18] **C. J. BRINKER, G. W. SCHERER.** *sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing, Bonston, Academic Press, p 908 (1990).*
- [19] **K. Kakegawa, J. Mohri, H. Takahashi.** *Compositional fluctuation and properties of Pb (Zr, Ti)O₃. Solid State Commun. Vol [24] N° 11 (1977)769-772.*
- [20] **C. Cheaon, J. Park.** *Temperature stability of resonant frequency in Cr₂O₃ doped Pb (Zr, Ti)O₃ ceramics. J. Mater. Sci. Leff., Vol [16] (1997) 2043-2046.*

- [21] **W. Qiu, H. Hoon Hng.** *Effects of dopants on the microstructure and properties of PZT ceramics. Materials chemistry and physics 75 (2002) 151-156.*
- [22] **A. P. Barranco, F. C. Piñar, P. Martinez, E. T. Garcia.** *Effect of MnO₂ additive on the properties of PbZrO₃- PbTiO₃- Pb(Cu_{1/4}, Nb_{3/4})O₃ ferroelectric ceramic system. Journal of the European Ceramic Society 21 (2001) 523- 529.*
- [23] **W. Long, W. Chung-Chuang, W. Tein- Shou and L. His- Chuan.** *Piezoelectric properties of modified PZT ceramics. J. Phys.C: Solid State Phys., 16 (1983) 2813-2821.*
- [24] **Y. Seok- Jin, A. Joshi and K. Uchino.** *Effect of additives on the electromechanical properties of Pb(Zr, Ti)O₃- Pb(Y_{2/3}, W_{1/3})O₃. J. Am. Ceram. Soc., 80 [4] (1997)1035-1039.*
- [25] **Y. Seok- Jin, L. Hyung- Won, S. I. Kucheiko, H. Kim, H. Jung, D. Lee and H. Ahn.** *Piezoelectric properties of Pb[Zr_{0.45}Ti_{0.5-x}Lu_x(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}]O₃. J. Am. Ceram. Soc., 81 [9] (1998) 2473-2476.*