

## *Table des matières du chapitre II*

1- Introduction	31
2- Préparation des échantillons	32
3- Méthodes de mesure des propriétés diélectriques et piézoélectriques	37
3-1- Les mesures diélectriques	37
3-1-1- Mesure de la constante diélectrique	37
3-1-2- Mesure de l'angle de perte $\text{tg}\delta$	38
3-1-3- Mesure de la résistivité	39
3-1-4- Mesure de la tension de claquage	39
3-2- Les mesures piézoélectriques	40
3-2-1- La polarisation	40
3-2-2- Mesure des facteurs piézoélectriques	41
4- Caractérisation morphologique des céramiques	44
4- 1- Densité (d)	44
4-2- Porosité (P)	45
4-3- Taille des grains	45
5- Diffractomètre à poudre	46
Références bibliographiques	48

## *Chapitre II: Techniques expérimentales*

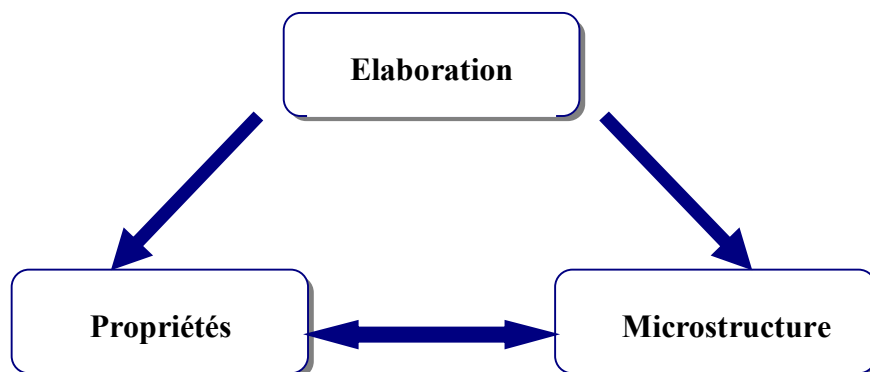
### **1- Introduction**

Les mesures des propriétés piézoélectriques des matériaux céramiques de type PZT demandent une préparation spéciale qui permet d'obtenir des échantillons denses, homogènes, dépourvus de cassures et présentant des faces bien lisses. Les différents procédés de fabrication de ces céramiques peuvent être classés en deux catégories [1]:

- Les procédés par voie liquide ou chimique.
- Les procédés par voie solide.

On s'intéresse à ce dernier procédé de fabrication parce qu'il est facile à mettre en œuvre et peu coûteux. C'est la méthode la plus directe pour la préparation des solutions solides de PZT.

Ces propriétés piézoélectriques vont dépendre aussi de leur microstructure, c'est à dire de la morphologie, la nature des phases en présence et la structure cristallographique des cristaux (figure II.1).

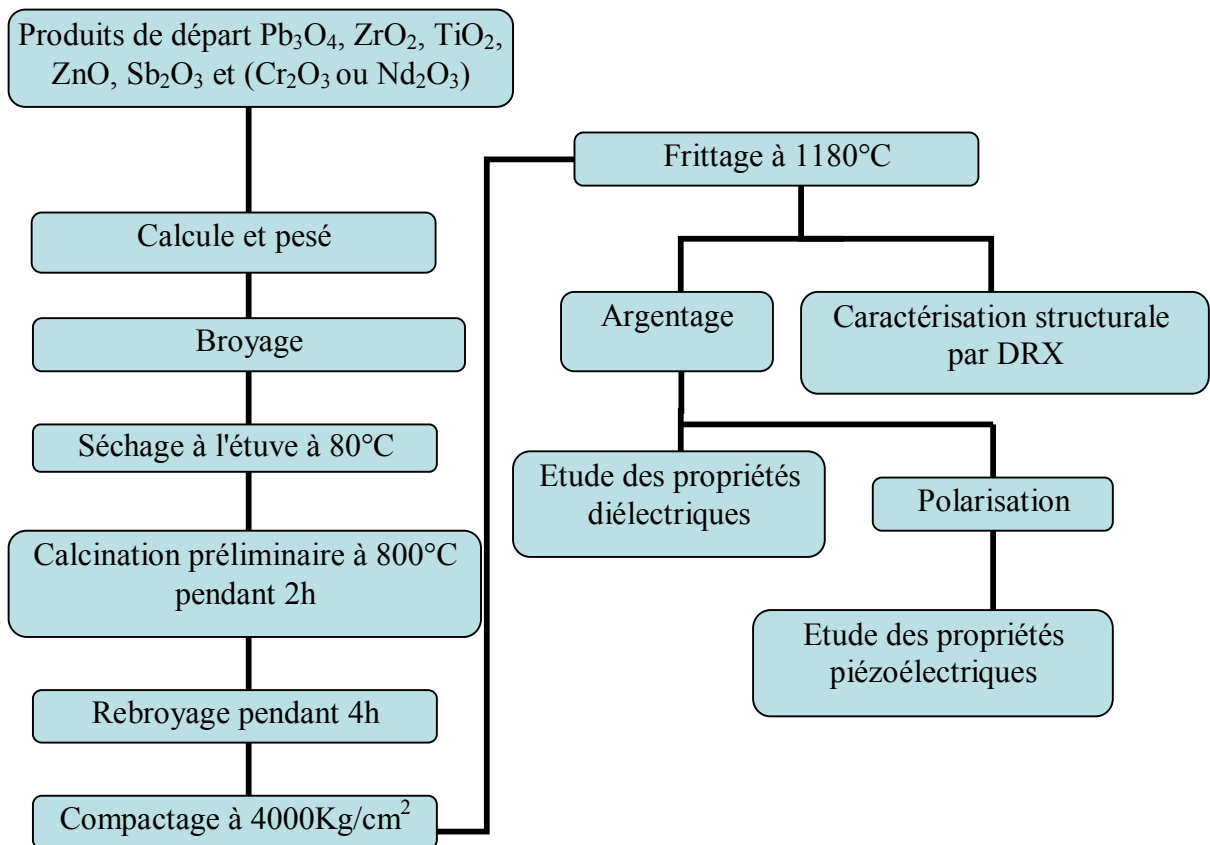


*Figure. II. 1. Relation entre microstructure, propriétés et élaboration*

Dans ce chapitre, nous exposons la préparation des échantillons, nous décrivons les différentes techniques de mesure des propriétés diélectriques, piézoélectriques et les méthodes de caractérisation morphologique des céramiques.

## 2- Préparation des échantillons

Les solutions solides étudiées ici ont été synthétisées par réaction chimique à l'état solide. Le procédé de préparation des échantillons peut être résumé dans l'organigramme suivant ( figure II. 2).



*Figure. II. 2. Les principales étapes de préparation des céramiques piézoélectriques de type PZT*

- **les produits de départ**

Les produits de départ utilisés sont :  $Pb_3O_4$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $ZnO$  et  $Sb_2O_3$  dont les taux de pureté sont donnés dans le tableau II. 1. Pour le dopage au Chrome, on utilise comme poudre de départ le  $Cr_2O_3$ , et le dopage au Néodyme on utilise la poudre  $Nd_2O_3$ . Les quantités de produits nécessaires à la synthèse d'un mélange d'environ 20g sont calculées, pesées et mélangés.

**Tableau II. 1. Caractéristiques des produits de départ**

Oxydes		Masse molaire g/mole	Degré de pureté %
<b>La matrice de bases</b>	$Pb_3O_4$	685.57	99.9
	$TiO_2$	79.87	98
	$ZrO_2$	123.22	99.9
<b>Les dopants</b>	$ZnO$	81.39	99
	$Sb_2O_3$	291.5	99
	$Cr_2O_3$	152	99
	$Nd_2O_3$	336.48	99

- **Broyage**

La poudre est broyée avec de l'acétone dans un mortier en verre pendant six heures (le broyage a pour but d'obtenir une granulométrie la plus fine possible), le mélange est ensuite séché pendant 2 heures à 80°C dans une étuve.

- **Mise en forme**

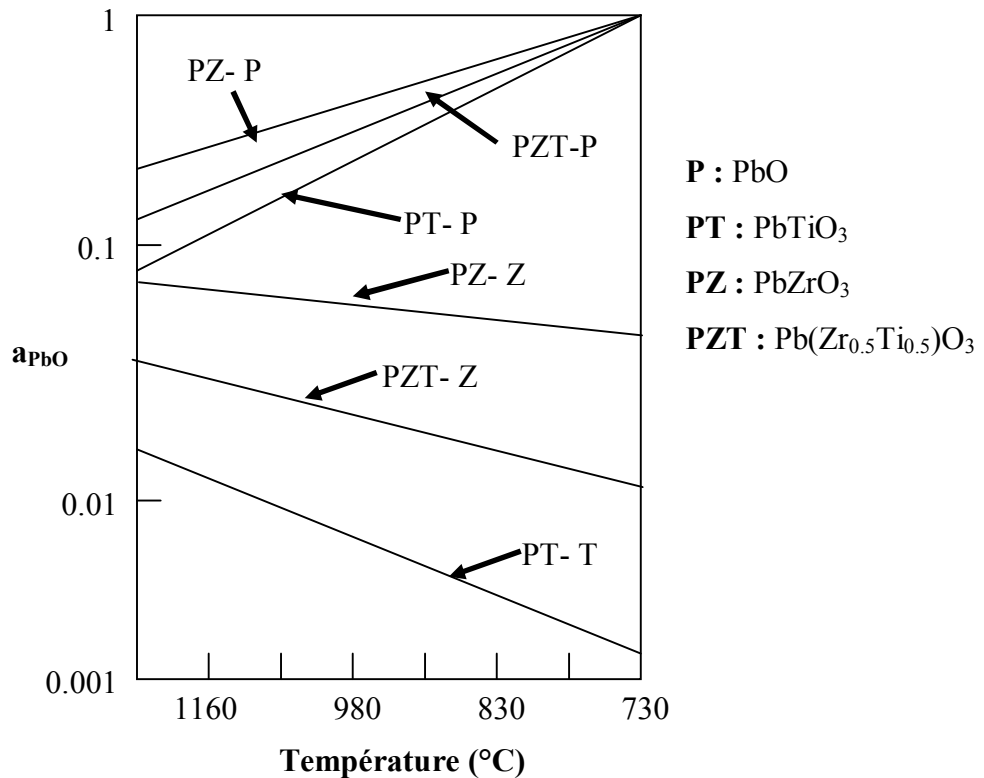
Elle permet la formation d'un disque de la céramique étudiée au moyen d'un moule (de 13 mm de diamètre) et d'une presse. Après le broyage la poudre obtenue est compactée sous forme de pastilles de 2g de masse à une pression de 300 kg/cm<sup>2</sup>. Puis une calcination préliminaire à 800°C est effectuée pendant deux heures dans un four programmable avec une vitesse de chauffage de 2°C/mn. Le mélange calciné est rebroyé pendant 4 heures avec de

l'acétone puis séchée. En fin, on pèse la solution en utilisant 5% d'une solution aqueuse contenant 5% d'amidon (pour aider le processus de pressage et lier les grains), avec une pression 4000 kg/cm<sup>2</sup>. Le tout, placé dans un four à une température de 500°C durant 10min permet de brûler le liant et de bien contrôler les pertes de masse des pastilles.

• **Frittage**

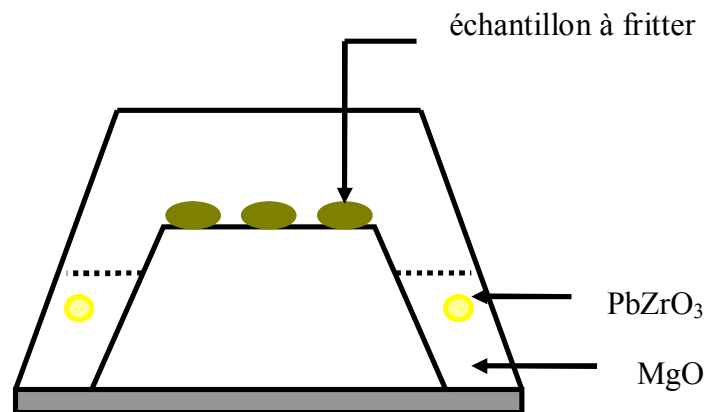
Nos échantillons sont frittés selon le cycle suivant: une montée en température à une vitesse de 2°C/min jusqu'à la température de frittage choisie suivie d'un palier de 2 heures puis une descente jusqu'à l'ambiante (aucune variation de poids n'a été observée).

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



*Figure. II. 3. Evolution de l'activité de PbO en fonction de la température pour différents mélanges*

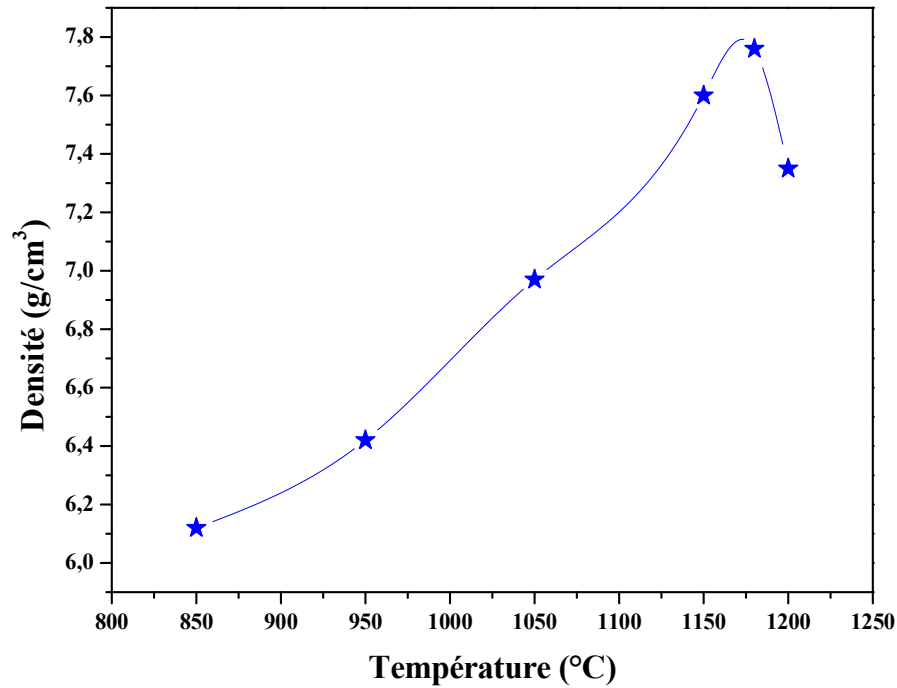
Les échantillons à fritter et la poudre de  $\text{PbZrO}_3$  sont placés dans un creuset en alumine fermé par un couvercle scellé par un mélange de  $\text{PbO}-\text{ZrO}_2$  ( $\frac{2}{3}-\frac{1}{3}$  en masse) [2,3]. Après le frittage, nous avons pris uniquement les échantillons dont les pertes ou les gains en poids ne dépassent pas les 2%. La figure. II. 4, donne le dispositif de frittage constitué d'un creuset étanche en alumine permettant le maintien d'une atmosphère riche en  $\text{PbO}$ .



*Figure. II. 4. Dispositif de frittage*

La température optimale de frittage est déterminée à partir du diagramme de la densité en fonction de la température. La densité maximale correspond au point de meilleure qualité.

La figure. II. 5, représente la densité des échantillons frittés de la composition  $\text{Pb} [\text{Zr}_{0.45} \text{Ti}_{0.45} (\text{Zn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.1}] \text{O}_3$  en fonction de la température de frittage. La densité augmente dans un premier temps avec la température du frittage de  $850^\circ\text{C}$  à  $1200^\circ\text{C}$  et se sature au-delà de  $1180^\circ\text{C}$ . De ces résultats, la température optimale de frittage correspond à la densité maximale, qui est entre  $1150^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$ . A  $1180^\circ\text{C}$ , la densité est de  $7.76 \text{ g/cm}^3$  et à  $1200^\circ\text{C}$  elle commence à diminuer. A base de ces résultats nous choisissons la température  $1180^\circ\text{C}$  pour le frittage de tous nos échantillons.



*Figure. II. 5. Evolution de la densité en fonction de la température de frittage de la composition  $\text{Pb} [ \text{Zr}_{0.45} \text{Ti}_{0.45} ( \text{Zn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3} )_{0.1} ] \text{O}_3$ .*

- **Argentage**

La fabrication de nombreux composants à base d'électrocéramiques comporte le dépôt d'un revêtement métallique sur la pièce céramique. L'objet de cette métallisation est d'assurer un meilleur contact avec les électrodes. Pour les diélectriques à usage de condensateurs, on dépose en général une peinture à base d'argent et comportant, en plus des composants organiques classiques pour les peintures.

Nos pastilles sont métallisées à l'aide d'une couche mince de la pâte d'argent sur les deux surfaces de la pastille. Cette pâte est préparée suivant la composition des constituants suivants [4] :  $\text{Ag}_2\text{O}$  (96.3%) ;  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (1.5%) ; Colophane (2.2%). Après séchage, les pastilles métallisées ont subi une calcination à 750°C pendant trente minutes pour la fusion et l'accrochage de la pâte, avec un contrôle de vitesse afin d'éviter le bullage, la carbonisation des composants organiques de la pâte et avoir des pastilles non poreuses.

### 3- Méthodes de mesure des propriétés diélectriques et piézoélectriques

#### 3-1- Les mesures diélectriques

##### 3-1-1- Mesure de la constante diélectrique ( $\epsilon_r$ )

Pour calculer la constante diélectrique  $\epsilon_r$ , nous avons mesuré la capacité de l'échantillon à l'aide d'un RLC mètre en fonction de la température ( nous faisons des mesures sur des échantillons d'épaisseur 1.1 mm et 13 mm de diamètre en balayant la gamme de température entre 25- 400°C. Ces mesures sont faite dans un four lié à un thermocouple qui affiche la température pour chaque valeur de capacité), de la fréquence ou de la composition.

La valeur de la constante diélectrique relative est donnée par la formule suivante :

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

Où :

$C$  : capacité de l'échantillon.

$C_0$  : capacité de vide.

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{e}$$

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

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

$e$  : épaisseur de la pastille (mm).

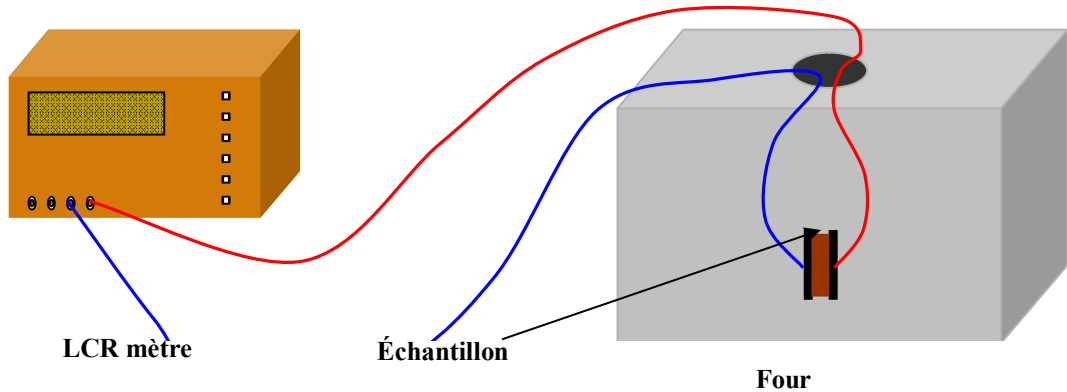
Cette dernière relation peut être simplifiée comme suit :

$$C_0 = 0.695 \cdot \frac{\Phi^2}{e} \text{ (pF)}$$



$\phi$  : diamètre de l'échantillon en cm.

Le schéma du montage expérimental est illustré sur la figure II. 5.



*Figure II. 5 : Schéma du dispositif de mesure de la constante diélectrique en fonction de la température*

### 3-1-2- Mesure de l'angle de perte $\text{tg}\delta$

Un condensateur réel comporte par construction une résistance série  $R_s$  et une résistance parallèle  $R_p$ . Le courant qui traverse le condensateur et la résultante d'un courant en phase (pertes diélectriques) et d'un courant dû à la capacité ( $C_p$ ) pure [5].

Les pertes diélectriques des différents échantillons choisis pour cette étude sont mesurées on utilisant le montage représenté dans la figure II. 5. On mesurant la résistance  $R_s$  et la capacité ( $C_p$ ) de l'échantillon à l'aide d'un RLC mètre à 1, 10,100 et 200 Kz.

L'angle de perte est calculé par la relation suivante [6] :

$$\text{tg}\delta = R_s . C_p . \omega$$

$C_p$  : capacité du matériau (F).

$R_s$  : résistance du matériau (Ohm).

$w$  :  $2 \pi f$  (f : fréquence de mesure).

### 3-1-3- Mesure de la résistivité

La résistance de la solution solide PZT est mesurée à l'aide d'un RLC mètre puis la résistivité est calculée par la relation suivante [7] :

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

Où :

R : résistance du matériau (Ohm).

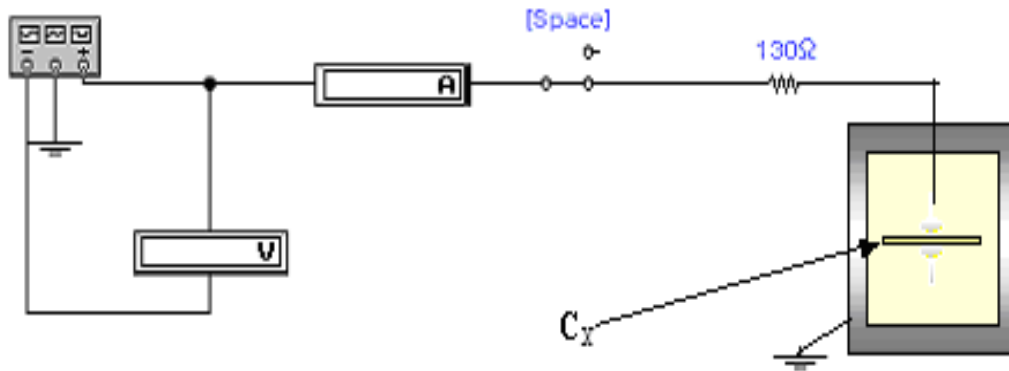
$\Phi$  : diamètre de l'échantillon (cm).

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

### 3-1-4- Mesure de la tension de claquage

Les céramiques sont capables de résister sans claquage, à des gradients de potentiel très intenses. La tension de claquage est la tension maximale qui entraîne la dégradation du matériau; les forces électrostatiques deviennent en effet si élevées qu'elles peuvent provoquer la rupture des liaisons.

Pour mesurer la tension de claquage d'un isolant ayant une épaisseur, e, on lui applique une haute tension qui augmente progressivement jusqu'à ce qu'on remarque une chute de tension sur le voltmètre ou une augmentation rapide sur l'ampèremètre, cela indique qu'il y a claquage dans l'échantillon. Le rapport entre la tension de claquage et l'épaisseur d'isolant s'appelle rigidité diélectrique. La figure II. 6, montre le schéma de cette méthode [8].



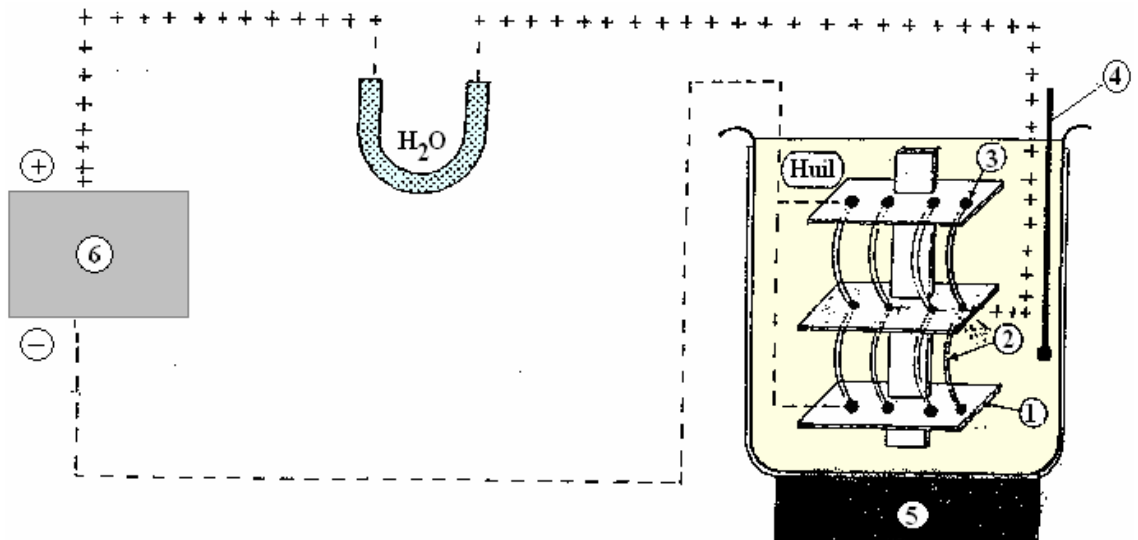
*Figure. II. 6. Montage représentant la méthode de mesure de la tension de claquage d'un isolant*

### 3-2- Les mesures piézoélectriques

#### 3-2-1- La polarisation

Avant de faire les mesures piézoélectriques, nous avons réalisé tout d'abord la polarisation. Un matériau diélectrique se polarise lorsqu'on lui applique un champ électrique  $E$ . Ceci a pour but d'obtenir des céramiques qui peuvent être utilisées comme matériaux piézo-électriques.

La polarisation de nos échantillons à été effectuée dans un bain d'huile de silicone porté à  $110^{\circ}\text{C}$ . Le champ électrique externe est de  $2.6 \text{ KV}$  pendant 45 minutes pour l'ensemble d'échantillons. En doit tenir compte du fait que le champ appliqué doit être suffisant pour aligné tous les moments dipolaires ; Le schéma du processus de polarisation est donné par la figure II. 7 [9].

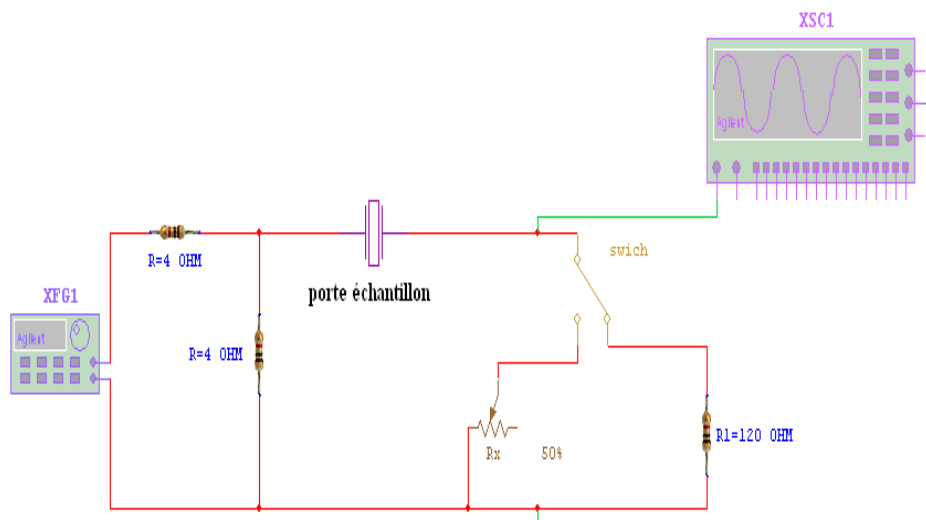


- 1- Céramique isolante    2- Plaque en cuivre    3- L'échantillon  
 4- Thermomètre    5- Plaque chauffante    6- Transformateur

**Figure. II. 7. Schéma représentant le processus de polarisation**

### 3-2-2- Mesure des facteurs piézoélectriques

Après 24 heures de l'opération de la polarisation, les constantes piézoélectriques telles que le facteur électromécanique de couplage planaire  $K_p$ , la constante piézoélectrique de charge transversale  $d_{31}$ , le module de Young  $E$  et la constante de tension  $g_{31}$  sont déterminées par la méthode de résonance électromécanique. Le schéma de principe est donné par la figure II. 8.



**Figure II.8 : Schéma représentant le principe de la méthode résonance – antirésonance.**

Le montage est composé des éléments suivants :

- Générateur
- Oscilloscope
- résistance variable
- 3 résistances fixes

Nous avons utilisé les formules suivantes pour déterminées [10-13] :

❖ *Facteur de couplage électromécanique planaire  $K_p$*

$$K_p^2 = \frac{\eta^2 - (1 - \alpha^{E^2})}{2(1 + \alpha^E)} * \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2} = \frac{2.51}{2} * \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2}$$

❖ *Module de Young  $E$*

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

❖ *La constante piézoélectrique de charge  $d_{31}$*

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

❖ *La constante de tension  $g_{31}$*

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

Le calcul de la constante de la charge piézoélectrique aux températures élevées se fera à l'aide de la relation suivante :

$$d_{31}^B = d_{31}^A \frac{K_p^B \cdot f_r^A}{K_p^A \cdot f_r^B} * \sqrt{\frac{\epsilon_r^A}{\epsilon_r^B}}$$

et

$$g_{31}^B = \frac{d_{31}^B}{\epsilon_0 \epsilon_r^B}$$

Avec:

A : la température ambiante.

B : la température évaluée.

$\Phi$  : diamètre de l'échantillon (m).

$\alpha^E$  : le coefficient de poisson (0.31 pour les céramique).

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

d : densité ( $\text{kg/m}^3$ ).

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

$\epsilon_r$  : constante diélectrique relative.

$f_r$  : fréquence de résonance.

$f_a$  : fréquence d'antirésonance.

#### ❖ *Le facteur de qualité mécanique $Q_m$*

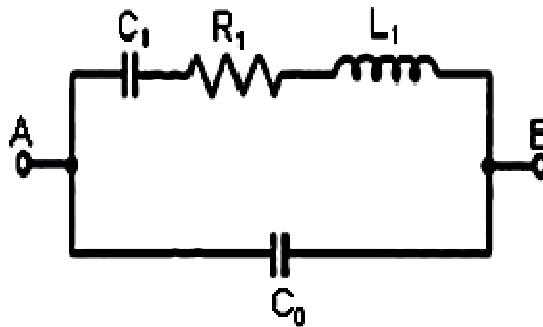
Le circuit équivalent donné par la figure II. 9 [13-15], permet d'introduire une quantité intéressante ; le facteur de qualité mécanique  $Q_m$  qui mesure les pertes mécaniques dans la céramiques.

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

Avec :

$C_1$  : capacité (F)

$R_1$  : la résistance de résonance (Ohm)



*Figure. II. 9. Schéma équivalent d'un matériau piézoélectrique*

## 4- Caractérisation morphologique des céramiques

### 4- 1- Densité (d)

la densité des échantillons frittés est calculée à partir des mesures directes des dimensions de ces dernières à l'aide d'un palmaire électronique et de leurs masse grâce à une balance électronique on appliquant la relation suivante :

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

Où :

m : masse de l'échantillon (g).

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

e : épaisseur de l'échantillon (cm).

## 4-2- Porosité (P)

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

La porosité est exprimée par la relation :

$$P = 1 - \frac{d}{d_{\text{thé}}}$$

Où :

$d$  : densité calculée à l'aide d'un palmaré électronique.

$d_{\text{thé}}$  : densité théorique.

## 4-3- Taille des grains

Des mesures granulométriques et des observations au microscope électronique à balayage (MEB) sont réalisées pour nos échantillons. Ces mesures ont pour but d'étudier l'influence de pourcentage de dopants sur la morphologie des échantillons.

Les images sont réalisées à partir d'un balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau électronique focalisé, appelé sonde électronique. En tout point de la surface balayée, chacun des signaux émis par l'échantillon peut être détecté et transformé en un signal électrique qui, après amplification, sert à moduler le faisceau d'un tube image dont le balayage est synchrone avec celui de l'objet par le faisceau électronique.

La figure II. 10 est une coupe schématique d'un microscope électronique à balayage. L'ensemble des éléments permettant d'obtenir un faisceau d'électrons focalisé au niveau de l'échantillon constitue la colonne électronique [16].



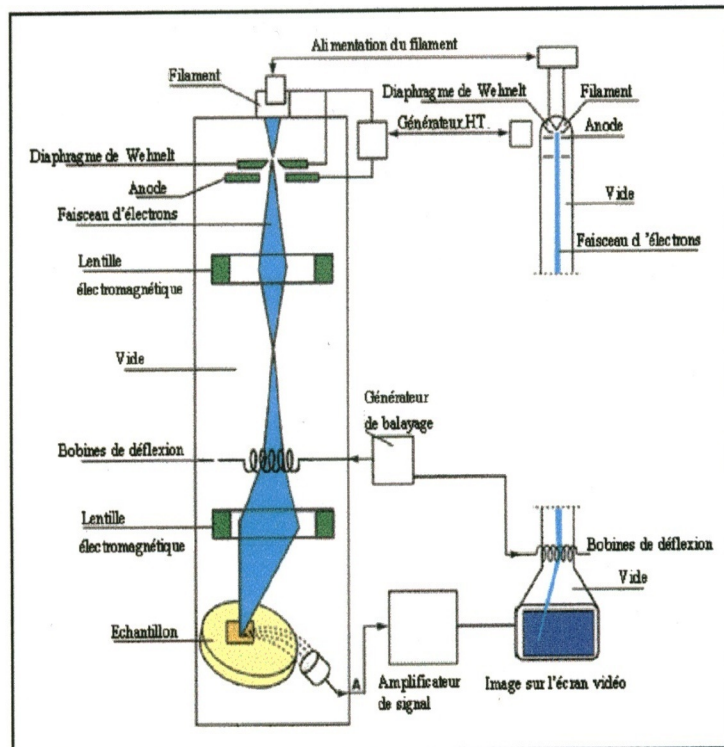


Figure. II. 10. Schéma du MEB

## 5- Diffractomètre à poudre

Le terme poudre signifie simplement que le faisceau incident tombe sur un ensemble de cristallites, orientées aléatoirement, suffisamment nombreuses pour que toutes les orientations soient réalisées. L'échantillon est plan ; son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre et peut tourner autour de cet axe à une vitesse angulaire constante et réglable  $\omega$ . La fente (F) d'entrée d'un compteur se déplace sur le cercle (c) à une vitesse  $2\omega$ . Les mouvements sont réglés de telle façon que si l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon est nul, la source (S), l'axe (C) et la fente (F) se trouvent rigoureusement dans le plan de référence SCP du diffractomètre; lorsque l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence  $\theta$ , la fente du détecteur se trouve donc en position  $2\theta$  [17-18]. Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme  $I = f(2\theta)$ . Le principe de diffraction est représenté sur la figure II. 11.

La méthode de poudre fournit une série de couples ( $\theta$ , I), la longueur d'onde étant connue, on peut donc convertir directement l'angle  $\theta$  en distance interréticulaire [19] par la formule suivante :

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

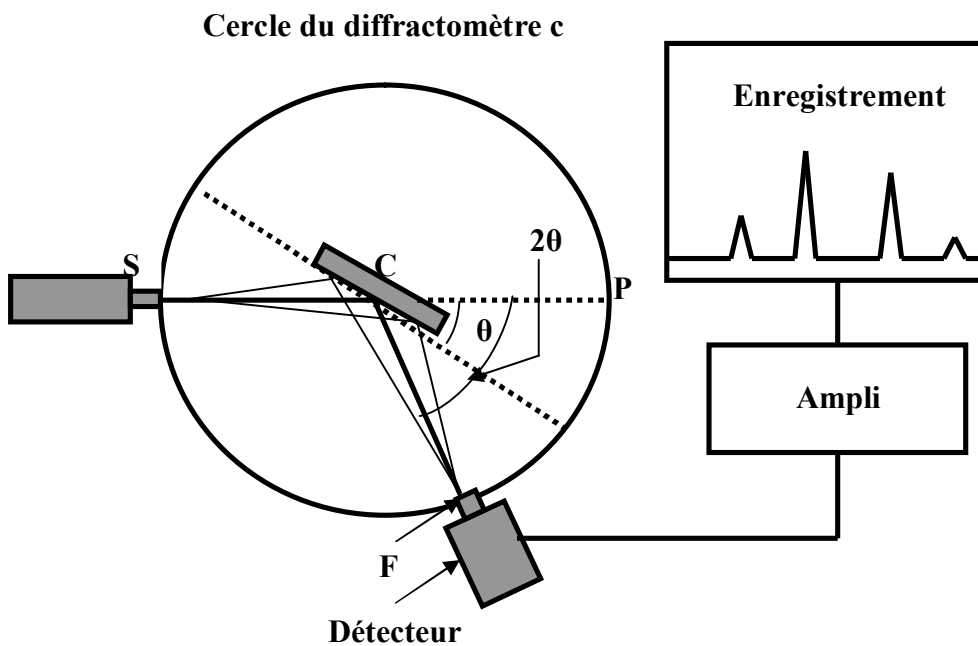
$\lambda$ : longueur d'onde du faisceau incident.

n: nombre entier.

$\theta$ : angle de diffraction.

$d_{hkl}$ : distance entre les plans interréticulaire (hkl) du réseau cristallin.

Les diffractogrammes sont réalisés sur un diffractomètre vertical, SIEMENS D500 en collaboration avec le laboratoire de cristalochimie de l'université de Constantine, utilisant les radiations  $K_{\alpha}$  du cuivre ( $\lambda_{K_{\alpha}} = 1.54056 \text{ \AA}$ ).



*Figure. II. 11. Principe du diffractomètre à poudre*

## *Références bibliographiques*

- [1] **B. Guiffarad.** *Thèse de doctorat. Lyon (1999).*
- [2] **T. Takenaka, A. S. Bhalla and L. E. Cross.** *Dielectric, piezoelectric properties of Lead Zirconate- Lead Zinc Niobate ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 72 [6] (1989) 1016-1023.*
- [3] **E. Boucher.** *Thèse de doctorat. Lyon (2002).*
- [4] **A. Boutarfaia.** *Thèse de Magister. Université de constantine (1992).*
- [5] **R. Besson.** *Aide mémoire d'électronique pratique composant Radio. Télévision et vidéo ; Sonarisation, Dunod. Paris (1998).*
- [6] **K. Kakegawa, J. Mohri, H. Takahashi et al.** *A composition fluctuation and properties of  $Pb(Zr,Ti)O_3$ , Solide State commun, Vol 24 N° 11 (1977) 769-772*
- [7] **J. M. Dorlot, J.P. Bailon, J. Masounave.** *Des matériaux. Editions de l'école polytechnique de Montréal (1992).*
- [8] **K. Mettai.** *Thèse de Magister, Université de Biskra, (2000).*
- [9] **F. Kulcsar.** *Electromechanical properties of Lead Titanate Zirconate ceramics with Lead particullly replaced by Calcium or strontium. J. Am. Ceram. Soc.,42 [7] (1958) 343-349.*
- [10] **H. Ouchi, K. Carl and K. H. Hardtl.** *Electromechanical activity in  $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ . Phys. Stat. Sol. (a)S. 87 (1971).*
- [11] **H. Ouchi, K. Nagata end S. Hayakawa.** *Piezoelectric properties of  $Pb(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3 -PbZrO_3$  solid solution ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 48 (1965) 630-635.*
- [12] **B. Jaffe, R. S. Roth and S. Marzullo.** *Properties of piezoelectric ceramics in solid solution series Lead Titanate-Lead Zirconate- Lead Oxide: Tin oxide and lead Titanate- Lead Hafnate J. Res. Nat. Bur. Stand. (U. S); 55 [5] (1955) 239- 254.*

- [13] **W. P. Mason et H. Jaffe.** *Methodes for measuring piézoélectric, Elastic, and dielectric coefficients of crystals and ceramics. Proceeding I. R. E.(1954) 921.*
- [14] **H. Ouchi. M. Nishida, and S. Hayakawa.** *Piezoelectric properties of  $Pb(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$  – $PbZrO_3$  ceramics modified with certain additives. J. Am. Ceram. Soc., Vol 49 N° 11 (1966) 578.*
- [15] **H. Ouchi.** *Piezoelectric properties of  $Pb(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$  – $PbZrO_3$  solid solution ceramics with Barium or strontium substitutions. J. Am. Ceram. Soc., 51 (1968) 170-171.*
- [16] **Z. Necira.** *Thèse de Magister. Université de Biskra (2005).*
- [17] **L. Ben Amor.** *Thèse de Magister. Université de Biskra (2005).*
- [18] **J. P. Eberhart.** *Analyse structurale et chimique des matériaux, Paris Dunod (1997).*
- [21] **J. L. Martin, A. Gevrge.** *Caractérisation expérimentale des matériaux tome II (1998).*