

Table des matières du chapitre IV

1- Introduction	87
2- Synthèse	88
3- Phases cristallographiques	88
4- Évolution de la densité en fonction de la composition	90
5- Évolution de la porosité en fonction de la composition	92
6- Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition	92
7- Etude des propriétés diélectriques	93
7-1- La constante diélectrique (ϵ_r)	94
7-2- L'angle des pertes ($\text{tg } \delta$)	95
8- Etude des propriétés piézoélectriques	96
8-1- Le facteur de couplage électromécanique planaire K_p	96
8-2- Le coefficient piézoélectrique de charge d_{31}	97
8-3- Le coefficient piézoélectrique de tension g_{31}	98
9- Etude des propriétés mécaniques	100
9-1- Le module de Young E	100
9-2- Le facteur de qualité mécanique Q_m	101
10- Conclusion	102
Références bibliographiques	104

***Chapitre IV: Étude de l'influence de la composition sur
les propriétés diélectriques et piézoélectriques du système
Pb [Zr_xTi_(0.9-x) (Cr_{1/5}, Zn_{1/5}, Sb_{3/5})_{0.1}]O₃***

1- Introduction

Les propriétés physiques remarquables du système ferroélectrique Pb(Zr, Ti)O₃ ont été prononcées pour des compositions près de la frontière morphotropique de phase (FMP). En particulier son caractère piézoélectrique élevé a rendu le PZT un des matériaux le plus largement répandu pour des applications électromécaniques. Ces propriétés présentent des dépendances très forte avec le champ électrique [1-3].

La plupart des études ont montré que la frontière morphotropique de phase apparaît à un rapport spécifique de Zr à 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 compositions autour la frontière morphotropique de phase [4-6]. Plusieurs d'auteurs ont montré que la coexistence des deux phases autour de la FMP est dû à la variation de la composition locale de Zr/Ti.

Lors de la transition de phase (T+R) en fonction de la composition, les distorsions tétragonale et rhomboédrique caractérisées par c_T/a_T et $90-\alpha_R$ respectivement diminuent d'une façon continue si l'on approche de la FMP d'un côté ou d'autre. En fait, les paramètres de maille changent brutalement pour les compositions proche de cette frontière.

Dans ce chapitre, nous allons essayer de déterminer la région de coexistence des deux phases tétragonale et rhomboédrique dans le système ternaire Pb [Zr_x, Ti_(0.9-x) (Cr_{1/5}, Zn_{1/5}, Sb_{3/5})_{0.1}] O₃ à l'aide des spectres de RX et de mesures ces propriétés diélectriques et piézoélectriques à 1kHz.

2- Synthèse

Les échantillons correspondants à la formule $\text{Pb} [\text{Zr}_x\text{Ti}_{(0.9-x)} (\text{Cr}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.1}]\text{O}_3$ ont toujours été synthétisés par réaction chimique à l'état solide suivant le même protocole et les conditions de synthèse décrit au chapitre II. Le tableau IV. 1. regroupe les séries de matrice choisies pour cette étude.

Tableau. IV. 1. Compositions choisies pour notre étude

N°: d'échantillon	Matrice
1	$\text{Pb} [\text{Zr}_{0.49} \text{Ti}_{0.41} (\text{Cr}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.1}]\text{O}_3$
2	$\text{Pb} [\text{Zr}_{0.48} \text{Ti}_{0.42} (\text{Cr}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.1}]\text{O}_3$
3	$\text{Pb} [\text{Zr}_{0.47} \text{Ti}_{0.43} (\text{Cr}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.1}]\text{O}_3$
4	$\text{Pb} [\text{Zr}_{0.45} \text{Ti}_{0.45} (\text{Cr}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.1}]\text{O}_3$
5	$\text{Pb} [\text{Zr}_{0.44} \text{Ti}_{0.46} (\text{Cr}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.1}]\text{O}_3$
6	$\text{Pb} [\text{Zr}_{0.42} \text{Ti}_{0.48} (\text{Cr}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.1}]\text{O}_3$
7	$\text{Pb} [\text{Zr}_{0.40} \text{Ti}_{0.50} (\text{Cr}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.1}]\text{O}_3$

3- Phases cristallographiques

Les composés frittés de $\text{Pb} [\text{Zr}_x\text{Ti}_{(0.9-x)} (\text{Cr}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.1}]\text{O}_3$ sont soigneusement broyés, puis analysés par diffraction des rayons X pour établir les phases cristallographiques:

tétragonale, rhomboédrique et tétragonale- rhomboédrique. Les échantillons frittés ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D500 utilisant le rayonnement K_{α} du cuivre ($\lambda_{Cu K\alpha} : 1.5418 \text{ \AA}$). L'enregistrement des diagrammes de poudres est limité aux raies caractéristiques des deux phases, rhomboédrique et tétragonale [(002) rhomboédrique et (002) tétragonale, (200) tétragonale]. Le domaine d'existence de ces phases a été étudié dans la rangée $43^{\circ} < 2\theta < 46^{\circ}$.

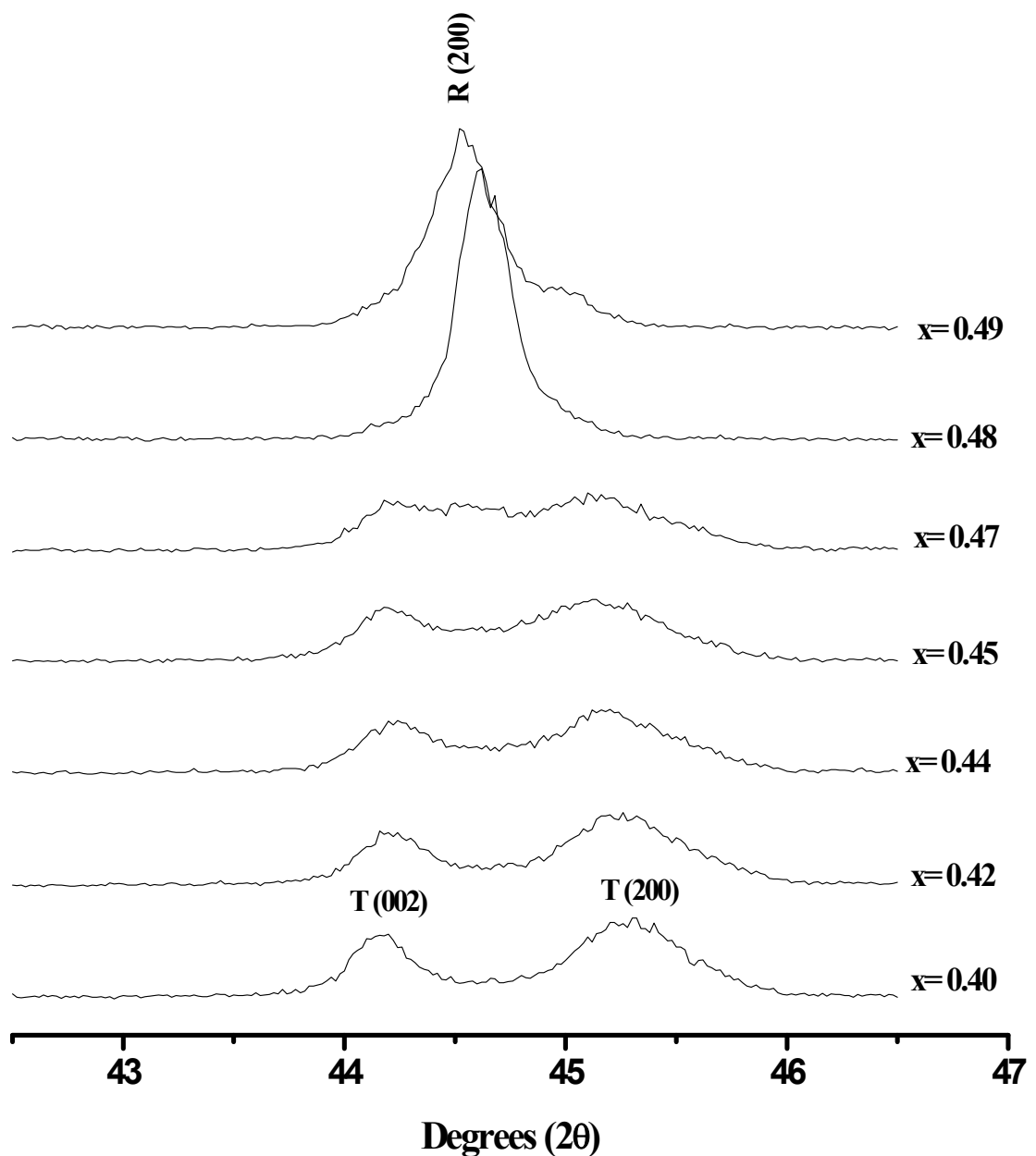


Figure. IV. 1. Les diagrammes de DRX de l'ensemble d'échantillons frittés à 1180°C

Les résultats des rayons X des échantillons frittés à 1180°C en fonction de la composition sont illustrés sur la figure IV. 1 et dans le tableau IV. 2

La transition de la phase tétragonale à la phase rhomboédrique est observée avec l'augmentation de la concentration de PbZrO₃. La phase tétragonale apparaît à partir de $x \leq 0.42$ et la phase rhomboédrique apparaît pour $x \geq 0.48$. Ces deux phases coexistent à $x=0.42-0.48$.

Tableau. IV. 2. Nature des phases cristallographiques

N°: d'échantillon	Structures cristallographiques
1	R
2	R
3	T+R
4	T+R
5	T+R
6	T
7	T

4- Évolution de la densité en fonction de la composition

Les courbes de la densité de tous les échantillons de Pb[Zr_xTi_(0.9-x) (Cr_{1/5}, Zn_{1/5}, Sb_{3/5})_{0.1}]O₃ sont présentés en fonction du taux de Zr est illustrée sur la figure IV. 2. On remarque que la densité augmente avec l'augmentation de la concentration de Zr jusqu'à

atteindre une valeur maximale de 7.86 g/cm^3 à $x = 45\%$, puis elle diminue à 6.68 g/cm^3 pour $x = 49\%$.

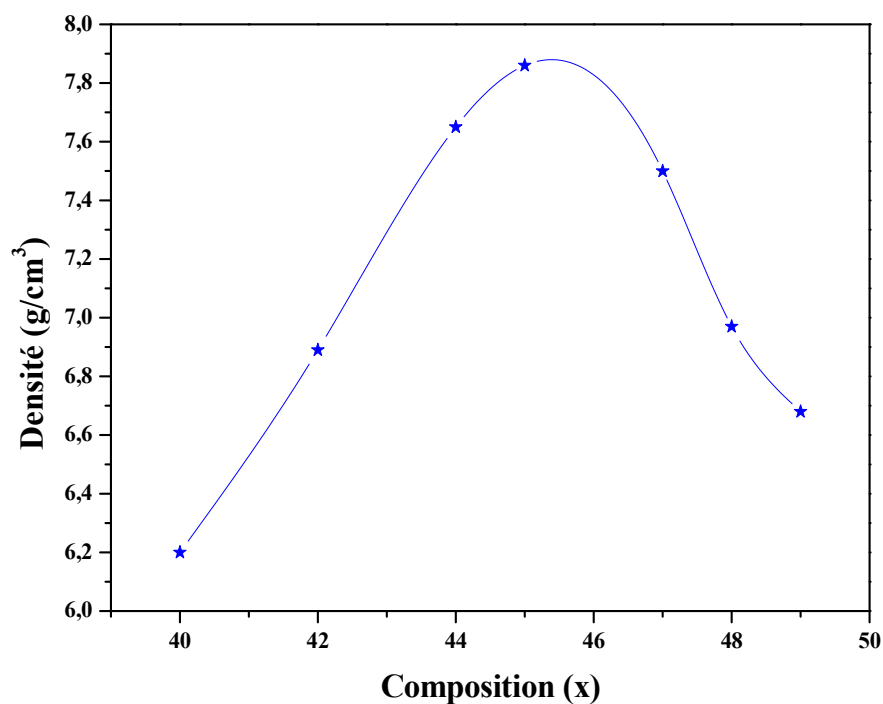


Figure. IV. 2. Évolution de la densité en fonction de la composition

Le tableau IV. 3, donne les valeurs de la densité pour un échantillon dopé et non dopé avec le Cr^{+3} . On observe une augmentation de la densité avec l'addition d'une petite quantité de Cr^{+3} .

Tableau. IV. 3. Les valeurs de la densité pour un échantillon dopé et non dopé avec le Cr^{+3}

Composition	d (g/cm^3)
$\text{Pb} [\text{Zr}_{0.45} \text{Ti}_{0.45} (\text{Cr}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.1}] \text{O}_3$	7.86
$\text{Pb} [\text{Zr}_{0.45} \text{Ti}_{0.45} (\text{Zn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.1}] \text{O}_3$	7.76

5- Évolution de la porosité en fonction de la composition

Le suivie de la variation de la porosité en fonction de la composition est rapportée sur la courbe de la figure IV. 3.

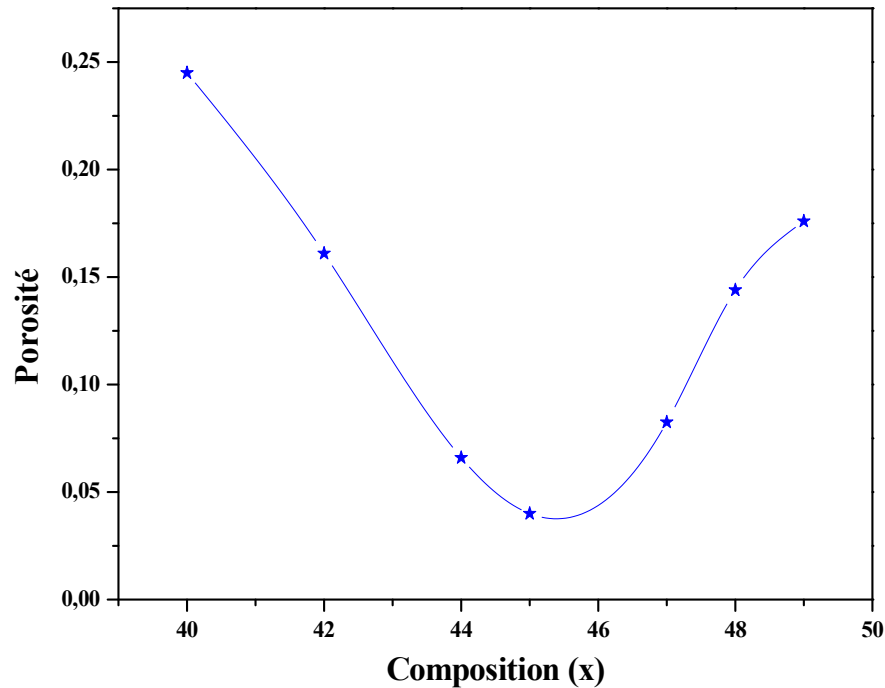


Figure. IV. 3. Évolution de la porosité en fonction de la composition

Nous constatons que l'allure de la courbe de la porosité est l'inverse de celle de la densité. La porosité diminue, lorsque la composition augmente jusqu'à atteindre un minimum qui correspond à la densité maximale à $x = 45\%$ puis elle augmente. La porosité minimale correspond au produit de meilleure qualité.

6- Évolution des paramètres de maille en fonction de la composition

L'évolution des paramètres de maille de la solution $\text{Pb} [\text{Zr}_x\text{Ti}_{(0.9-x)} (\text{Cr}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.1}] \text{O}_3$ en fonction de la composition est illustrée sur la figure. IV. 4. On constate que ces paramètres sont très sensibles à la variation de la composition. Dans la phase tétragonale le

paramètre a_T augmente et c_T diminue quand la concentration de Zr augmente. Le paramètre a_R de la phase rhomboédrique diminue avec l'augmentation de la concentration de Ti.

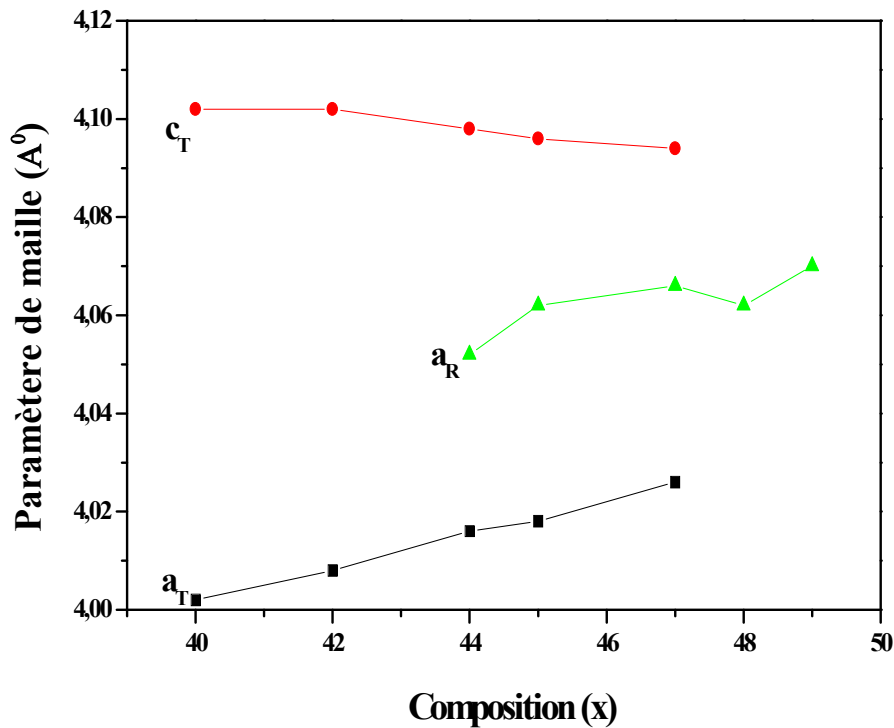


Figure. IV. 4. Évolution des paramètres de maille en fonction de la composition

L'influence de la substitution de Zr/ Ti sur les paramètres de la structure peut être expliqué par la différence entre les rayons ioniques du Zr et Ti (0.68 et 0.79 Å respectivement). Ceci ne peut pas fournir une totale homogénéité dans les solutions solides contenant les deux phases tétragonale et rhomboédrique.

7- Etude des propriétés diélectriques

Le rapport Zr/Ti joue un rôle important sur les propriétés diélectrique des céramique de type PZT, car au voisinage de la frontière morphotrope de phase la constante diélectrique devient de plus en plus élevée [7].

7-1- La constante diélectrique (ϵ_r)

La figure IV. 5, montre la variation de la constante diélectrique en fonction de la composition pour des échantillons polarisés et non polarisés à la température de frittage 1180°C.

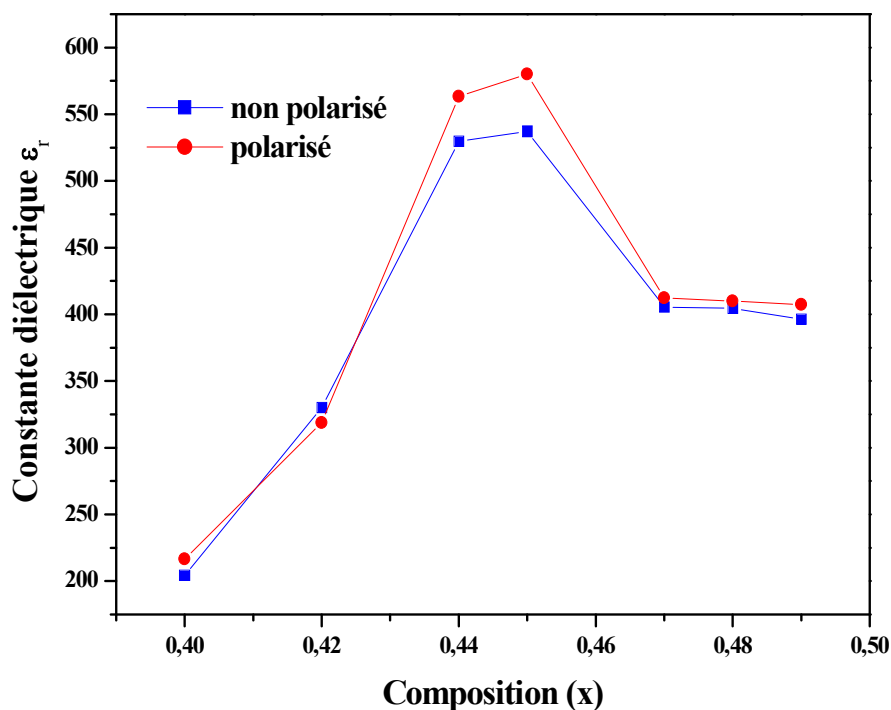


Figure. IV. 5. La variation de la constante diélectrique en fonction de la composition

Les courbes donnant les variations de la constante diélectrique en fonction de la composition gardent la même forme pour des échantillons polarisés et non polarisés. La constante diélectrique du céramique étudiée augmente progressivement avec l'augmentation de la composition atteignant un maximum de 580.086 pour une composition non polarisé et inclus dans la FMP ($x=0,45$). Ce maximum d'activité diélectrique peut être expliqué par la présence de plusieurs directions de polarisation spontanée relative à l'existence des deux structures rhomboédriques et tétragonale [8-10]. Il peut voir que cette constante à presque les mêmes valeurs après polarisation qu'avant polarisation pour le même échantillon.

Le tableau IV. 4, donne les valeurs de la constante diélectrique pour un échantillon dopé et non dopé avec le Cr^{+3} . On observe une augmentation de cette constante avec l'addition d'une petite quantité de Cr^{+3} .

Tableau. IV. 4. Les valeurs de ϵ_r pour un échantillon dopé et non dopé avec le Cr^{+3}

Composition	ϵ_r
$\text{Pb} [\text{Zr}_{0.45} \text{Ti}_{0.45} (\text{Cr}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.1}] \text{O}_3$	580.086
$\text{Pb} [\text{Zr}_{0.45} \text{Ti}_{0.45} (\text{Zn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.1}] \text{O}_3$	386.792

7-2- L'angle des pertes (tg δ)

L'effet de la composition sur l'évolution des pertes diélectriques est représenté par la figure IV. 6. On remarque qu'il y a une augmentation des pertes diélectrique avec l'augmentation de la concentration de Zr. Ces pertes peuvent atteindre une valeur minimale, de 2.351 % pour $x = 0.4$ et une valeur maximale, de 4.4 % pour $x = 0.49$.

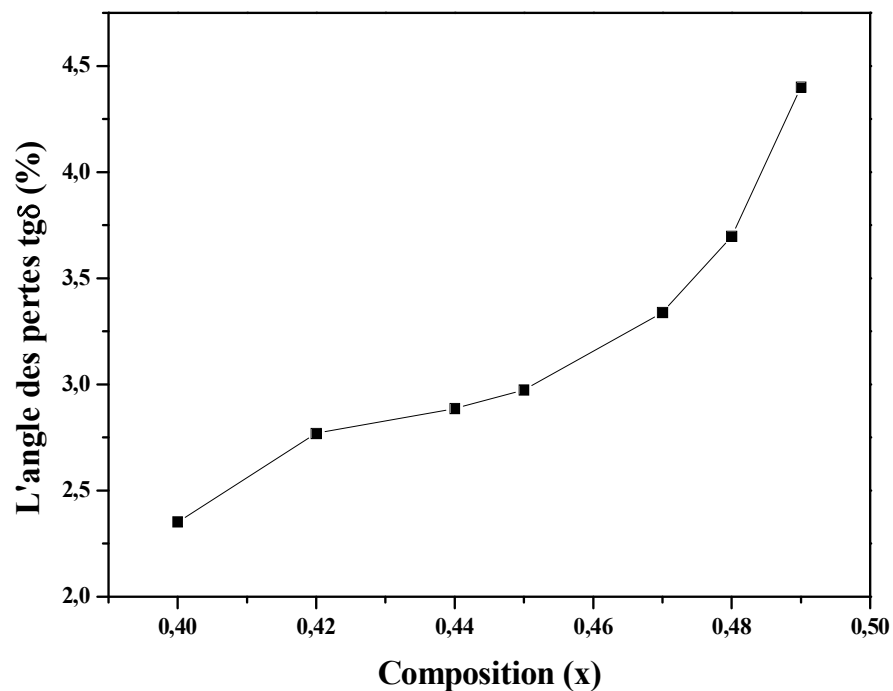


Figure. IV. 6. La variation de l'angle des pertes en fonction de la composition

8-Etude des propriétés piézoélectriques

8-1- Le facteur de couplage électromécanique planaire K_p

La variation du facteur de couplage électromécanique planaire K_p est très sensible à la variation de la composition [changement de phase (T, R et T+R)]. La figure IV. 7, représente, en fonction de la composition, l'évolution du facteur K_p à 1180°C. On constate une augmentation de ce facteur avec l'augmentation du taux de Zr, puis il diminue.

La valeur maximale du K_p (0.652) pour l'échantillon N°4 confirme que cette composition est plus proche de la frontière morphotropique de phase. Ce maximum d'activité piézoélectrique peut être expliqué par la présence de plusieurs directions de polarisation spontanée relative à l'existence des deux structures rhomboédriques et tétragonale.

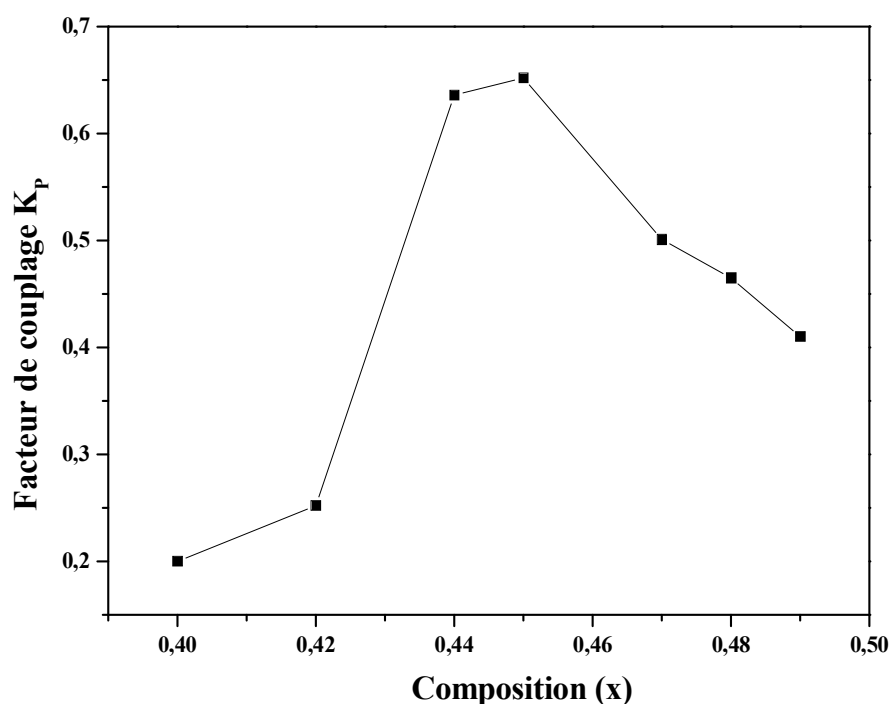


Figure. IV. 7. La variation du facteur de couplage électromécanique planaire K_p en fonction de la composition

Le tableau IV. 5, donne les valeurs de K_p pour un échantillon dopé et non dopé avec le Cr^{+3} . On observe une augmentation de K_p avec l'addition d'une petite quantité de Cr^{+3} .

Tableau. IV. 5. Les valeurs de K_p pour un échantillon dopé et non dopé avec le Cr^{+3}

Composition	K_p
Pb [Zr _{0.45} Ti _{0.45} (Cr _{1/5} , Zn _{1/5} , Sb _{3/5}) _{0.1}]O ₃	0.652
Pb[Zr _{0.45} Ti _{0.45} (Zn _{1/3} , Sb _{2/3}) _{0.1}]O ₃	0.612

8-2- Le coefficient piézoélectrique de charge d_{31}

La figure IV. 8, représente la variation du coefficient piézoélectrique de charge d_{31} en fonction de la composition. On peut voir que ce coefficient croit avec l'augmentation du taux de Zr et montre une valeur maximale pour une composition inclues dans la zone morphotropique de phase où coexiste les deux phases (T+R). Ce ci pourrait être expliqué par l'augmentation du pourcentage de la phase rhomboédrique qui contient trois types de domaines. A la région de transition (T+R) la piézoélectricité atteint sa valeur maximale due aux interactions piézoélectrique des cinq domaine existants (71°, 109°, 180° pour la phase rhomboédrique et 90°, 180° pour la phase tétragonale).

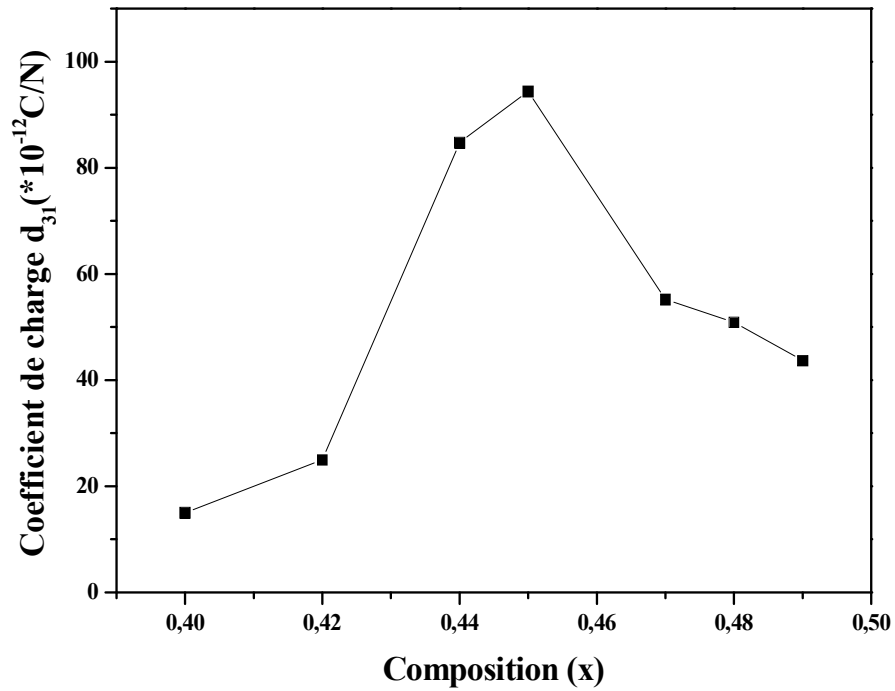


Figure. IV. 8. Evolution du coefficient piézoélectrique de charge d_{31} en fonction de la composition

Le tableau IV. 6, donne les valeurs de d_{31} pour un échantillon dopé et non dopé avec le Cr^{+3} . On observe une diminution de d_{31} avec l'addition d'une petite quantité de Cr^{+3} .

Tableau. IV. 6. Les valeurs de d_{31} pour un échantillon dopé et non dopé avec le Cr^{+3}

Composition	$d_{31} \times 10^{-12}$ C/N
Pb [Zr _{0.45} Ti _{0.45} (Cr _{1/5} , Zn _{1/5} , Sb _{3/5}) _{0.1}]O ₃	94.39
Pb[Zr _{0.45} Ti _{0.45} (Zn _{1/3} , Sb _{2/3}) _{0.1}]O ₃	131.15

8-3- Le coefficient piézoélectrique de tension g_{31}

La figure IV. 9, montre la variation du coefficient piézoélectrique de tension g_{31} en fonction de la composition. Comme pour le coefficient piézoélectrique de charge d_{31} , le

coefficient piézoélectrique de tension g_{31} atteint une valeur maximale de $18.386 \cdot 10^{-3} \text{ mV/N}$ pour une composition incluse dans la frontière morphotropique de phase (échantillon N°4). Il diminue d'une façon continue si l'on passe de la frontière morphotropique de phase d'un coté ou d'autre.

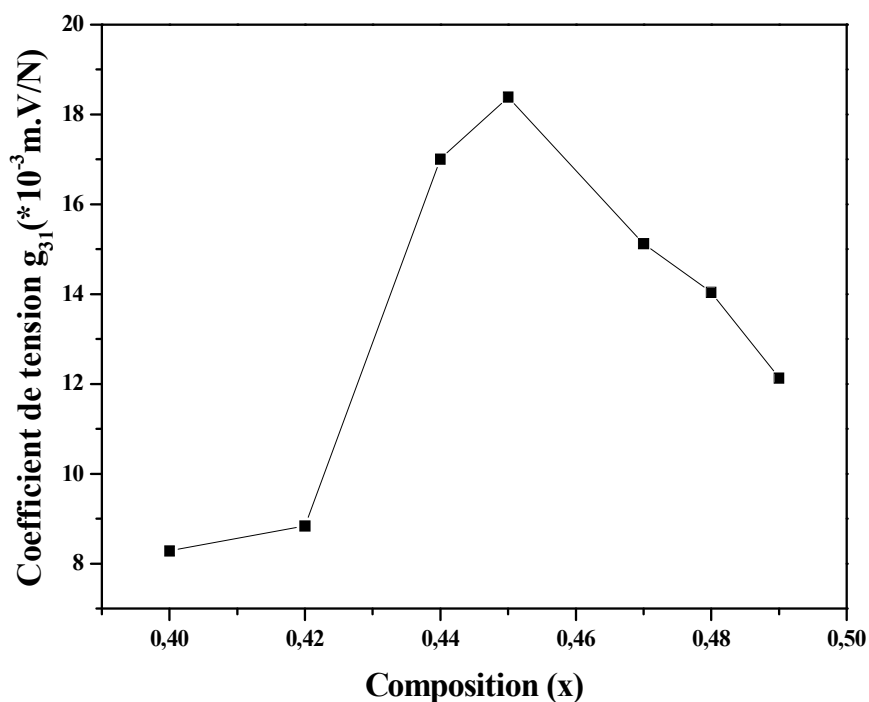


Figure. IV. 9. Evolution du coefficient piézoélectrique de tension g_{31} en fonction de la composition

Le tableau IV. 7, donne les valeurs de g_{31} pour un échantillon dopé et non dopé avec le Cr^{+3} . On observe une diminution de g_{31} avec l'addition d'une petite quantité de Cr^{+3} .

Tableau. IV. 7. Les valeurs de g_{31} pour un échantillon dopé et non dopé avec le Cr^{+3}

Composition	$g_{31} * 10^{-3} \text{ mV/N}$
$\text{Pb} [\text{Zr}_{0.45} \text{Ti}_{0.45} (\text{Cr}_{1/5}, \text{Zn}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{0.1}] \text{O}_3$	18.386
$\text{Pb} [\text{Zr}_{0.45} \text{Ti}_{0.45} (\text{Zn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.1}] \text{O}_3$	44.3

9- Etude des propriétés mécaniques

9-1- Le module de Young E

La variation de la composition influe sur le module de Young E, cette dépendance est illustrée par la figure IV. 10.

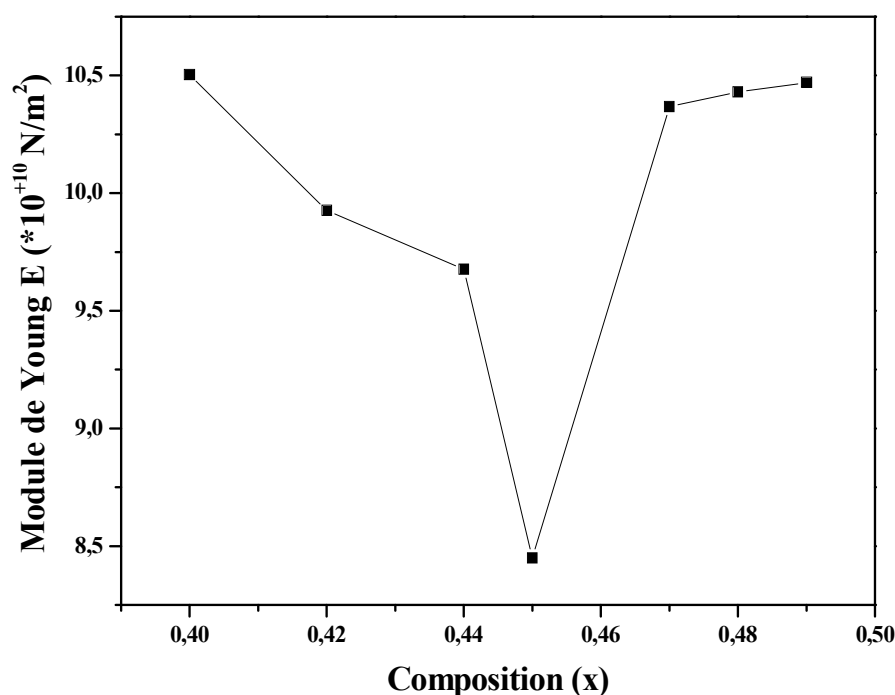


Figure. IV. 10. Evolution du module de Young E en fonction de la composition

Le module de Young E diminue progressivement et atteint sa valeur minimale ($8.45 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$) au voisinage de la phase de transition, puis il augmente. La diminution de ce facteur pourrait être expliquée par la diminution progressive de la tétragonalité (augmentation du taux de Zr) et les forces d'attraction qui empêchent la vibration des dipôles.

Le tableau IV. 8, donne les valeurs de E pour un échantillon dopé et non dopé avec le Cr^{+3} . On observe une augmentation de E avec l'addition d'une petite quantité de Cr^{+3} .

Tableau. IV. 8. Les valeurs de E pour un échantillon dopé et non dopé avec le Cr⁺³

Composition	E *10 ⁺¹⁰ N/m ²
Pb [Zr _{0.45} Ti _{0.45} (Cr _{1/5} , Zn _{1/5} , Sb _{3/5}) _{0.1}]O ₃	8.45
Pb[Zr _{0.45} Ti _{0.45} (Zn _{1/3} , Sb _{2/3}) _{0.1}]O ₃	2.22

9-2- Le facteur de qualité mécanique Q_m

La variation du facteur de qualité mécanique Q_m en fonction de la composition est illustrée sur la figure IV. 11. On constate que ce facteur évolue de façon similaire aux coefficients piézoélectriques (K_p, d₃₁, g₃₁). Il atteint une valeur maximale de (841.982) correspondre à celle du composition près de la frontière morphotropique de phase (échantillon N°4), puis diminue quant on passe de cette zone.

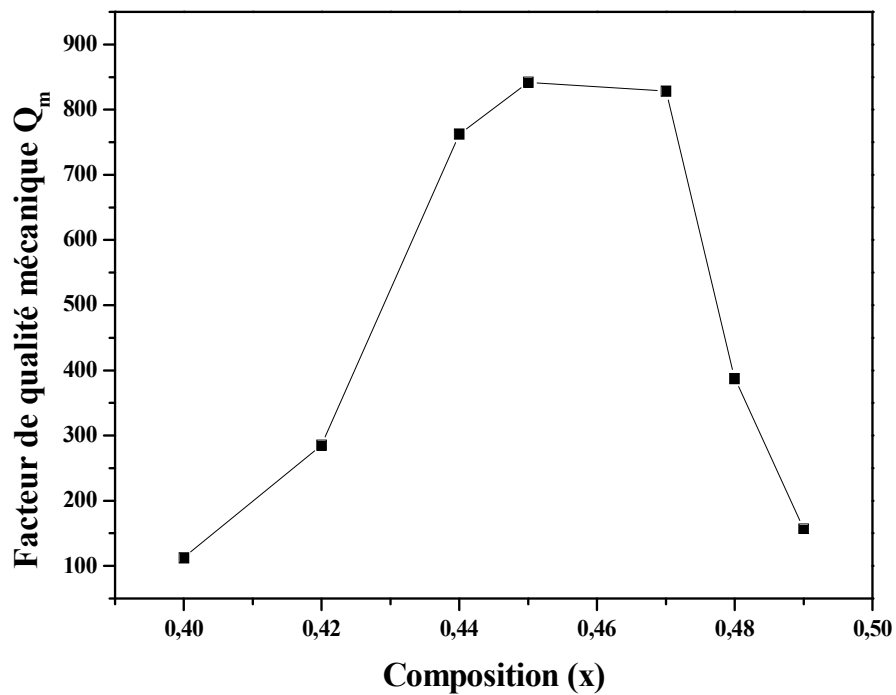


Figure IV. 11. L'évolution du facteur de qualité mécanique en fonction de la composition

Le tableau IV. 9, donne les valeurs du facteur de qualité mécanique Q_m pour un échantillon dopé et non dopé avec le Cr^{+3} . On observe une augmentation de ce facteur avec l'addition d'une petite quantité de Cr^{+3} .

Tableau IV. 9. Les valeurs du facteur de qualité mécanique Q_m pour un échantillon dopé et non dopé avec le Cr^{+3}

Composition	Q_m
Pb [Zr _{0.45} Ti _{0.45} (Cr _{1/5} , Zn _{1/5} , Sb _{3/5}) _{0.1}]O ₃	841.982
Pb[Zr _{0.45} Ti _{0.45} (Zn _{1/3} , Sb _{2/3}) _{0.1}]O ₃	675.23

L'addition de Cr_2O_3 favorise la production des lacunes d'oxygène ces lacunes empêchent le mouvement des murs de domaine et diminuent le frottement interne à l'intérieur de la céramique augmentent ainsi le facteur de qualité mécanique.

10- Conclusion

Ce chapitre a permis de localiser les compositions correspondantes à la frontière morphotropique de phase dans le système Pb [Zr_{0.45} Ti_{0.45} (Cr_{1/5}, Zn_{1/5}, Sb_{3/5})_{0.1}]O₃.

La constante diélectrique, le facteur de qualité mécanique, le coefficient piézoélectrique de charge, le coefficient piézoélectrique de tension et le facteur de couplage électromécanique planaire présentent des valeurs maximales à $x = 0.45$. En revanche, le module de Young a une valeur minimal pour $x = 0.45$.

D'après l'étude de l'effet de la composition, il est évident que la frontière morphotropique de phase où coexistent les deux phases tétragonale et rhomboédrique se trouve approximativement à $x = 42 - 48$.

Les pertes diélectriques augmentent de façon continue avec l'augmentation de la concentration de Zr.

L'étude de l'influence de l'addition de Cr^{3+} a permis de dégager les résultats suivants :

- La densité, la constante diélectrique, le facteur de couplage, le facteur de qualité mécanique et le module d'Young augmentent avec l'addition d'une petite quantité de Cr_2O_3 .
- Le coefficient piézoélectrique de tension, le coefficient piézoélectrique de charge diminuent avec l'addition d'une petite quantité de Cr_2O_3 .

Références bibliographiques

- [1] **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.*
- [2] **S. K. Mishra, D. Pandey, A. R. Singh.** *Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of Pb(Zr,Ti)O₃ ceramics. Appl. Phys. Let 69 (1996) 1707- 1709.*
- [3] **J. H. Chen, X. Guo, Z. Meng.** *Processing and properties of PMMN- PZT quaternary piezoelectric ceramics for ultrasonic motors. Mat. Chem. And Phy. 75 (2002) 202-206.*
- [4] **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.*
- [5] **A. Singh, S.K. Mishra, R. Lal and D. Pandey.** *Coexistence of tetragonal and rhombohedral phases at the morphotropic phase boundary in PZT powders I. X- ray diffraction studies.Ferroelectrics, Vol.163. (1995) 103-113.*
- [6] **P. Ari- Gur and L. Benguigui.** *X-ray study of the PZT solid solution near the morphotropic phase transition. Sol. Stat. Communn., 15 (1974) 1077- 1079.*
- [7] **L. Ben Amor.** *Thèse de Magister. Université de Biskra (2005).*
- [8] **B. Guiffarad.** *Thèse de doctorat. Lyon (1999).*
- [9] **E. Boucher.** *Thèse de doctorat. Lyon (2002)*
- [10] **A.. Tawfik, M. Barakat .** *Counter current compensation of double doped Pb(Zr, Ti)O₃ piezoelectric ceramics. Interceram. Vol. 40 N° 4 (1991) 231.*

