

Chapitre III : Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques de la solution solide : 0,51 PbZrO₃-0,47 PbTiO₃-0,01Pb (Ni_{1/3}, Sb_{2/3})O₃-0,01Pb(Ni_{1/3}, Nb_{2/3})O₃

1. Introduction :

La solution solide Pb (Zr_x,Ti_{1-x})O₃ (PZT) de structure perovskite a été largement étudiée dans le but d'optimiser les propriétés piézoélectriques. Pour les quarante années passées, la PZT a été considéré comme un matériau piézoélectrique standard. Le rapport Zr/Ti est connu pour son influence sur les propriétés, telle que la constante élastique, la charge piézoélectrique, la permittivité, le facteur de couplage, etc...

Près de la frontière morphotropique de phase (FMP) qui sépare la phase tétragonale (T) de la phase rhomboédrique (R), toutes ces propriétés prennent des valeurs extrêmes quand x correspond à la composition de la frontière morphotropique de phase [1].

Ces dernières années, les diélectriques céramiques ont pris une importance considérable dans la fabrication des condensateurs destinés à la construction électrique et la radioélectricité. Les diélectriques sont caractérisés par un grand nombre de paramètres de qualité dont les plus importants sont la permittivité, la résistivité massique ρ_M et l'angle de perte $\text{tg } \delta$. C'est ainsi que le pouvoir inducteur spécifique élevé de certains produits céramiques ont permis de réduire considérablement le volume des condensateurs [2].

Les céramiques PZT sont rarement utilisées pour des applications techniques dans leur

formulation simple. Elles sont généralement modifiées par l'ajout d'un ou de plusieurs cations étrangers qui vont se substituer au Pb^{2+} en site A de la perovskite au couple ($\text{Zr}^{4+}/\text{Ti}^{4+}$) 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 [3]. On outre, des dopants sont souvent ajoutés à PZT pour augmenter les propriétés piézoélectriques et pour modifier la microstructure [4,5]. Il y'a deux types de dopants : les dopants donneurs et les dopants accepteurs.

Les dopants donneurs de valence supérieure à celle de l'ion substitué comme (La^{3+} , Nb^{5+} et Sb^{5+}). L'excès de charge positive apporté par ces dopants est compensé par des lacunes cationiques. Ces dopants entraînent généralement une augmentation : de la polarisation rémanente, de la constante diélectrique et des coefficients de couplage.

On observe également une diminution : du facteur de qualité mécanique et du champ coercitif.

Les dopants accepteurs de valence inférieure à celle de l'ion substitué comme (Fe^{3+} , Mn^{3+} et Ni^{2+}) sont compensés par les lacunes d'oxygène. Ils provoquent également une augmentation : du facteur de qualité mécanique, du champ coercitif et de la conductivité, et une diminution des pertes diélectriques et des pertes mécaniques [6,7], de la permittivité et des coefficients de couplage.

2. Techniques expérimentales :

2-1. Préparation des échantillons :

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

Cette étude est portée essentiellement sur la composition : $0,51\text{PbZrO}_3-0,47\text{PbTiO}_3-0,01\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})\text{O}_3-0,01\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, proche de la frontière morphotropique de phase afin de déterminer certaines propriétés diélectriques, piézoélectriques, et mécaniques.

La figure 1 montre le spectre de diffraction obtenu pour un échantillon fritté à 1150°C .

C'est un triplet de raies autour de $2\theta = 40^\circ$ et 50° indique qu'il s'agit d'échantillon d'un mélange de phases quadratique et rhomboédrique (**T+R**). Les réflexions notées par T sont attribuées à la phase quadratique, celle notée R est attribuée à la phase rhomboédrique.

Les produits de départ utilisés sont : Pb_3O_4 , TiO_2 , ZrO_2 , NiO , Sb_2O_3 , Nb_2O_5 . L'organigramme présenté sur la figure 2, résume les étapes de la synthèse des céramiques.

Le processus de frittage a été conduit dans un creuset fermé. L'atmosphère de PbO est assurée par des pastilles en PbZrO_3 préparées afin de minimiser la volatilisation de PbO . Après traitement, les échantillons de poudres se présentent sous forme de pastilles bien frittées.

Pour mesurer les pertes de masse, on a pesé les pastilles avant et après le frittage, nous avons pris uniquement les échantillons dont les pertes ne dépassent pas les 2%.

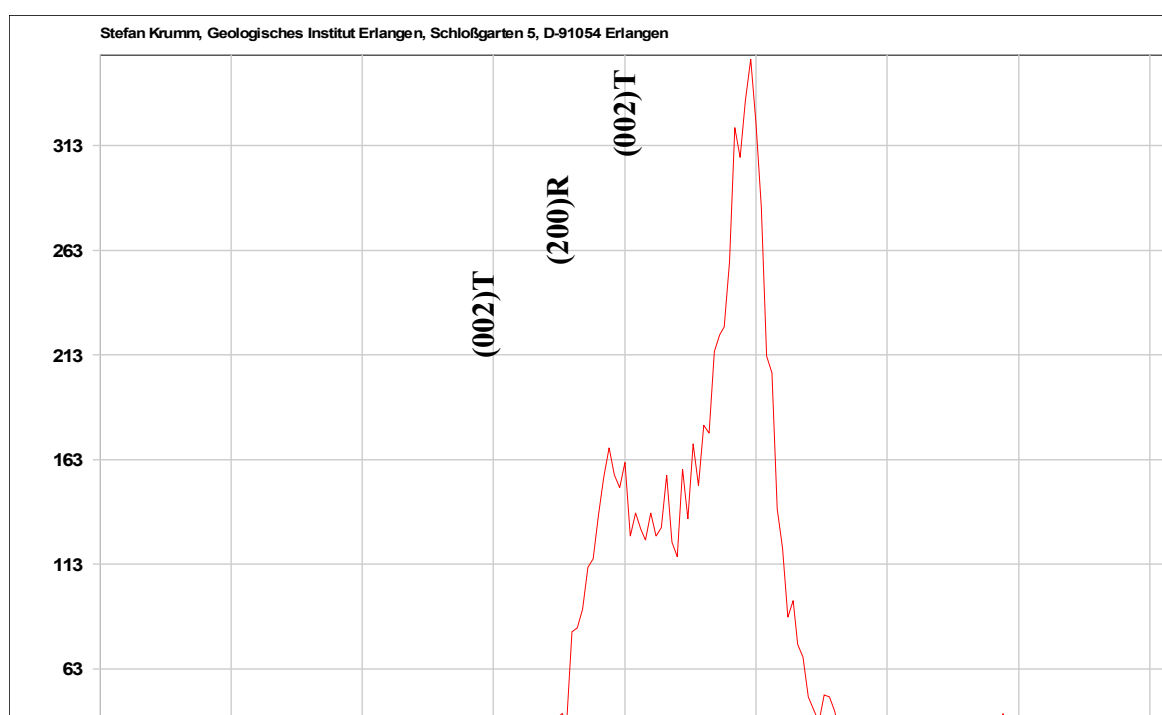
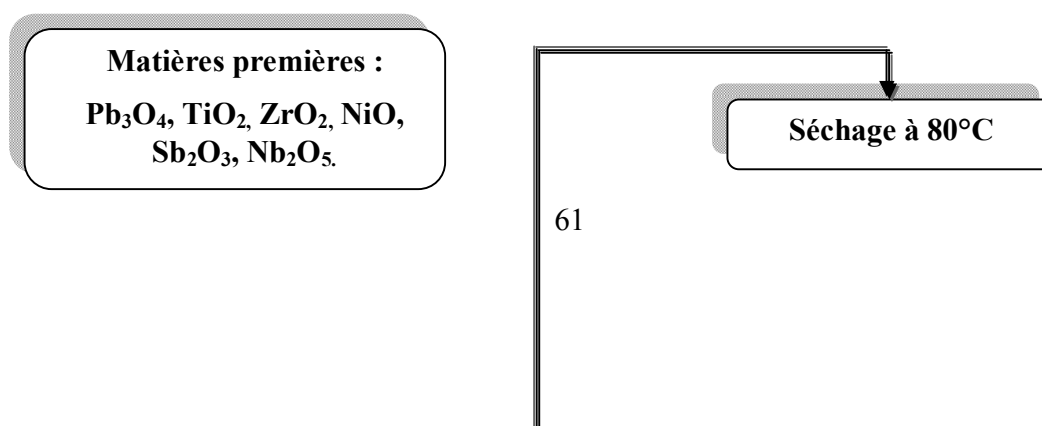


Figure 1: Diffractogramme du mélange fritté à 1150°C



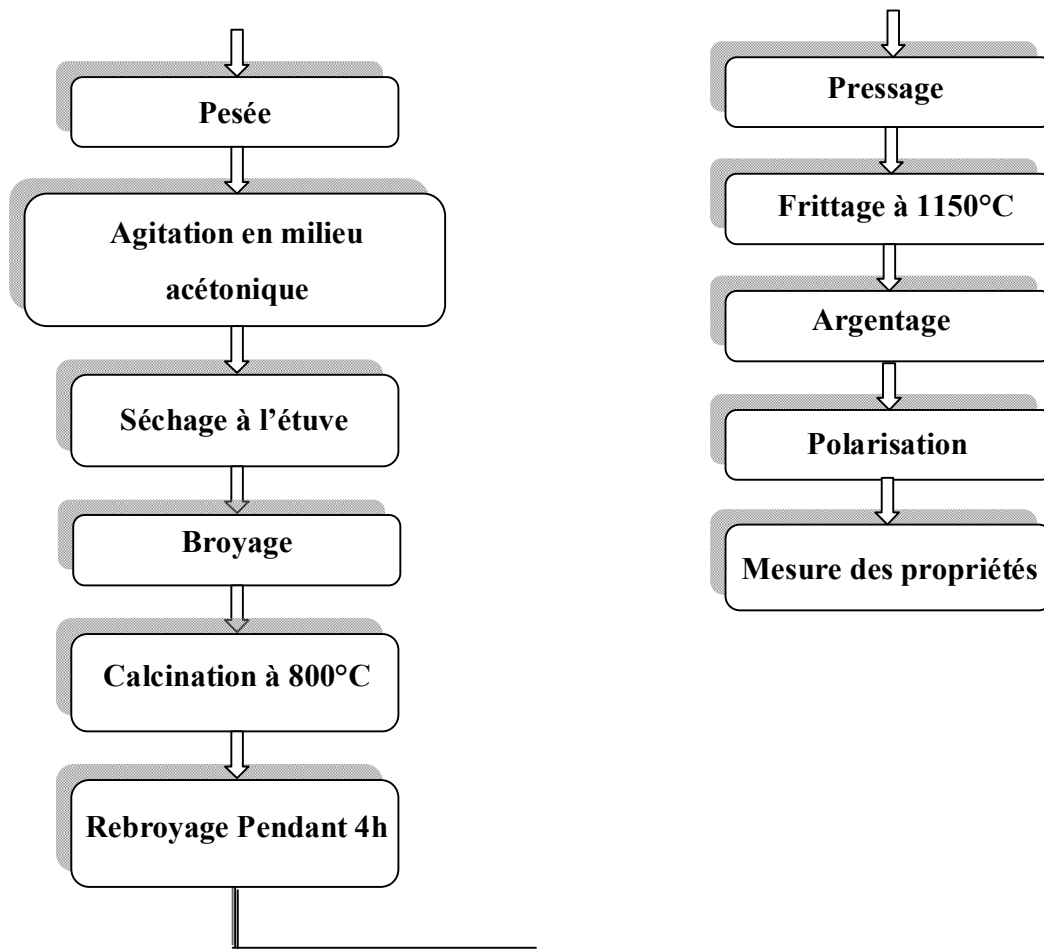


Figure 2 : organigramme montrant les étapes de préparation des céramiques piézoélectriques de type PZT.

2-2. Frittage :

Le frittage est la consolidation, sous l'effet de la température, d'un agglomérat pulvérulent, matériau granulaire non cohésif, les particules de la poudre de départ se « soudant » les unes aux autres pour donner un solide mécaniquement cohésif en même temps qu'il organise la microstructure (taille et forme des grains, taux et nature de la porosité, etc...).

En fait, le terme de frittage regroupe quatre phénomènes, qui se développent

parallèlement et entrent souvent en concurrence :

- consolidation : développement des ponts (ou cols, ou cous) qui « soudent » les particules entre elles ;
- densification : réduction de la porosité, donc contraction d'ensemble de la pièce (retrait de frittage) ;
- grossissement granulaire : grossissement des particules et des grains ;
- réaction physico-chimiques : au sein de la poudre, puis au sein du matériau en cours de consolidation [8].

On en déduit aisément que les céramiques préparées renferment des pores plus ou moins nombreux, selon les conditions de frittage. Ces pores, qui représentent des discontinuités dans le matériau, sont le siège de concentrations de contrainte, et constituent l'une des causes principales de la fragilité des céramiques [9].

Le contrôle de la porosité des céramiques (fraction volumique, taille et géométrie des pores) permet de faire varier leurs propriétés et d'obtenir des produits aux caractéristiques désirées (propriétés thermique et mécanique). Il est nécessaire au cours des diverses étapes de fabrication, de contrôler de façon précise cycle thermique imposé aux matériaux (vitesse de chauffage, temps de maintien, température de frittage et vitesse de refroidissement) [10].

2-3. La densité :

Définie comme masse par unité de volume. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [11].

La température optimale de frittage est influencée par plusieurs facteurs tels que, l'addition des impuretés, la vitesse de frittage, le temps de maintien et aussi la composition de l'atmosphère protectrice. Elle était prise comme étant le point où la vapeur PbO établit cet équilibre [12].



La température de frittage est déterminée à partir du diagramme de la densité en fonction de la température, $d = f(T)$. La densité maximale correspond au produit de meilleure qualité.

La figure 3 montre que la densité augmente dans la période initiale avec la température de frittage et atteint un maximum égale à $7,6 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ à $T= 1150^\circ\text{C}$, à cette température la densité représente 95,49% de la densité théorique. Puis on voit que le frittage à 1180°C diminue la densité. Les densités des pastilles frittées sont mesurées à partir de leurs dimensions et leurs poids.

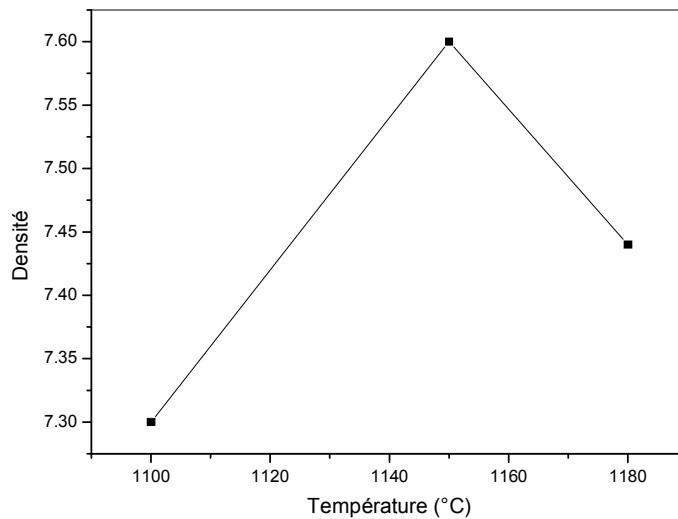


Figure 3: Variation de la densité en fonction de la température de frittage

La porosité a un effet considérable sur les propriétés piézoélectriques de la céramique frittée. La porosité d'une unité de volume est exprimée par la relation :

$$P = 1 - \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{the}}}$$

Où :

ρ_{exp} : est la densité expérimentale.

ρ_{the} : est la densité théorique.

Le suivi de la variation de la porosité en fonction de la température est reportée sur la courbe de la figure 4. La porosité diminue, lorsque la température de frittage augmente jusqu'à un minimum qui correspond à la densité maximale (1150°C), puis elle augmente, cette augmentation de la porosité à une température supérieure à la température optimale peut être attribuée à la grande évaporation du PbO.

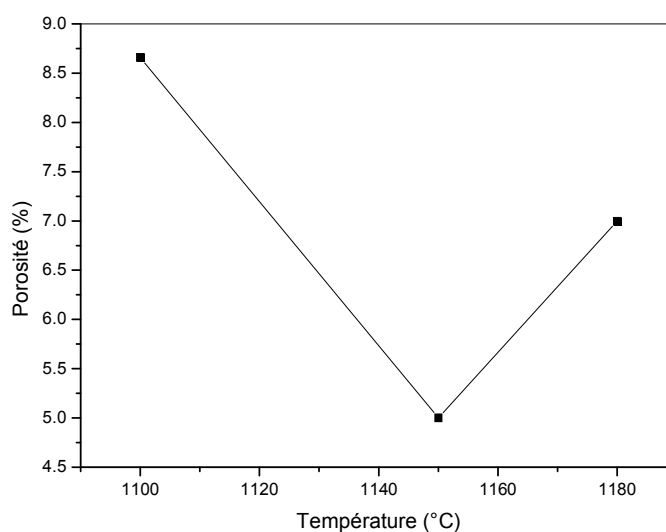


Figure 4: Variation de la densité en fonction de la température de frittage.

2-4. Argentage :

Avant polarisation, les céramiques sont rectifiées aux dimensions données sous forme de pastilles. On procède ensuite à la métallisation des céramiques à l'aide d'une couche mince de la pâte d'argent sur les deux faces. Après séchage, les pastilles métallisées subissent une calcination à 750°C pendant 30 minutes pour la fusion et l'accrochage de la pâte avec un contrôle de vitesse, afin d'éviter le bullage et avoir des pastilles non poreuses. Cette pâte est préparée selon la composition suivante : Ag₂O (96,48%) ; Bi₂O₃ (1,5%) et colophane (2,2%).

3. Mesure des propriétés diélectriques, piézoélectriques et

mécaniques :

3-1. Mesure de la constante diélectrique :

La constante diélectrique est encore appelée permittivité relative ϵ_r , quantité sans dimension dépendant du matériau, caractérise la décroissance de l'intensité du champ électrique après l'introduction d'un diélectrique dans ce champ.

L'étude de la constante diélectrique des composés ferroélectriques nécessite l'utilisation d'un pont de mesure de capacité du diélectrique, pour les deux fréquences 1KHz et 100 KHz, nous faisons des mesures sur un échantillon d'épaisseur 1,5mm et de diamètre 1,1cm. Ce pont nous permet de calculer la valeur de C_X de l'échantillon, nécessaire pour calculer la constante diélectrique.

À l'équilibre la capacité C_X est donnée par : $C_X R_2 = C_S R_1$.

$$C_X = C_S \frac{R_1}{R_2} .$$

Comme on peut effectuer cette mesure de capacité en fonction de la température directement à l'aide d'un « LCR mètres ». La figure 5 montre un schéma représentatif du montage :

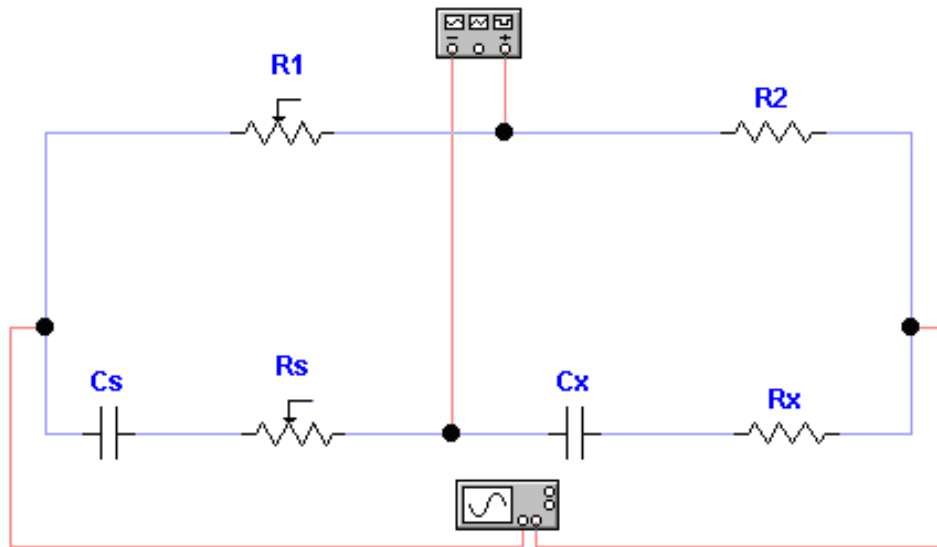


Figure 5 : Schéma du montage.

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

$$\varepsilon_r = \frac{C_x}{C_v}$$

Avec: C_x : la capacité de l'échantillon considéré (Farad).

La capacité de vide est calculée à partir de la relation :

$$C_v = \varepsilon_0 \frac{S}{e} = 0,695 \frac{\phi^2}{e} \text{ (pF)}.$$

ε_0 : permittivité du vide ($8,85 \cdot 10^{-12}$ Farad m^{-1}).

S : surface de la pastille ; e : épaisseur de la pastille (en mm).

ϕ : diamètre de l'échantillon (en cm).

Nos mesures de C_x ont été effectuées à l'aide d'un RLC mètres programmable (appareillage spécifique pour la mesure des impédances capacitifs, inductifs et résistifs), et pour la variation de la température nous utilisons un four programmable lié à un thermocouple.

Les mesures de la constante diélectrique montrent l'évolution de la forme des pics de Curie. Le suivi de la variation de la constante diélectrique en fonction de la température pour deux différentes fréquences de mesure : 1 KHz et 100 KHz, à abouti aux résultats que nous avons présenté respectivement sur les deux courbes de la figure 6 ci-dessous.

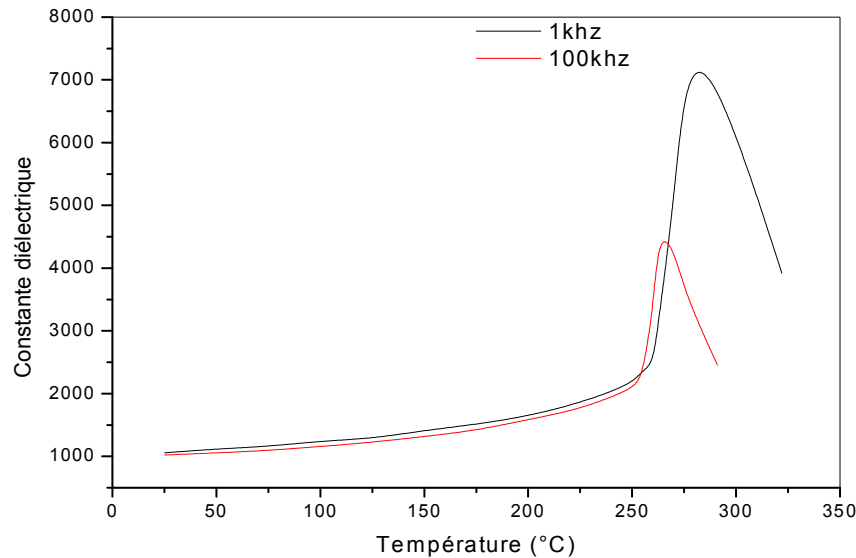


Figure 6 : variation de la constante diélectrique en fonction de la température.

La courbe $\epsilon_r = f(t)$ montre que la valeur de la constante dépend beaucoup de la température. Elle croît avec la température dans le domaine de la ferroélectricité. Elle passe par un maximum à la température de Curie, puis décroît dans la zone où la céramique n'est plus ferroélectrique.

La constante diélectrique à 1 KHz présente dans la même gamme de température des valeurs beaucoup plus élevées que dans le cas de 100 KHz de fréquence. Quand la fréquence est égale à 1 KHz, les valeurs de la constante diélectrique et de la température de Curie sont respectivement 7349.09; 276°C. À 100 KHz, la température de Curie atteint une valeur égale à 263°C et la constante diélectrique est de l'ordre de 4590.47.

3-2. Mesure de la tension de claquage :

Pour une épaisseur de matériau donné (distance entre électrodes). C'est la tension maximale que peut l'échantillon d'épaisseur e supporter sans claquage (passage brusque du courant à travers l'échantillon). 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 électrique. La figure 7, montre le schéma de cette méthode [13]. L'épaisseur de l'échantillon est de 1,5 mm, la rigidité électrique pour ce matériau est de 4kv/mm.

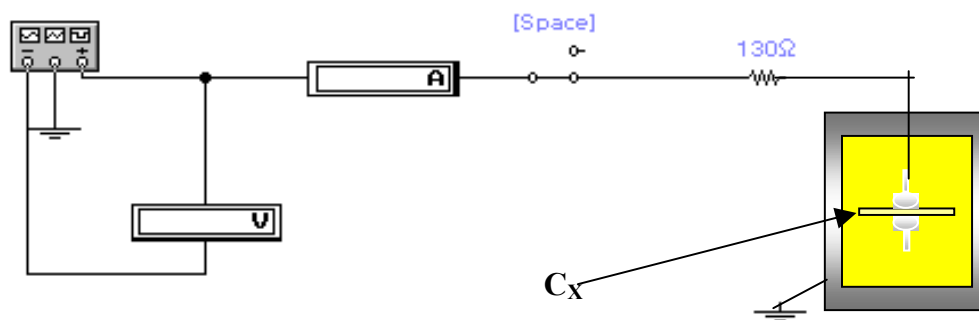


Figure 7 : Schéma représentant la méthode de mesure de la tension de claquage.

3-3. Mesure de la résistivité :

La résistivité de notre solution solide de type PZT est mesurée à l'aide d'un circuit RLC, elle est donnée par la relation suivante :

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

Avec :

R_x : la résistance du matériau (ohm), ρ : la résistivité du matériau (ohm. cm), ϕ : diamètre de l'échantillon (cm), S : surface de l'échantillon (cm²).

La variation de la résistivité en fonction de la température aux fréquences particulières

de 1 KHz et de 100 KHz est présentée graphiquement par les figures 8-a et 8-b.

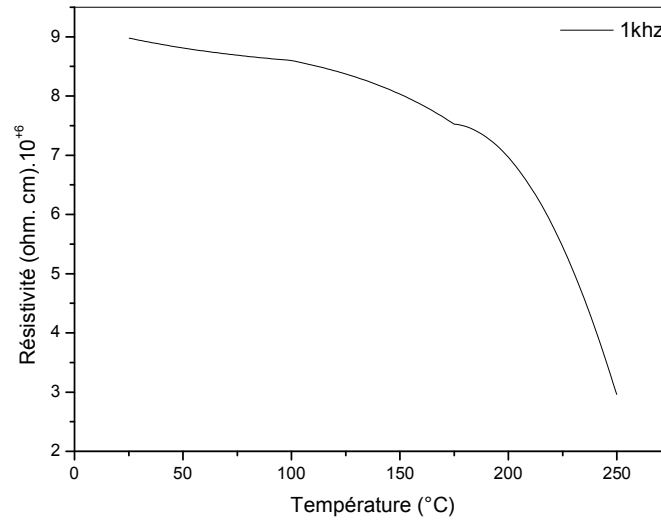


Figure 8-a

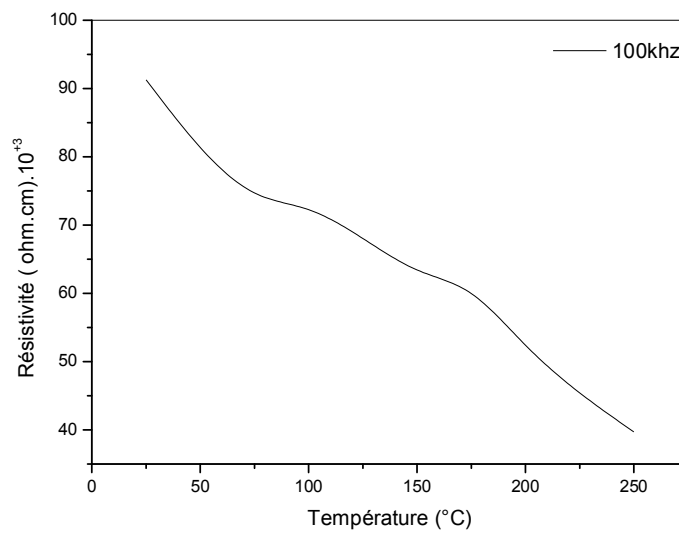


Figure 8-b

Figure 8: variation de la résistivité en fonction de la température et de la fréquence.

On remarque que la résistivité diminue quand la température augmente. On constate par

ailleurs que la résistivité mesurée à 1KHz est plus élevée que celle mesurée à 100KHz.

3-4. Polarisation :

Nous réalisons la polarisation avant les mesures piézoélectriques, dans le but d'aligner les moments dipolaires et par conséquent augmenter les propriétés piézoélectriques, le champ de polarisation doit être plus grand que le champ coercitif [14,15].

La polarisation est un procédé qui sert à donner des céramiques utilisables comme matériaux piézoélectriques. Elle est réalisée dans un bain d'huile silicone chauffé à 110°C. Les échantillons sont soumis à un champ électrique externe de 3KV/mm pendant 45mn. La figure 9 illustre le schéma de processus de polarisation.

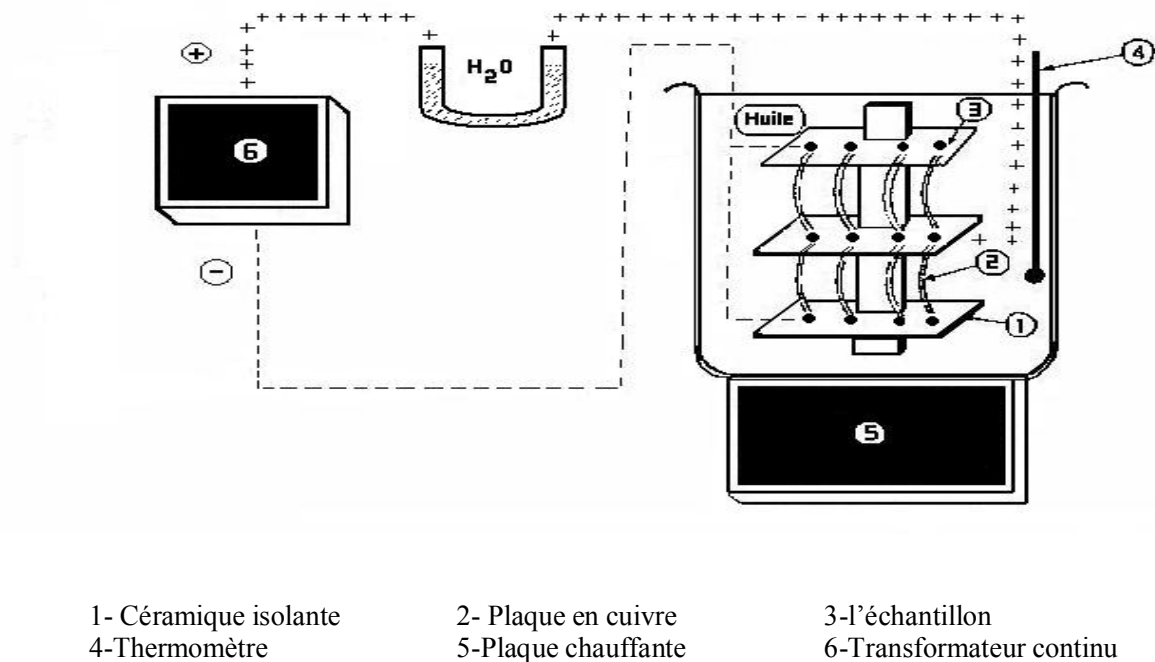


Figure 9 : Schéma représentant le processus de polarisation

3-5. Mesure des propriétés piézoélectriques :

Après 24 heures de l'opération de polarisation, les propriétés piézoélectriques et mécaniques, qui englobe le facteur de couplage planaire k_p , la constante de charge piézoélectrique transversale d_{31} et le module de Young E sont déterminées par la méthode de résonance et antirésonance électromécanique. Le schéma du montage utilisé est présenté par la figure 10.

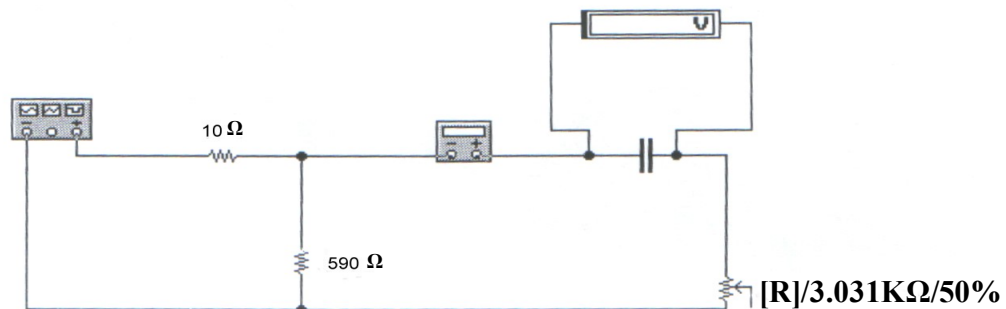


Figure 10: Schéma représentant le principe de la méthode de résonance-antirésonance

Le montage est composé des éléments suivants :

- Générateur (TG 1010 programmable 20 MHz)
- Millivoltmètre électrique (mV)
- Milliampèremètre (mA)
- Résistance variable
- 2 résistances fixes

Quand une céramique est excitée au moyen d'une source de tension électrique ($1V_{pp}$), elle oppose à cette source une impédance Z , à partir de cette valeur on peut déterminer : la fréquence de résonance f_r pour laquelle $Z=0$, et la fréquence d'antirésonance f_a pour laquelle Z

est infinie. Ces deux fréquences sont mesurées à une gamme de température (25-250°C).

Nous avons déterminé les valeurs des paramètres piézoélectriques à l'aide des formules suivantes [16,17,18].

- Le facteur de couplage planaire k_p est donné par :

$$k_p^2 = \frac{\eta^2 - (1 - \alpha^{E2})}{2(1 + \alpha^E)} * \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2} = \frac{2.51}{2} * \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2}$$

- Le module de Young est calculé à partir de l'équation suivante :

$$Y = \left[\frac{2\pi\phi f_r}{\eta} \right]^2 * (1 - \alpha^{E2}) * \rho (N / m^2)$$

- La constante de la charge piézoélectrique transversale d_{31} est donnée par :

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

avec :

ρ : la densité (kg/m³)

ϕ : le diamètre (m)

α^E : le coefficient de poisson

η : la racine de l'équation de Bessel ($\eta = 2.05$, $\alpha^E = 0.31$)

ϵ_0 : la permittivité de vide = $8,85 * 10^{-12}$ (Farad/m)

ϵ_r : la constante diélectrique relative

f_r : fréquence de résonance

f_a : fréquence d'antirésonance

Le circuit équivalent donné par la figure 11, permet d'introduire une quantité

intéressante c'est le facteur de qualité mécanique Q_m [19].

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

avec :

C_1 : capacité (Farad)

R_1 : la résistance de résonance (Ohm)

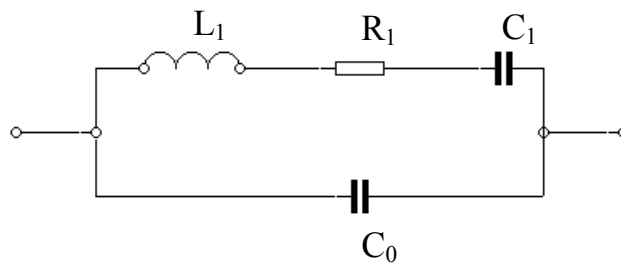


Figure 11 : Le circuit équivalent

3-6. Le facteur de couplage :

En pratique, on préfère caractériser le couplage par un scalaire que l'on appelle coefficient de couplage [20]. Il définira l'aptitude du matériau utilisé à transformer l'énergie électrique emmagasinée en énergie mécanique (ou réciproquement).

Ce coefficient est obtenu à partir d'une étude thermodynamique. Ainsi, on peut quantitativement écrire :

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

L'expression du coefficient de couplage dépend de la forme de la céramique et de son

mode de vibration [3].

La variation du coefficient de couplage en fonction de la température est illustrée à la figure 12.

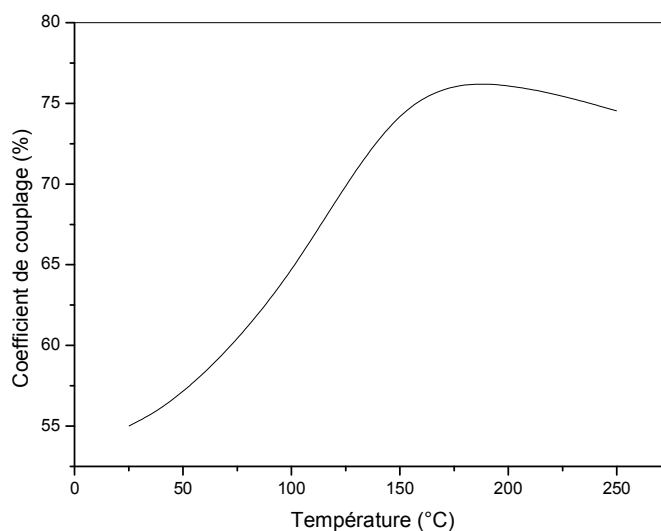


Figure 12: variation du facteur de couplage en fonction de la température

Lorsque la température est inférieure à 200°C, le coefficient K_p augmente. À partir de 200°C, on observe une diminution du facteur de couplage. Cette diminution est due essentiellement à l'agitation thermique des atomes favorisée par l'augmentation de la température, cela est expliqué probablement par le bouleversement progressif de l'alignement des moments dipolaires puisque ces dernières s'orientent de façon désordonnée.

3-7. Le coefficient de charge piézoélectrique d_{31} :

C'est une constante piézoélectrique qui traduit la proportionnalité entre la charge et la contrainte à champ nul ou constant.

La figure 13, montre la variation de ce paramètre en fonction de la température. Le coefficient de charge piézoélectrique suit une augmentation continue dans le domaine de température 25-250°C.

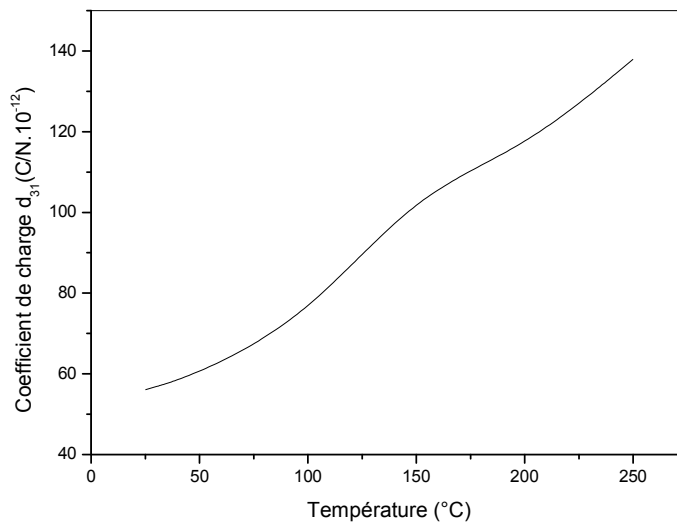


Figure 13 : L'évolution du coefficient de charge d_{31} en fonction de la température

3-8. Le facteur de qualité mécanique Q_m :

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

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

La figure 14 présente l'influence de la température sur le facteur de qualité mécanique.

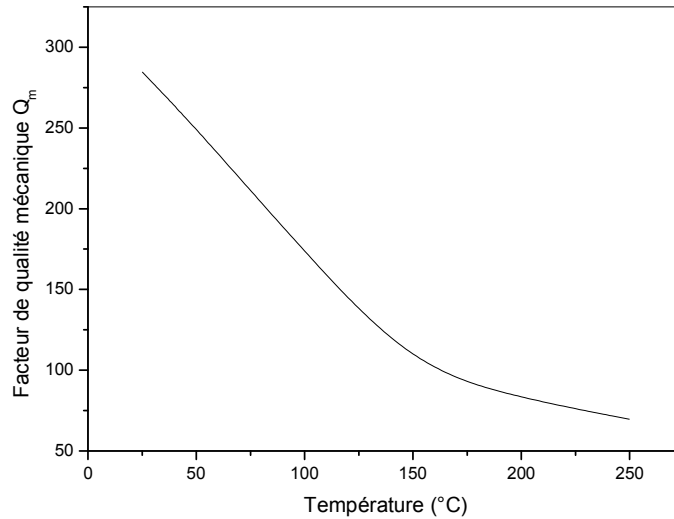


Figure 14 : La variation du facteur de qualité mécanique en fonction de la température

Cette courbe montre que l'augmentation progressive de la température est suivie d'une diminution continue du facteur Q_m .

3-9. Propriétés mécaniques :

3-9-1. Le module de Young :

La variation du module de Young en fonction de la température est portée sur la figure 15.

Le module de Young diminue quand la température augmente, à la température ambiante la solution possède une rigidité élevée égale à $31,04 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$, puisque les liaisons atomiques sont fortes, lorsque la température augmente ces liaisons sont détruites donc le module prend une valeur minimale.

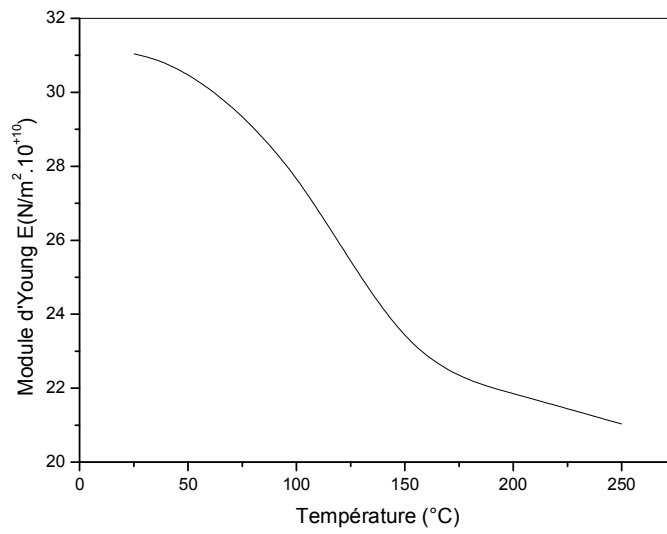


Figure 15 : L'influence de la température sur le module de Young E

4. Conclusion :

L'étude de la composition $0,51\text{PbZrO}_3-0,47\text{PbTiO}_3-0,02\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3-0,02\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$ a permis de mesurer certaines propriétés électriques et diélectriques en fonction de la température et de la fréquence.

D'après cette étude on observe une augmentation :

- de la constante diélectrique ϵ_r .
- Du facteur de couplage.
- Du module de Young.

Et une diminution :

- Du facteur de qualité mécanique.
- de la constante de charge piézoélectrique.
- de la température de Curie.

Les résultats de mesure des propriétés piézoélectriques de ce matériau sont rapportés dans le tableau suivant :

d (g/cm ³)	ϵ_r à T amb	T _C (°C)	ρ (ohm. cm).10 ³	d ₃₁ (10 ⁻¹² . C/N)	Q _m	k _p (%)	E (10 ¹⁰ .N/m ²)
7.6	1056.75	276	91.27	56.074	284.71	55	31.04

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **A. Boutarfaia**, *Ceramics International* 27 (2001) 91.
- [2] **C. A. Jouenne**, *Traite de céramiques et matériaux minéraux*, édition SEPTIMA, Paris, (1990).
- [3] **B. Guiffard**, Thèse de doctorat. Université de Lyon, (1999).
- [4] **W. Qiu, H. Hoon. Hng**, *Mater. Chem. Phys.* 75 (2002) 151.
- [5] **R. A. Pferner, G. Thurn, F. Aldinger**, *Mater. Chem. Phys.* 61 (1999) 24
- [6] **Z. He, Jan Ma, Ruifang Zhang, Tao Li**, *Mater. Lett.* 56 (2002) 1084.
- [7] **Seok-Jin Yoon, Amod Joshi and Kenji Uchino**, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 [4] 1035 (1997).
- [8] **P. Boch**. *Matériau et processus céramiques*, 74, 75, 76, Hermes science Europe LTD, (2001).
- [9] **J. P. Bailon, J. M. Dorlot**, *Des matériaux*, 601, édition de l'école Polytechnique de Montréal, (2000).
- [10] **J. M. Dorlot, J. P. Bailon, J. Masounave**, *Des matériaux*, édition de l'école Polytechnique de Montréal, (1992).
- [11] **A. Boutarfaia**. *Ceram. Inter*, 26(2000)583.
- [12] **R. B. Atkin, R.M.Fulrath.**, *J.Am.Ceram. Soc.* 54 [5] (1971) 265.
- [13] **K. Mettai**, Thèse de magister, Université de Biskra.
- [14] **W. Lang, W. Chung-Chuang, W. Tien-Shou et T.Chain-Cheau**, *J. Phys. C: Solid State Phys*, 16 (1983) 2803.
- [15] **W. Lang, W. Tien-Shou, W. Chung-Chuang et L.Hsi-Chuan**, *J. Phys. C: Solid State Phys*, 16 (1983) 2822.
- [16] **N. Abdessalem**. Thèse de magister, Université de Biskra.
- [17] **H. Ouchi**, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.51, N°3, 1968.
- [18] **B. Jaffe, R. S. Roth, et S. Marzullo**, *J. Res. Nati. Bur. Std*, 55 (1955) 239.
- [19] **W. P. Mason, et H. Jaffe**, *Proceeding I.R.E.*, (1954) 921.
- [20] **E. Boucher**, Thèse de doctorat. Université de Lyon, (2002).