



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mohamed Khider-Biskra



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

Département des Sciences de la Matière

N° d'ordre :

THESE

Pour Obtenir

Le Diplôme de Doctorat en Sciences

Option : Sciences des Matériaux

Filière : Chimie

Présentée Par

Abdelhek MEKLID

Thème :

Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate-Titanate de plomb (PZT).

Soutenu le : 16 / 12 / 2018 devant la commission d'examen :

M. A. MEGHEZZI	Professeur	Université de Biskra	Président
M. A. BOUTARFAIA	Professeur	Université de Biskra	Rapporteur
M. C. BOUDAREN	Professeur	Université de Constantine	Examineur
M.M. BOUDRAA	Professeur	Université de Constantine	Examineur

Remerciement

Le travail décrit dans cette thèse est une continuité d'ensemble des travaux de recherche au sein du laboratoire de chimie appliquée de l'université Mohamed Khider-Biskra, sous la direction scientifique du professeur **Ahmed BOUTARFAIA**, directeur de l'université Mehmed Khider Biskra.

Je tiens tout d'abord à remercier et exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse Monsieur **Ahmed BOUTARFAIA**, Professeur à l'université de Biskra, Algérie, qui m'a fait confiance tout au long des années de thèse et m'a permis d'effectuer un travail de recherche sur un thème extrêmement porteur. Sa contribution intellectuelle dans cette thèse a été un facteur prépondérant de sa réussite. Je salue également son dévouement à la science.

J'adresse mes plus respectueux remerciements à, Mr. **Ahmed MEGUEZZI**, Professeur à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury de thèse. Je tiens à lui exprimer ici tous mes respects.

Je voudrais également remercier très sincèrement les autres membres du jury Mr. **Chaouki BOUDARNE**, Professeur et Mr. **Mohamed BOUDRAA**, Professeur à l'Université de Constantine 1 pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de participer au jury.

Je tiens à exprimer ma très profonde gratitude à Monsieur **Mahmoud OMARI**, Professeur à l'université de Biskra, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail en acceptant de faire parti du jury de cette thèse.

Je veux également exprime mes remerciements les plus sincères à M^{elle} **Zelikha NECIRA**, maître assistante à l'université de Biskra, pour son soutien permanent, ses critiques et sa participation au bon déroulement de ce travail.

Je ne peux manquer de remercier Mon amis et collègue au laboratoire **Abdellatif AWRAGH** de son aide irremplaçable pour la réalisation de ce travail. Sa gentillesse, ses grandes qualités humaines.

Je remercie M^{elle} **Saida SEGHIROU**, M **Hayat BENMACHICHE**, responsables de laboratoire de physique, et de chimie de l'université de Biskra, pour leur aide matérielle et moyens qu'ils ont mis à ma disposition, leur disponibilité et leur encouragement.

Merci à **Hayat MENASRA**, **Nora ABDESSALEM**, **Fatima Elzahra SRITI**, **Malika ABBA**, **Krima BOUNAB** pour leur aide et leurs encouragements.

Enfin, je souhaite que mes parents trouvent dans ce modeste mémoire une récompense à tout ce qu'ils ont donné d'eux-mêmes pour mon éducation. Aucun mot ne saurait témoigner de l'étendu des sentiments que j'éprouve à leur égard. Je souhaite que dieu leur préserve une longue vie. Enfin je remercie toute ma famille et tous mes amis qui de près ou de loin m'ont apporté leur aide au cours de mes études.

Je remercie chaleureusement ma famille plus particulièrement mes parents, qui m'ont toujours aidé et encouragé.

Enfin je remercie toutes personnes qui ont de près ou de loin contribué à ce résultat.

Résumé

L'objectif principal de ce travail repose sur la synthèse, la caractérisation structurale et physique d'un nouveau matériau en céramique de type PZT et de structure pérovskite ABO_3 dans le système ternaire $(0.80-x)Pb(Cr_{1/5},Ni_{1/5},Sb_{3/5})O_3-xPbTiO_3-0.20PbZrO_3$ avec $x = 0.42, 0.44, 0.46, 0.48, 0.50$.

Une substitution en site B a été réalisée afin d'améliorer ses propriétés physiques.

Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par la méthode de synthèse à voie solide. Les échantillons ont subi un frittage : 1100, 1150, 1180 et 1200 °C successivement, afin d'optimiser la température de frittage où la densité d'échantillon est maximale (près de la densité théorique) et donc le produit de meilleure qualité physique.

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour cette étude telle que, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage MEB, l'analyse granulométrique laser, et les mesures électriques.

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont indiqué que les compositions près de la FMP, se situent dans la gamme $46\% \leq x \leq 48\%$ et l'étude morphologique des différents échantillons a montré que la céramique PZT-CNS (08/46/46) fritté à 1180 °C près de la FMP a favorisé la croissance des grains.

Des mesures diélectriques en fonction de la composition, la température et la fréquence faite pour les différents échantillons ont montré que la réponse est optimale pour les compositions inclus dans la zone morphotrope.

Mots clés : Céramique, PZT, Structure pérovskite, Diffraction des rayons X, MEB, Mesures diélectrique

Summary

The main objective of this work is about on synthesis, structural and physical characterization of a new ceramics material PZT of perovskite structure ABO_3 in the ternary system $(0.80-x)Pb(Cr_{1/5},Ni_{1/5},Sb_{3/5})O_3-xPbTiO_3-0.20PbZrO_3$ with $x = 0.42, 0.44, 0.46, 0.48, 0.50$.

A substitution in site B was carried out in order to ameliorate its physical properties

The samples chosen for this survey have been prepared by a synthesis method in strong way. The samples have undergoes a sintering : 1100, 1150, 1180 and 1200 °C successively, in order to optimize the temperature of sintering where the density of the sample is maximal (near to the theoretical density) and therefore the product of better physical quality.

Different techniques of characterization have been used for this survey as, the diffraction of the X-rays, the scan electronic microscopy (SEM), laser particle size analysis and the electric measures.

The diagrams of the X-rays diffraction indicated that the compositions near to the MPB, are located in the range $46\% \leq x \leq 48\%$ and the morphological survey of the different samples showed that the ceramics PZT-CNS (08/46/46) sintered 1180 °C near to the MPB favored the growth of the grains.

Dielectric measurements, depending on the composition, temperature and frequency for different samples showed that the response is optimal for the compositions included in the morphotropic phase boundary.

Keywords: Ceramic, PZT, Pervskite structure, X-ray diffraction, SEM, Dielectric measurements

المخلص

يرتكز الهدف الرئيسي لهذا العمل على اصطناع وتحديد الخصائص البنيوية والفيزيائية لنوع جديد من السيراميك من الصنف PZT ذو بنية البيروفسكيت ABO_3 في النظام الثلاثي :

$$x = 0.42, 0.44, 0.46, 0.48, 0.50 \text{ حيث } (0.80-x)Pb(Cr_{1/5}, Ni_{1/5}, Sb_{3/5})O_3-xPbTiO_3-0.20PbZrO_3$$

تمت الدراسة بإجراء استبدال في الموقع B من أجل تحسين هذه الخصائص الفيزيائية. العينات المختارة لهذه الدراسة تم تحضيرها بواسطة التفاعل الصلب ثم تم تعريضها لدرجات حرارية مختلفة و عالية (1200, 1180, 1150, 1100 م°) لتحديد الحرارة المثالية التي تكون عندها كثافة السيراميك عالية وقريبة من الكثافة النظرية التي توافق المركب. عدة تقنيات للفحص أستعملت لهذه الدراسة مثل : إنعراج الأشعة السينية على المساحيق، المجهر الالكتروني الماسح، تحليل حجم الجسيمات و القياسات الالكترونية .

نتائج تحاليل الأشعة السينية بينت أن المركبات القريبة من (FMP) موجودة في المجال $46 \leq x \leq 48$ % ، أما الدراسة المورفولوجية لمختلف العينات بينت أن السيراميك PZT-CNS (08/46/46) و المقسى في الدرجة 1180 م° و القريب من (FMP) ساعد على تداخل الحبيبات. القياسات الكهربائية بدلالة التركيبة الكيميائية , درجة الحرارة و الاهتزاز لمختلف العينات بينت أن الإجابة عالية بالنسبة للعينات التي تنتمي إلى الحدود المورفوتروبية للطور (FMP)

الكلمات المفتاحية : السيراميك, PZT , بنية البيروفسكيت, انعراج الأشعة السينية على المساحيق, المجهر الالكتروني الماسح , الخصائص العازلة

Sommaire

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

Références bibliographiques 3

CHAPITRE I

GENERALITES ET DEFINITIONS

I.1. Introduction 4

I.2. Définitions 4

I.3. La piézoélectricité 5

 I.3.1. Symétrie et piézoélectricité 6

 I.3.2. Les principaux matériaux piézoélectriques 8

 I.3.3. Applications des matériaux piézoélectriques 9

I.4. La pyroélectricité 10

I.5. La ferroélectricité 10

 I.5.1. Domaines ferroélectriques 10

 I.5.2. Le point de Curie 12

 I.5.3. Cycle d'hystérésis 12

I.6. La polarisation d'un diélectrique 13

I.7. Classification des matériaux ferroélectriques 15

 I.7.1. Ferroélectriques classiques 15

 I.7.2. Ferroélectriques relaxeurs 15

I.8. Propriété des matériaux ferroélectriques 17

 I.8.1. Les propriétés diélectriques 17

I.8.1.1 La diélectricité	17
I.8.1.1.1. La permittivité diélectrique	17
I.8.1.1.2. Pertes diélectriques	20
I.8.1.1.3. La rigidité diélectrique	21
I.8.1.1.4. La résistivité (ρ) et la conductibilité (γ ou σ_{dc}) électrique	21
I.9. Type et ordre de la transition ferroélectrique-paraélectrique	21
I.10. Vieillissement	22
I.11. Les céramiques de structure pérovskite.	22
I.11.1.Introduction	22
I.11.2.Description de la structure pérovskite	23
I.11.2.1. Les pérovskites simples	24
I.11.2.2. Les pérovskites complexes	24
I.11.2.3. Taux d'accueil	24
I.11.3. Conditions de stabilité structurale de la pérovskite	25
I.11.3.1. Condition d'électroneutralité	25
I.11.3.2. Condition Stœchiométrique	25
I.11.3.3. Condition Géométrique	25
I.12.La classification des céramiques piézoélectriques	26
I.12.1. Titanate de Baryum BaTiO ₃	26
I.12.2. Titanate de Plomb PbTiO ₃	27
I.12.3. Zirconate de Plomb PbZrO ₃	27
I.12.4. Zirconate – Titanate de Plomb PZT	27
I.12.5. Réaction chimique de formation PZT	28
I.12.6. Diagramme de phase du système binaire PbTiO ₃ - PbZrO ₃	29
I.12.7. Domaines ferroélectriques et directions de polarisation dans les PZT	30
I.13. Effet du dopage sur les propriétés piézoélectriques	32
I.13.1. Dopants de valence égale à celle de l'ion substitué (dopants isovalents)	33
I.13.2. Dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué (dopants accepteurs)	33
I.13.3. Dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué (dopants donneurs)	33
Références bibliographiques	35

CHAPITRE II

THECHNIQUES EXPERIMENTALES

II .1. Introduction	39
II.2. La méthode céramique	40
II.3. Procédure expérimentale	40
II.3.1. Produits de départ	40
II.3.1.1. Les oxydes de bases	40
▪ Oxyde de plomb PbO	41
▪ Dioxyde de titane TiO ₂	41
▪ Oxyde de zirconium ZrO ₂	41
II.3.1.2. Les dopants	41
▪ Trioxyde d'Antimoine Sb ₂ O ₃	42
▪ Oxyde de nickel NiO	42
▪ Oxyde chromique Cr ₂ O ₃	42
II.3.2. Préparation des poudres	44
II.3.2.1. Pesée et mélange	44
II.3.2.2. Broyage	44
II.3.2.3. Traitement thermique	44
II.3.2.4. Mise en forme	45
II.3.2.5. Frittage	46
II.4. Caractérisations physico-chimiques	49
II.4.1. Etude de la structure par diffraction des RX	49
II.4.2. Identification des phases	52
II.4. 3. Analyse granulométrique	53
II.4.4. Mesure de la densité (d)	54
II.4.5. Mesure de la porosité (P)	54
II.4. 6. Analyse par MEB	55
II.5 Techniques de Caractérisation électriques	57
II.5.1. Argentage	57

II.5.2. Mesures diélectriques	58
II.5.2.1. Mesure de la permittivité diélectrique (constante diélectrique)	58
II.5.2.2. Mesure de la résistivité (ρ)	60
II.5.2.3. Mesure de Facteur de dissipation ($\text{tg } \delta$)	61
II.6. Spectroscopie Raman	61
II.6.1. Le spectromètre Raman	61
II.7. Conclusion	63
Références bibliographiques	64

CHAPITRE III

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA COEXISTENCE DES PHASES TETRAGONALE- RHOMBOHEDRALE DANS LES CERAMIQUES DE TYPE PZT

III.1. Introduction	67
III.2. Synthèse et élaboration des céramiques	69
III.3. Conditions de stabilité de la structure pérovskite	70
III.4. Caractérisation structurale	70
III.5. Etude morphologique des céramiques PZT-CNS	73
III.5.1. Densité	74
▪ Evolution de la densité en fonction de la température de frittage	74
▪ Evolution de la densité en fonction de la composition	75
III.5.2. Porosité	76
▪ Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage	76
▪ Evolution de la porosité en fonction de la composition	77
III.5.3. Microstructure	77
III.5.3.1. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)	77
III.5.3.2. Analyse spectrométrique dispersive en énergie (EDS)	81
III.5.4. Distribution granulométrique	83
III.6. Etude structurale des PZT-CNS	84
III.7. Evaluation des quantités relatives des deux phases tétragonale et rhomboédrique	91

III.8. Evolution des paramètres de maille	94
▪ Evolution des paramètres de maille en fonction de la température defrittage	94
▪ Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition	96
III.11. Conclusion	97
Références bibliographiques	99

CHAPITRE IV

ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES ET LA SPECTROSCOPIE RAMAN DE LA SOLUTION SOLIDE PZT-CNS AU VOISINAGE DE LA FRONTIERE MORPHOTROPIQUE DE PHASE.

IV.1.Introduction	102
IV.2. Synthèse	102
IV.3. Résultats et discussion	103
IV.3.1. Etude les propriétés diélectriques	103
IV.3.1. 1. La permittivité diélectrique relative (ϵ_r)	103
▪ Permittivité et perte diélectrique à la température ambiante	103
▪ Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température	104
▪ Evolution de la constante diélectrique en fonction de la composition en Ti	108
▪ Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence	109
IV.3.1.2. Facteur de dissipation (pertes diélectrique $\text{tg}\delta$)	111
▪ Evolution du facteur de dissipation en fonction de la température	111
▪ Etude du facteur de dissipation en fonction de la composition en Ti	115
IV.3.2. Etude du comportement relaxeur	115
IV.3.3. Résistivité (ρ), Conductivité électrique (σ)	121
IV.3.3. 1. La résistivité	121
IV.3.3. 2. La Conductibilité	123
IV.3.3. 3. Etudes du spectre vibrationnel par spectroscopie Raman	125
IV.3.2. Caractéristiques piézoélectriques et électromécaniques	130
IV.4.Conclusion	130

Références bibliographiques	132
CONCLUSION GÉNÉRALE	134
ANNEXE	

LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SYMBOLES

FMP	frontières morphotropique de phase
MEB	Microscopie électronique à balayage
PZT	Titano-zirconate du plomb $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$
T_c	Température de curie
T_m	Température maximale qui correspond à une permittivité maximale (dans un relaxeur)
C	Capacité (Farad)
e	Epaisseur
r	permittivité relative
o	permittivité de vide
	permittivité
	résistivité
	conductivité électrique
Å	Angstrum
	l'angle de perte diélectrique
	diamètre
FE	Ferroélectrique
PE	Parraélectrique

Liste des figures

I.1	Microstructure typique d'une surface céramique polie	5
I.2	Effet piézoélectrique directe	6
I.3	Effet piézoélectrique inverse	6
I.4	Représentation de l'apparition de la piézoélectricité	7
I.5	Répartition des classes cristallines selon certaines propriétés physiques des matériaux	8
I.6	Orientation des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique	11
I.7	Domaines ferroélectriques dans un matériau céramique	11
I.8	Evolution de la permittivité diélectrique d'un ferroélectrique en fonction de la température	12
I.9	Cycle d'hystérésis $P = f(E)$ d'un matériau ferroélectrique	13
I.10	Représentation de la polarisation d'un matériau diélectrique	14
I.11	différents types de polarisation	14
I.12	Principales différences caractéristiques entre ferroélectrique classique (a) et relaxeur (b)	16
I.13	Représentation schématique d'un condensateur	18
I.14	Evolution de l'inverse de la permittivité diélectrique en fonction de la température	20
I.15	Transition de phase de type displacif dans $BaTiO_3$ de structure pérovskite	22
I.16	Maille pérovskite cubique du PZT	23
I.17	Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.	24
I.18	Diagramme de phase dans le système $PbO :TiO_2 - PbO :ZrO_2$ en fonction de la température	28
I.19	Distorsions de la structure pérovskite	29
I.20	Diagramme de phase du mélange $PbTiO_3 - PbZrO_3$ Nature des phases: P_C : Paraélectrique cubique, F_Q : Ferroélectrique quadratique, $F_{R(HT)}$: Ferroélectrique rhomboédrique (haute température), $F_{R(BT)}$: Ferroélectrique rhomboédrique (basse température), A_o :Antiferroélectrique orthorhombique, A_Q :Antiferroélectrique quadratique	30

I.21	Structure et direction de la polarisation en fonction de la température et de rapport Zr/Ti	31
I.22	Dispositions des axes de polarisation spontanée dans les différents systèmes cristallins (a) Quadratique, (b) Rhomboédrique, (c) Orthorhombique	32
II.1	Organigramme montrant les étapes de préparation des échantillons	43
II.2	Cycle thermique de calcination	45
II.3	La presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles	45
II.4	Représentation schématiques du processus de fabrication de la céramique	46
II.5	Schéma des cycles de frittage	47
II.6	Evolution de l'activité de PbO en fonction de la température pour différents mélanges	48
II.7	Dispositif de frittage	49
II.8	Schéma représentant les éléments principaux d'un diffractomètre automatique	50
II.9	Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires(hkl)	51
II.10	Diffractomètre BRUKER-AXS type ADVANCE D8	52
II.11	Granulomètre à diffusion Laser Malvern-Mastersizer 2000- Hydro 2000G	53
II.12	Diverses émissions d'un échantillon en réponse a une excitation par un faisceau d'électrons	56
II.13	Microscope électronique à balayage JEOL JSM-6390lv	57
II.14	Représentation du circuit équivalent d'un diélectrique	58
II.15	Pont d'impédance Agilent (LCR meter 4284. et Cellule de mesure diélectrique.	60
II.16	Spectromètre Raman HR 800	62
III.1	Diagramme binaire de phase de PbTiO_3 - PbZrO_3 en fonction de la température	67
III.2	Diagramme DRX de la composition PZT-CNS calcinée à 900 °C. a) $x = 0.42$, b) $x=0.44$,c) $x=0.46$	72
III.3	Evolution de la densité en fonction de la température de frittage	75
III.4	Evolution de la densité en fonction de la concentration de titane Ti (%)	75
III.5	variation de la porosité en fonction de la température de frittage	76
III.6	Evolution de la porosité en fonction de la concentration de titane Ti (%)	77
III.7	micrographes du MEB pour la composition $0,46\text{PbZrO}_3$ - $0,46\text{PbTiO}_3$ - $0,08\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})$	78
III.8	Evolution de la taille moyenne des grains de l'échantillon $0,46\text{PbZrO}_3$ -	79

	0,46PbTiO ₃ -0,08Pb (Cr _{1/5} ,Ni _{1/5} ,Sb _{3/5}) en fonction de la température de frittage	
III.9	Les micrographes de PZT-CNS à 1180 °C (a) : 12/46/42, (b) :10/46/44, (c) : 8/46/46, (d) 6/46/48, (e) :4/46/50	80
III.10	Evolution de la taille moyenne des grains en fonction de la concentration de titane Ti (%) à 1180 °C	81
III.11	a) Spectre du X-EDS pour l'échantillon 0.10Pb(Cr _{1/5} ,Ni _{1/5} ,Sb _{3/5})O ₃ 0.46PbZrO ₃ -0.44PbTiO ₃	82
III.11	b) Spectre du X-EDS pour l'échantillon 0.08Pb(Cr _{1/5} ,Ni _{1/5} ,Sb _{3/5})O ₃ 0.46PbZrO ₃ -0.46PbTiO ₃	82
III.12	distribution granulométrique laser de quelque échantillon à la température 1180°C	83
III.13	Spectres typiques de DRX des phases: a) Rhomboédrique (R) ;b) Tétragonale (T)	84
III.14	Les spectres typiques de DRX des phases Tétragonale +Rhombohédrique (T+R)	85
III.15	Les diffractogrammes des céramiques PZT-CNS frittées à 1180 °C	89
III.16	Les diffractogrammes des céramiques PZT-CNS de la composition (N° 3) frittées à différentes températures de frittage	90
III.17	La variation en pourcentage des deux phases T et R des céramiques en fonction de la composition en Ti	93
III.18	Evolution des paramètres de maille et de rapport de distorsion de l'échantillon N° 3 (8/46/46) en fonction de la température de frittage	95
III.19	Evolution des paramètres de maille et de rapport de distorsion en fonction de la composition en Ti (%).	97
IV.1	Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons : a) 1100 °C, b) 1150 °C, c) 1180 °C	106
IV.2	Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour l'échantillon N° 3 à différentes températures de frittage	106
IV.3	Evolution de la température de transition ferroélectrique- paraélectrique en fonction de la composition en Ti %	107
IV.4	Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la composition en Ti aux différentes températures de frittage	109
IV.5	Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence aux	111

	différentes températures de frittage :a) 1100, b) 1150, c) 1180 °C	
IV.6	Variation du facteur de dissipation en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons frittés à: a)1100 °C, b)1150 °C, c)1180 °C	113
IV.7	Variation du facteur de dissipation en fonction de la fréquence pour l'ensemble des échantillons frittés à1180 °C	114
IV.8	Variation du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage	115
IV.9	Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour composition (12/46/42) frittée à 1180°C et à différentes fréquences	116
IV.10	Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour composition (10/46/44) frittée à 1180°C et à différentes fréquences	116
IV.11	Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour composition (08/46/46) frittée à 1180°C et à différentes fréquences	117
IV.12	Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour composition (06/46/48) frittée à 1180°C et à différentes fréquences	117
IV.13	Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de la composition (04/46/50) frittée à 1180°C et à différentes fréquences	118
IV.14	Inverse de la permittivité relative en fonction de la température pour tous les échantillons frittés à 1180°C	119
IV.15	Variation de $\text{Ln}(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ en fonction $\text{Ln}(T-T_c)$ pour tous les compositions à 1 kHz	121
IV.16	: Variation de la résistivité en fonction de la température : a) 1100 °C, b) 1150 °C, c) 1180 °C	122
IV.17	Variation de la conductibilité en fonction de la température : a) 1100 °C, b) 1150 °C, c) 1180 °C	125
IV.18	Spectres de vibrations Raman enregistrés à différentes température pour Ech N° 3	127
IV.19	Spectres de vibrations Raman enregistrés à différentes température pour tous les échantillons	130

Liste des tableaux

I.1	Application des matériaux piézoélectriques	9
I.2	Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance	26
II-1	Les principales caractéristiques cristalochimiques de monoxyde de plomb PbO	41
II-2	Caractéristiques des produits de départ	42
III.1	Différentes compositions de céramique préparée	69
III.2	Facteur tolérance pour Différentes compositions de céramique préparé	70
III.3	Densité expérimental, Théorique, Taux de densification et porosité pour tous les échantillons	73
III.4	Région de coexistence des phases Tétragonale –rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant	85
III.5	Nature des phases cristallographiques à la température de frittage 1180 °C	86
III.6	Nature des phases cristallographiques de la composition « N° 3 »à température de frittage 1100 ,1150 et 1180 °C	86
III.7	Pourcentages et quantité moyenne des phases quadratiques et rhomboédriques	92
III.8	les parramètre de maille à température de frittage 1180°C	94
III.9	Les paramètres de maille à différente température de frittage	94
IV.1	Constante diélectrique et perte diélectrique des céramiques PZT-CNS à 1100,1150 et 1180°C	103
IV.2	la température de Curie pour les compositions de la zone FMP	108
IV.3	la constante diélectrique pour les compositions de la zone FMP	108
IV.4	les paramètres physiques des céramiques PZT-CNS frittées à 1180°C	121
IV.5	Les principaux modes vibrationnels à différentes températures de frittage dans la gamme de 100-1000 cm ⁻¹ pour l'échantillon N° 3	127

Introduction Général

Les céramiques ferroélectriques de formulation générale $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) sont massivement utilisées dans de nombreux domaines comme la médecine ou l'aéronautique en raison de leurs propriétés diélectriques et électromécaniques.

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

Les composées à base d'oxyde de formule générale $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ de structure pérovskite appelées **PZT**. Présentent également des propriétés particulièrement intéressantes. Elles sont ferroélectriques dans une grande gamme de températures y compris à température ambiante [1-4]. En fait, ce sont des matériaux qui se prêtent bien aux investigations expérimentales et qui entrent dans la fabrication industrielle de nombreux composants électroniques comme dispositifs à haute fréquence, résonateurs, transducteurs électromécaniques, capteurs, condensateurs électriques, moteurs piézoélectriques etc... Ceci est grâce à leurs propriétés diélectrique très intéressantes et à leurs couplage électromécanique [5,6].

Les chercheurs ont mis en évidence l'intense activité piézoélectrique de ces matériaux surtout aux compositions proche de la frontière morphotropique de phase noté **FMP** [7], où coexistent les deux phases et exhibent les valeurs les plus élevées de la constante diélectrique et du facteur du couplage. Cette frontière sépare les deux phases ferroélectriques, l'une tétragonale et l'autre rhomboédrique [8]. Des études ont montré que les dopants conduisent au déplacement de cette frontière [9]. En fait un changement quelconque par dopage au moyen d'oxydes métalliques ou par substitution des éléments, déplace la frontière morphotropique vers la droite ou vers la gauche.

Les caractéristiques de ces matériaux dépend de leur microstructure qui, elle-même, est entièrement déterminée par la composition chimique et par le procédé d'élaboration. Ces caractéristiques sont généralement améliorées par l'ajout d'un ou plusieurs cations qui vont se substituer au Pb^{+2} en site (A) et/ou au couple $(\text{Zr}^{+4}/\text{Ti}^{+4})$ en site (B) de la pérovskite. Ainsi le bon choix de matières premières des aditifs et l'optimisation de certaines conditions de formation des poudres de PZT et notamment le processus de calcination sont primordiales.

L'objectif de cette étude est la synthèse d'un nouveau matériau en céramique dans le système ternaire $\text{Pb} [\text{Zr}_{0.46} \text{Ti}_x(\text{Cr}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{(0.54-x)}] \text{O}_3$ Avec x prend les valeurs 0.42; 0.44; 0.46; 0.48 ; 0.50 successivement abrégée dans la suite **PZT-CNS** (substitution dans le site B), puis l'étude structurale principalement par diffraction des rayons X. cette analyse nous conduira, dans un premier temps à définir les compositions près de la **FMP**, dans un second temps à mettre en évidence une corrélation entre les caractéristiques structurales des **PZT-CNS** et leur propriétés physique. Nous verrons comment le taux de dopage et la température de frittage influent sur l'orientation cristalline des compositions et sur leurs propriétés électriques, ce qui nous permettra de les optimiser pour obtenir des solutions solides cristallisées ayant une orientation bien précise.

L'ensemble de ce travail se compose se trois chapitre :

Le chapitre I rappelle quelques généralités sur les céramiques piézoélectriques et leurs propriétés structurales et physiques, particulièrement les céramique piézoélectriques de type **PZT**. Il présente également les travaux antérieurs concernant ce type de céramique.

Le chapitre II est consacré aux techniques de synthèse et les étapes de préparation des échantillons en céramiques **PZT-CNS** par voie solide, les méthodes de caractérisation morphologiques par microscope électronique à balayage (**MEB**), d'analyse structurale par diffraction des rayons X (**DRX**), analyse granulométrique laser et les différentes techniques expérimentales pour les caractérisations physiques. Plusieurs choix technologique ont été effectués en fonction des résultats de la littérature.

Le chapitre III concerne en premier lieu la synthèse de matériaux piézoélectriques de formule générale $\text{Pb} [\text{Zr}_{0.46} \text{Ti}_x(\text{Cr}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{(0.54-x)}] \text{O}_3$ Avec $0.42 \leq x \leq 0.50$. En deuxième lieu, nous décrivons la frontière morphotropique de phase (FMP) dans les solutions solides PZT ensuite nous essayerons de déterminer la région de coexistence des deux phases tétragonale et rhomboédrique par la méthode d'addition géométrique. Puis l'étude physique et structurale de système ternaire **PZT-CNS** telles que la densité, la porosité et les paramètres de maille.

Le chapitre IV concerne l'étude des propriétés diélectriques des **PZT-CNS**. Ce chapitre traite également les différents facteurs électriques en fonction de la composition, le pourcentage de dopants, la température, la température de frittage et la fréquence.

Enfin, la conclusion résume tout d'abord l'essentiel de notre travail, puis présente les résultats optimales des échantillons de **PZT-CNS**.

Références bibliographiques

- [1] **B. Jaffe, S. Roth and S. Marzullo**, *J. Res. Natl Bur. Standard* 55, pp.239-54, (1955).
- [2] **B. Jaffe, W. G. Smotrakow and H. Jaff**, *Piezoelectric ceramics (New york Academic)*, p117, (1971).
- [3] **W. Eremkin, W. G. Smotrakow and E. G. Fesenko**, *Sov. Solid Statephys*, 31, pp.156-60, (1989).
- [4] **D. Viehland**, *Phys. Rev. B*, 52, pp.778-91, (1995).
- [5] **P. K. Singh, S. Cochrane, W. Tu. Liu et al**, High-frequency response of capacitors fabricated from fine grain BaTiO₃ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 66, p 3685, (1995).
- [6] **Y. Yoneda, K. Sakaue and H. Terauchi**, Dielectric investigation of BaTiO₃ thin film capacitor , *Jpn. J. Appl.* 39, p.4839-4842, (2000).
- [7] **C. A. Randall, N. Kim, J. P. Kucera, W. Cao, T. R. Shrout**, *J. Am. Ceram. Soc.* 81. (3), p. 677, (1998).
- [8] **L.B.Kong, J.Ma, H. T. Huang, W.Zhu et O. K. Tan**. Lead zirconate titanate ceramics derived from oxide mixture treated by high-energy ball milling process, Elsevier Science.50, pp. 129-133, (2001).
- [9] **X. P. Jiang, J. W. Fang, H. R. Zeng, B. J. Chu, G. R. Li, D. R. Chen, Q. R. Yin**, Elsevier, *Materials Letters* 44, pp. 219-222, (2000).

CHAPITRE I

GENERALITES ET DEFINITIONS

CHAPITRE I

GENERALITES ET DEFINITIONS

I.1. Introduction

Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir des poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage). Ces céramiques recouvrent des domaines aussi divers que celui des céramiques traditionnelles (briques, carreaux, ...) ou celui des céramiques dites techniques.

Les céramiques techniques de formulation générale $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT) sont des matériaux inorganiques, non métalliques [1] obtenues suite à la mise en forme d'une poudre et d'un traitement thermique à haute température. Elles sont très dures et très rigides (supportent bien des tensions très élevées), elles résistent à la chaleur, à l'usure, aux agents chimiques et à la corrosion. Leur principal inconvénient est la fragilité (se cassent facilement sous une sollicitation).

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 fil) [2].

I.2. Définitions

Les céramiques cristallines forment des microstructures polycristallines de structure complexe de grains et de joints de grains (figure I.1) [3]. Chaque grain est un monocristal plus ou moins parfait.

La structure des joints de grains est plus complexe car les interactions électrostatiques entre les ions apportent des contraintes d'équilibre supplémentaire (les ions de même signe doivent toujours s'éviter). En conséquence une fraction de porosité est fréquemment rencontrée dans les céramiques.

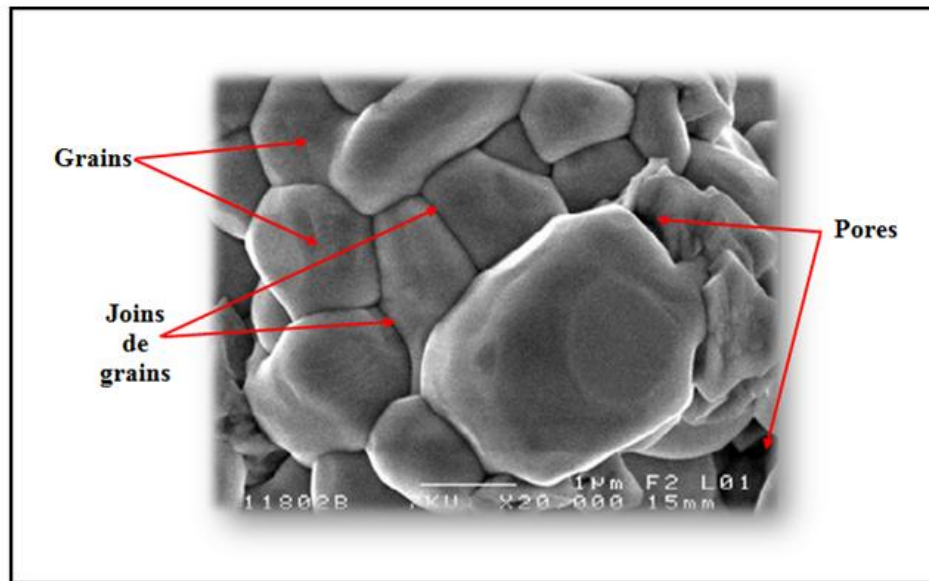


Figure I.1 : Microstructure typique d'une surface céramique polie

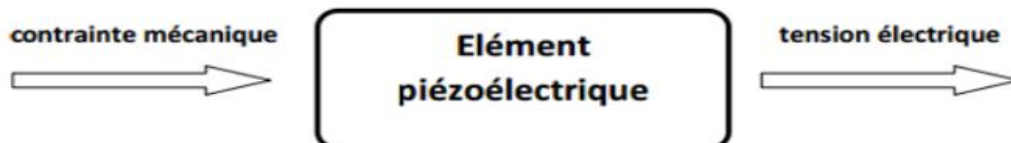
I.3. La piézoélectricité

La piézoélectricité est la propriété que présentent certains corps de se charger électriquement lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique. Ce comportement, spontané dans plusieurs cristaux naturels ou synthétiques tels que le quartz ou le sel de Seignette, se manifeste à l'échelle de la maille cristalline: une action mécanique provoque l'apparition d'un dipôle électrique dans chaque maille du matériau par déplacement des centres des charges positives et négatives. C'est l'effet piézoélectrique direct (Figure I.2). Réciproquement, l'application d'un champ électrique induit une déformation mécanique du matériau. C'est l'effet inverse (Figure I.3) [4].

La piézoélectricité peut se définir comme un phénomène de couplage entre énergie élastique et énergie électrique (relation entre deux variables : électrique et mécanique et vice-versa) [5].

Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur des isolants.

Effet piézoélectrique direct



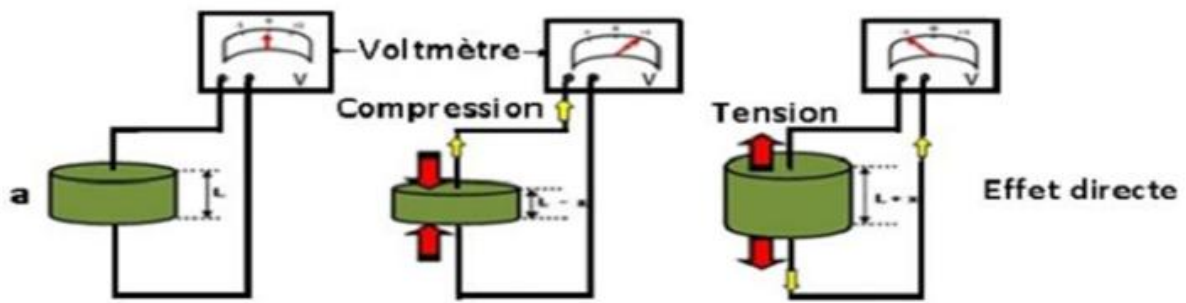


Figure I.2 : Effet piézoélectrique directe

Effet piézoélectrique inverse

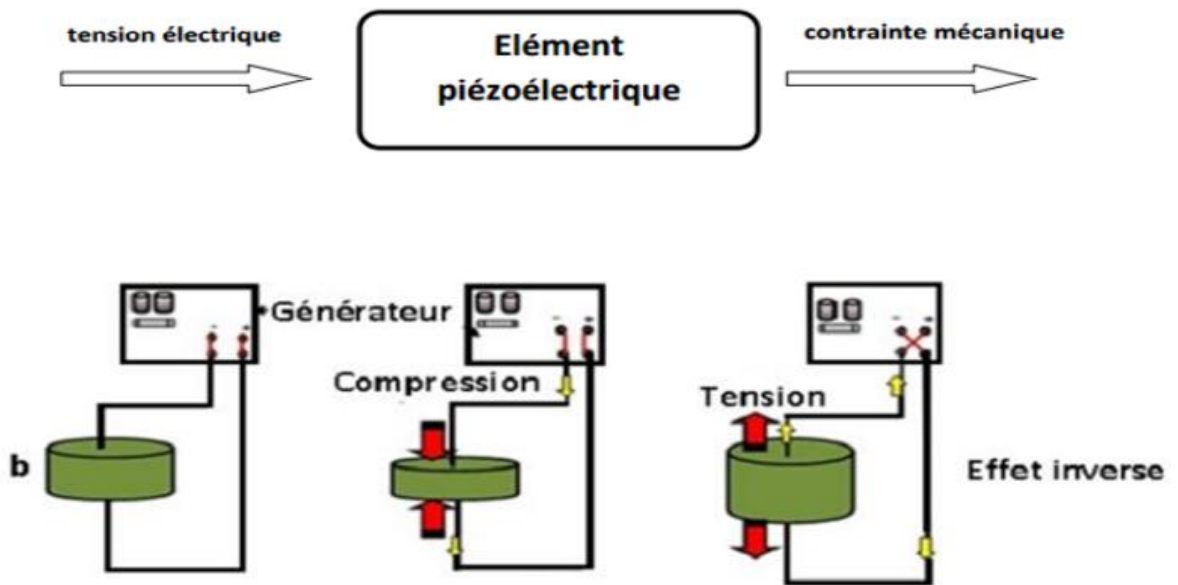


Figure I.3 : Effet piézoélectrique inverse

I.3.1. 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.4).

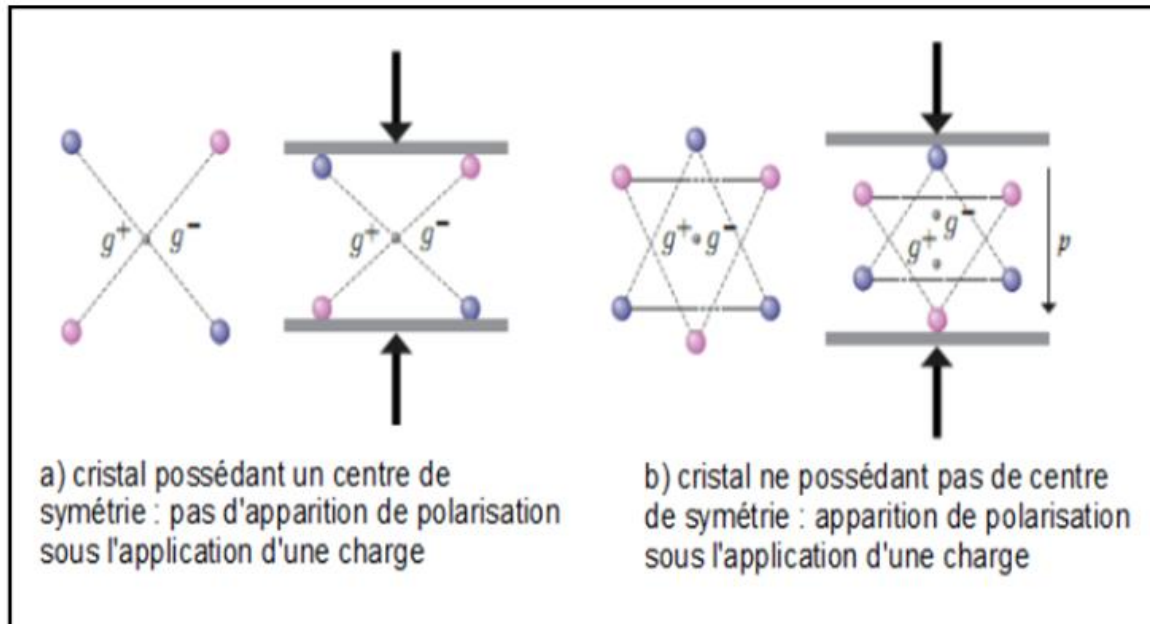


Figure. I. 4: Représentation de l'apparition de la piézoélectricité

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 eux ,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. 5 [6.7].

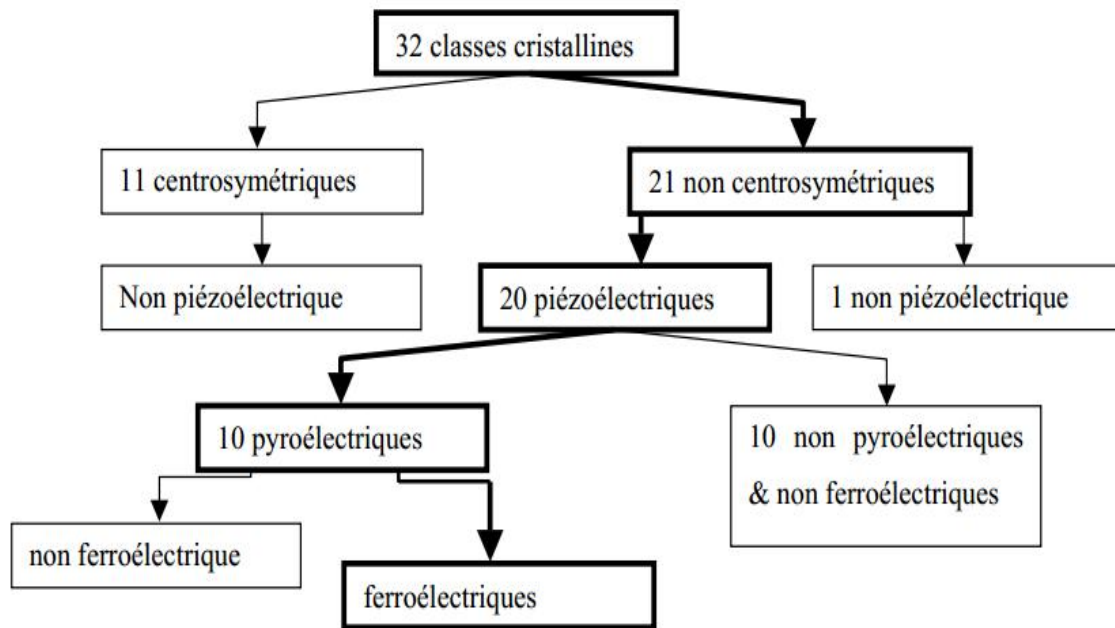


Figure. I. 5: Répartition des classes cristallines selon certaines propriétés physiques des matériaux

I.3.2. Les principaux matériaux piézoélectriques

Les matériaux piézoélectriques peuvent se regrouper en trois classes principales, les cristaux, les polymères et les céramiques :

Les cristaux, dont le plus connu est le quartz, ont des propriétés peu attrayantes pour des applications telles que les générateurs d'ultrasons. Leurs principaux défauts sont un ϵ_r et des constantes piézoélectriques peu élevées, un coefficient de couplage électromécanique trop faible.

Les polymères ou les co-polymères comme respectivement le Poly-Vinyl-DiFluoridène ou PVDF et le P(VDF-TrFE) partiellement cristallisés peuvent permettre d'obtenir des matériaux plus compliants, mécaniquement adaptés aux grandes déformations ou à l'acoustique sous-marine en réception. Le PVDF en est le représentant le plus connu, les chaînes de polymère peuvent s'orienter lorsqu'on applique un champ électrique.

Les céramiques piézoélectriques se sont vite imposées par leurs forts coefficients piézoélectriques. La famille des céramiques comporte de nombreux éléments, citons entre autres, les titanates de baryum qui sont les ancêtres des céramiques actuelles, les titanates de

plomb ou les méta-niobates de plomb utilisés pour l'imagerie à haute résolution. La famille des PZT (plomb, zirconate, titanate) compte à elle seule cinq à six compositions différentes sans compter les structures dopées type PLZT. C'est cette famille des PZT qui offre le plus de possibilités au niveau industrialisation. Par ailleurs le LiNbO_3 est couramment utilisé en imagerie haute fréquence. Notons que les céramiques sont des matériaux fabriqués par frittage d'un mélange d'oxydes et que les procédés de fabrication sont ajustables afin de pouvoir adapter leurs propriétés diélectriques, mécaniques et piézoélectriques [5].

I.3.3. 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 I.1 en fonction de l'effet utilisé [8].

Tableau I.1: Application des matériaux piézoélectriques

Applications basées sur l'effet piézo-électrique direct	Applications basées sur l'effet piézo-électrique inverse	Applications basées sur les deux effets
Générateurs d'impulsion haute tension : Allumage des explosifs, Allumage des gaz, Briquets.	Transducteurs ultrasonores de puissance : Perçage et soudage par ultrasons, Nettoyage ultrasonore, Projecteur sonar	Transducteurs ultrasonores de faible puissance Contrôle non destructif, Diagnostic médical, Lignes à retard.
Capteurs : Microphones, hydrophones Télécommande, Accéléromètres, Jauges de dureté, de contraintes,	Dispositifs de positionnement : Contrôle des petits mouvements en mécanique, Actuateurs pour positionnement des miroirs.	Filtres électromécaniques
	Moteurs piézo-électriques	Capteurs sonar
	Imprimante jet d'encre	

I.4. La pyroélectricité

Dix des 20 classes cristallines piézoélectriques possèdent une polarisation spontanée (ou moment dipolaire permanent) [9]. en l'absence d'un champ électrique ou d'une contrainte extérieure. Les cristaux appartenant à ces 10 classes sont dits pyroélectriques en raison de la variation de leur polarisation en fonction de la température. L'amplitude du moment dipolaire étant en fonction de la température, on peut observer la variation de la polarisation spontanée de ces cristaux en mesurant les charges écoulées dans un circuit fermé extérieur lorsqu'on fait varier la température. Ce sont des cristaux pyroélectriques [10].

I.5. La ferroélectricité

Nous rappelons qu'un matériau ferroélectrique possède une polarisation spontanée même en absence d'un champ électrique extérieur en dessous de la température de Curie. Cette polarisation spontanée est susceptible d'être réorientée ou même renversée sous l'action du champ électrique extérieur [11].

La plupart des matériaux ferroélectriques sont fabriqués sous forme de céramiques polycristallines, mais il est possible d'obtenir ces matériaux sous forme de monocristaux, qui sont par ailleurs souvent extrêmement fragiles [12]. Les céramiques polycristallines ferroélectriques sont formées de grains et par conséquent de joints de grains. Le grain est composé par des domaines pouvant avoir des dipôles orientés dans la même direction. Chaque domaine présente donc sa propre polarisation spontanée et deux domaines adjacents possédant des directions de polarisation différentes définies par la symétrie cristalline et sont séparés par une frontière appelée mur de domaine. Sous sollicitation électrique ou mécanique, les murs de domaines se déplacent et leur mouvement est responsable de certaines pertes d'énergies dans la céramique [13].

I.5.1. Domaines ferroélectriques

Un cristal ferroélectrique est formé de régions homogènes appelées 'domaines' séparées par des parois ou murs de domaines [14]. Chaque domaine possède un sens de vecteur de polarisation qui est différent de celui de son voisin. La polarisation résultante du cristal représente la somme géométrique des vecteurs de polarisation de différents domaines.

En l'absence d'un champ extérieur, la direction de polarisation spontanée de chaque domaine est orientée au hasard, ce qui rend le matériau globalement non polaire. Néanmoins, lorsqu'un champ électrique est appliqué, un processus de réorientation des directions de

polarisation se déclenche. Ainsi on observe une augmentation du nombre de domaines dont l'orientation est voisine de celle du champ appliqué et/ou la disparition des domaines qui ont une direction de polarisation contraire à celle du champ extérieur.

Dans les matériaux de structure tétragonale et rhomboédrique, les domaines à 180° basculent complètement car le réseau ne subit pas de déformation structurale [15]. Alors que, les domaines à 71° et 109° (structure rhomboédrique) et 90° (structure tétragonale) induisent des déformations importantes du réseau cristallin [16] qui se traduit par une réorientation partielle de ces domaines. La figure I.6 donne une description qualitative du processus de réorientation des domaines lors de la polarisation d'une céramique ferroélectrique.

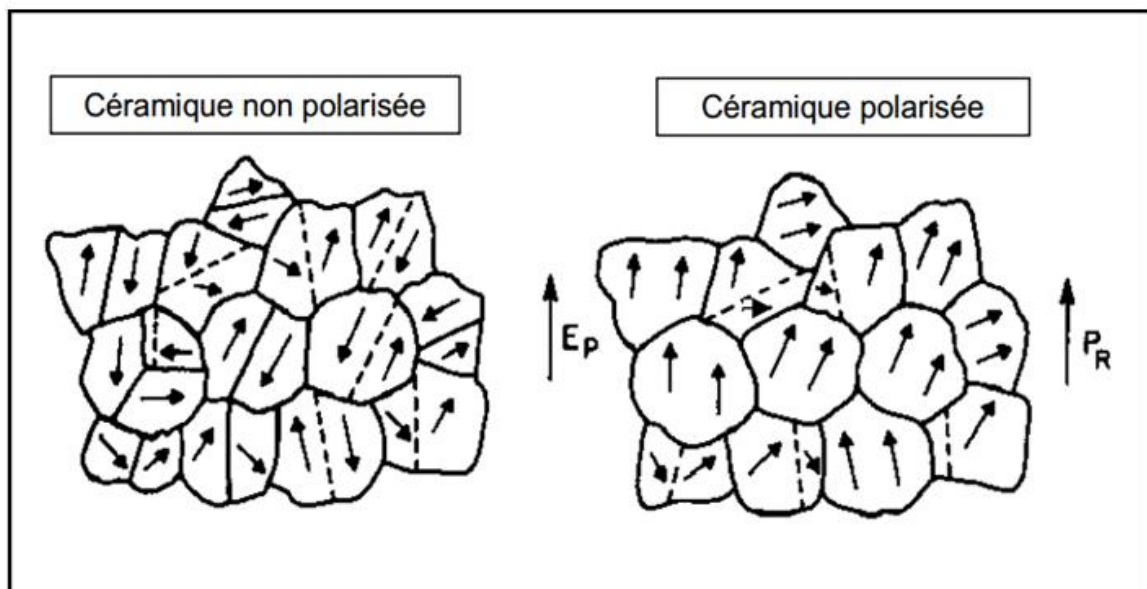


Figure I.6 : Orientation des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique

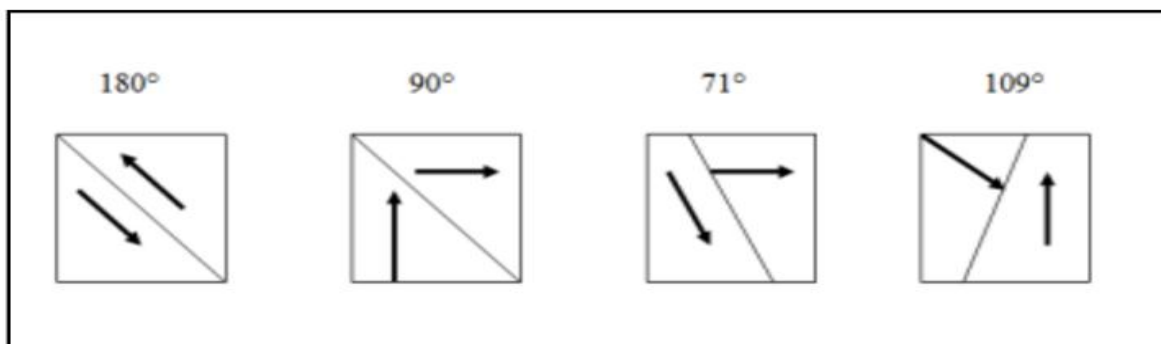


Figure I.7 : Domaines ferroélectriques dans un matériau céramique [17].

I.5.2. Le point de Curie

Quand le matériau ferroélectrique est chauffé, il existe une température nommée point de Curie et notée T_c qui correspond à un changement de phase structurale qui a pour conséquence de supprimer la polarisation rémanente. Le matériau passe alors de l'état ferroélectrique à l'état para-électrique. La permittivité relative du matériau ϵ_r ($\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$) atteint alors sa valeur maximale. Pour les matériaux piézoélectriques non ferroélectriques, cette notion existe également et se caractérise par une modification notable de leurs propriétés piézoélectriques. Par exemple, le quartz se transforme en quartz (hexagonal) lors du passage au point de Curie [5].

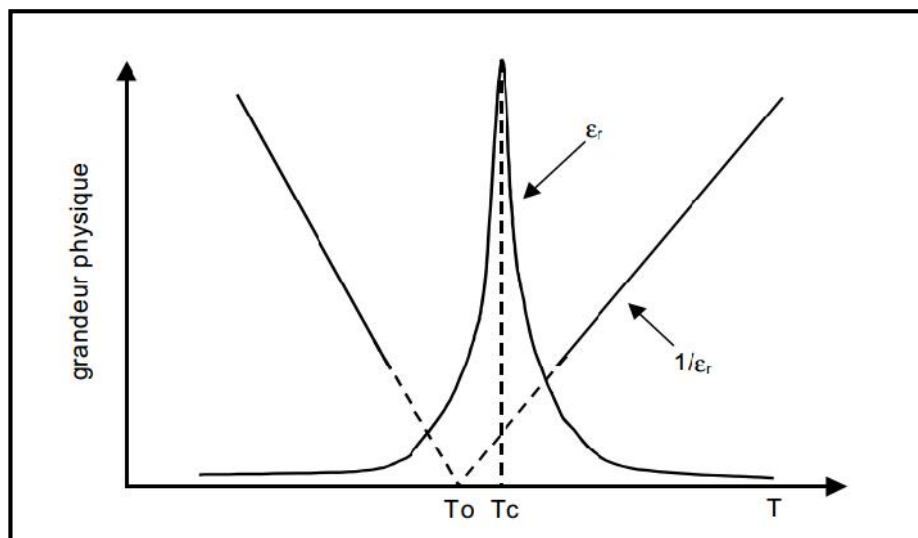


Figure I.8. Evolution de la permittivité diélectrique d'un ferroélectrique en fonction de la température.

I.5.3. Cycle d'hystérésis

Le schéma général d'une boucle d'hystérésis est schématisé sur la figure I.9. Ce cycle représente la variation de la polarisation \mathbf{P} en fonction du champ \mathbf{E} . Lorsqu'on applique un faible champ, la courbe démarre de l'origine mais avec seulement une variation très faible en fonction du champ appliqué, plus le champ augmente, plus le nombre de domaines orientés dans la même direction que le champ augmente, et plus la polarisation croît jusqu'à la saturation (\mathbf{P}_s). La polarisation \mathbf{P}_s définie par l'intersection de la tangente à la courbe à saturation avec l'axe OP, et la polarisation du matériau lorsque tous les dipôles sont alignés.

Lorsque le champ décroît, la polarisation diminue et même lorsque le champ s'annule, le cristal conserve une polarisation appelée polarisation rémanente (\mathbf{P}_r). La polarisation va

s'annuler lorsque le champ \mathbf{E} , appliquée dans la direction opposée, atteint une certaine valeur nommée champ correctif (\mathbf{E}_C).

Comme précédemment, une augmentation du champ dans le sens opposé va entraîner un nouvel alignement des domaines, et le cycle d'hystérésis est bouclé, en renversant le champ \mathbf{E} une fois de plus [18].

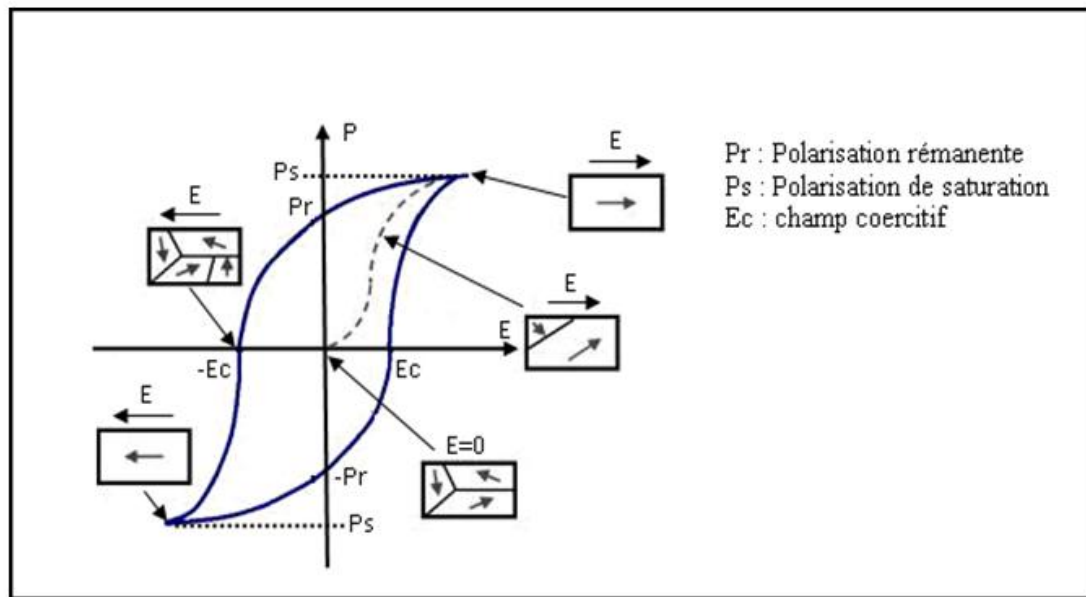


Figure I.9 : Cycle d'hystérésis $P = f(E)$ d'un matériau ferroélectrique

I.6. La polarisation d'un diélectrique

La propriété intéressante d'un diélectrique est qu'il se polarise sous l'action d'un champ électrique. Le diélectrique se comporte alors comme un ensemble de dipôles élémentaire qui s'orientent suivant le sens du champ électrique (figure I.10). Notons que quelque soit le diélectrique utilisé, il reste des charges libres qui sont à l'origine des pertes diélectriques.

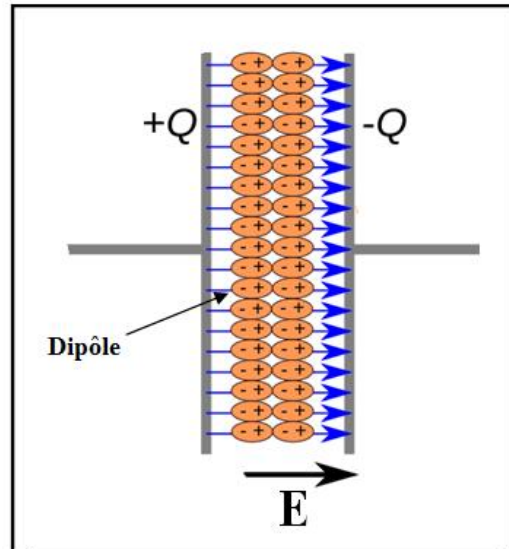


Figure I.10 : Représentation de la polarisation d'un matériau diélectrique

Il est important de signaler que, dans un diélectrique, différents types de polarisation peuvent intervenir pour différentes fréquences [19] (figure I-11).

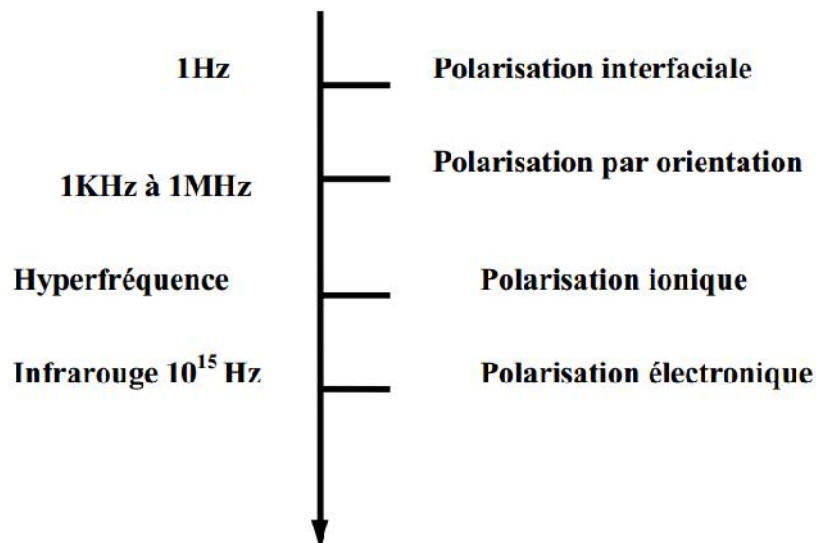


Figure I.11 : différents types de polarisation

Ces types de polarisation ont pour origine différents phénomènes :

- ❖ La polarisation électronique apparaît quand le centre de masse du noyau et du nuage électronique des atomes ne sont plus les mêmes.
- ❖ La Polarisation ionique apparaît quand le centre de masse des ions Ba^{+2} et Ti^{+4} (dans le cas de $BaTiO_3$) n'est plus celui des ions O^{-2} .

- ❖ La Polarisation par orientation a lieu lorsque les molécules polaires d'un milieu vont chercher à aligner leur charge sous l'effet du champ électrique. C'est ce phénomène qui décrit le comportement des condensateurs électrochimique.
- ❖ La Polarisation intrfaciale est liée aux mouvements libres des charges électroniques à l'intérieur des grains. Ces charges s'accumulent autour des défauts présents dans la structure comme les joints de grains. Chaque grain du matériau devient alors dipôle ou les charges s'accumulent sur ses parois opposées

I.7. Classification des matériaux ferroélectriques

Parmi les matériaux de structure pérovskite, il est possible de distinguer, suivant les caractéristiques de leur transition de phase et leur comportement diélectrique en fréquence, les ferroélectriques classiques et les relaxeurs.

I.7.1. Ferroélectriques classiques

Les ferroélectriques classiques présentent au moins une transition de phase structurale passant ainsi d'une phase cubique paraélectrique à une phase polaire ferroélectrique. Cette transition peut être du premier ou du second ordre selon que la polarisation subit une discontinuité ou non. A la température de transition T_C la courbe de permittivité diélectrique présente un maximum étroit. Au dessus de T_C , la permittivité diélectrique suit une loi de Curie-Weiss et son maximum se situe près de la température de Curie quelque soit la fréquence de mesure [20].

Les ferroélectriques classiques, à la chauffe, ne présentent aucune variation de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence (elle peut être faible dans le cas d'une dispersion). La valeur de T_C est donc indépendante de la fréquence (Figure 1.12 (a)).

I.7.2. Ferroélectriques relaxeurs

L'effet relaxeur n'apparaît que dans les pérovskites complexes pour lesquelles les sites A ou/et B sont occupés par au moins deux cations différents. Il est caractérisé par l'existence dans un large intervalle de température d'une forte permittivité diélectrique et par une relaxation diélectrique (diminution de maximum de ϵ_r et augmentation de la température de ce maximum T_C lorsque la fréquence de mesure augmente) dans une large gamme de fréquences.

Les composés présentant l'effet relaxeur sont caractérisés, d'un point de vue structural, par un désordre des cations. Les principaux composés à base de plomb, sont typiquement

$\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_3$ (PMN), $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_3$ (PZN) ... Le PMN par exemple, qui est utilisé industriellement pour la fabrication des condensateurs, à son maximum de permittivité diélectrique à une valeur proche de 20000 autour de la température ambiante. Contrairement aux ferroélectriques classiques, ce composé ne présente aucune transition de phase et se caractérise par l'absence d'une polarisation macroscopique [20].

Les ferroélectriques relaxeurs présentent une transition de phase diffuse. La température de maximum de la permittivité (ϵ_r') se déplace vers les plus hautes températures lorsque la fréquence augmente (Figure I.12(b)). Cette température ne correspond donc plus à la température de Curie, le terme T_m (température de maximum de permittivité) est dès lors plus approprié. Le comportement en fréquence peut être décrit dans la phase ferroélectrique comme une relaxation.

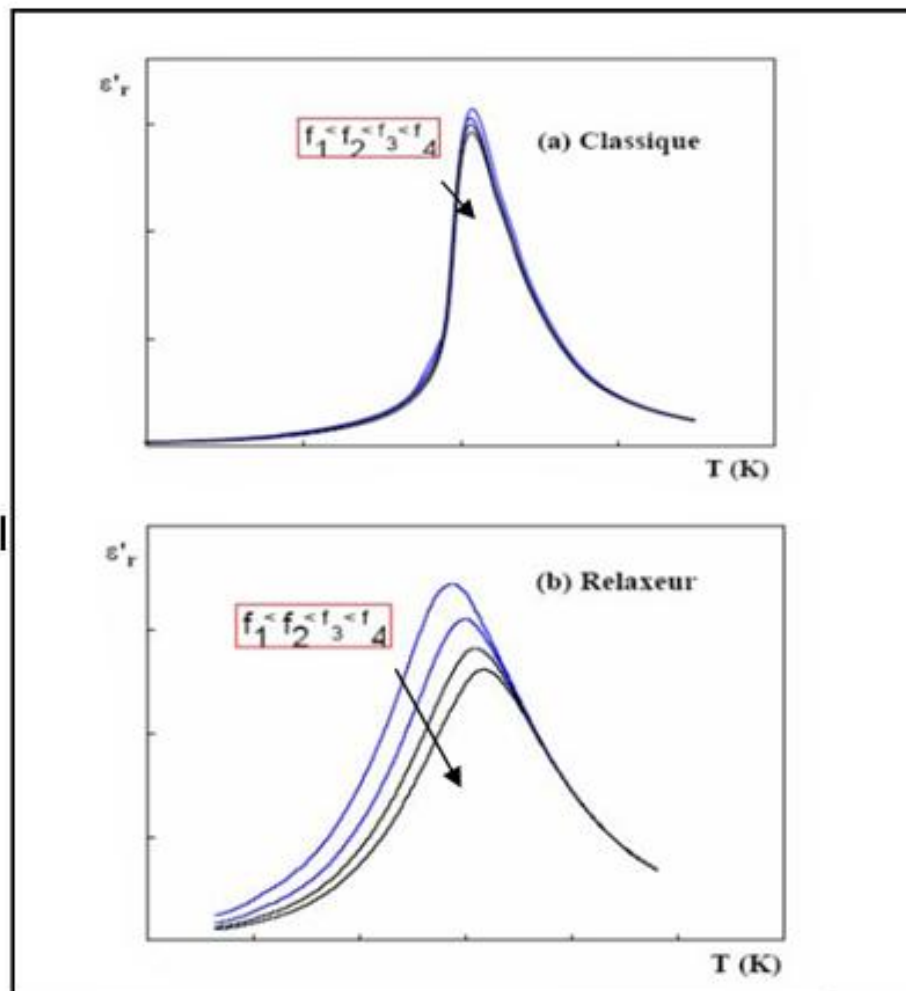


Figure 12 : Principales différences caractéristiques entre ferroélectrique classique (a) et relaxeur (b)

I.8. Propriété des matériaux ferroélectriques

I.8.1. Les propriétés diélectriques

Les matériaux diélectriques sont des substances qui ont une conductivité électrique faible. Cette définition nous permet donc de considérer comme synonyme les deux mots diélectrique et isolant.

I.8.1.1. La diélectricité

L'insertion d'un diélectrique entre deux armatures augmente les capacités des condensateurs car le diélectrique se polarise. En d'autres termes, le diélectrique permet d'accumuler plus de charges sur les armatures que lorsque le vide se trouve entre celles-ci. [21,22]. Selon que la tension appliquée aux bornes de condensateur est alternative ou continue, la réponse de celui-ci va changer et ses caractéristiques intrinsèques peuvent être déterminées [23].

I.8.1.1.1. La permittivité diélectrique

La constante diélectrique ϵ_r représente la potentialité du matériau à opposer des charges fixes à celles d'un champ électrique (figure I- 13). En opposant ces charges, le matériau offre une plus grande permittivité au champ appliqué [24].

La capacité de ce condensateur est exprimée par la relation [25]:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r (S/d) \quad \text{Eq. 1.1}$$

Dans cette expression, S : représente la surface des armatures et d : la distance entre celles-ci. Cette capacité est comparée à celle d'un condensateur où le diélectrique est le vide, de constante ϵ_0 ($8,8534 \cdot 10^{-12}$ F/m) et donc de capacité :

$$C_0 = \epsilon_0 (S/d) \quad \text{Eq. 1.2}$$

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

$$C / C_0 = \epsilon_r \quad \text{Eq. 1.3}$$

et donc La permittivité diélectrique ou Constante diélectrique, est le produit de la permittivité du vide par la permittivité relative selon l'équation

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \quad \text{Eq. I.4}$$

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

On note que la permittivité varie avec la fréquence, l'amplitude du champ électrique d'excitation, la température, etc. [26].

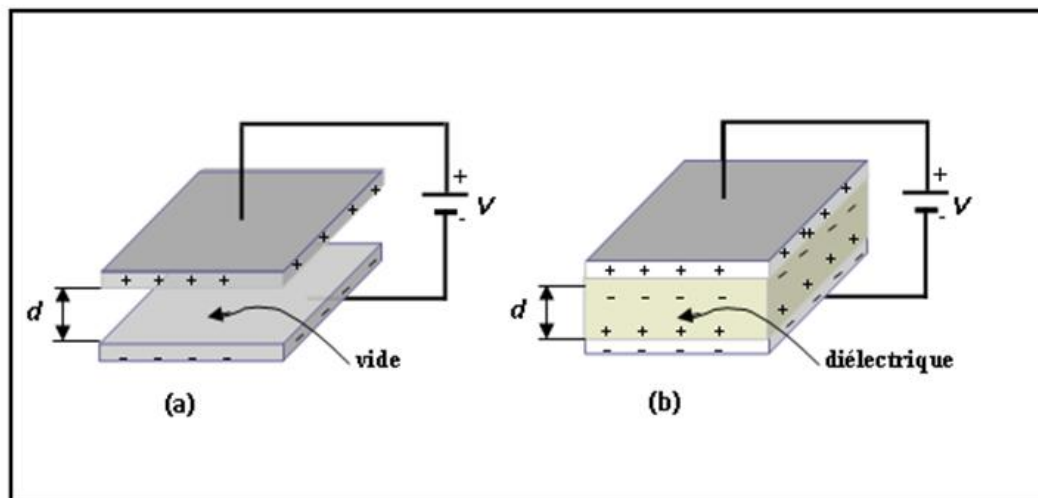


Figure I.13: Représentation schématique d'un condensateur

L'évolution thermique de la constante diélectrique relative réelle présente à T_C une discontinuité qui se traduit pratiquement par un maximum dans le domaine paraélectrique, ϵ_r suit une loi de Curie-Weiss de la forme suivante [27 ,28]:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{T - T_0} \quad \text{Eq. I.5}$$

C : Constante de Curie.

T₀ : Température de Curie- Weiss

En générale pour T > T₀ la valeur ε₀ de est négligeable devant (C /T-T₀) donc on peut écrire

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_0} \quad \text{Eq. 1.6}$$

Dans le cas des matériaux ferroélectriques on peut distinguer deux types de transitions de phase selon le décalage de T_C par rapport à T₀ qui provoque une asymétrie dans la réponse diélectrique :

Transitions de phase du premier ordre : les variations thermiques de la permittivité et de la polarisation sont discontinues (Figure I.14 (a)). La température de Curie- Weiss T₀ est inférieure à la température de Curie T_C.

Transitions de phase du deuxième ordre: elles sont caractérisées par des variations thermiques continues de la permittivité et de la polarisation. La température de Curie-Weiss T₀ est égale à la température de Curie T_C (Figure I.14 (b)) [29,28].

La théorie de Landau donne une approche du phénomène des transitions de phase, car lors du passage de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique se produit une rupture de symétrie ce qui entraîne une perte d'éléments de symétrie [30,28].

On définit alors un paramètre d'ordre nul dans la phase haute température et non nul dans la phase basse température : ici, le paramètre d'ordre correspond à la polarisation (ε = P) [31]. L'évolution de ce paramètre d'ordre (ε = P) [32] au moment de la transition ferro/para permet de classer les cristaux ferroélectriques en deux catégories (transitions de phase du premier ordre ou deuxième ordre)

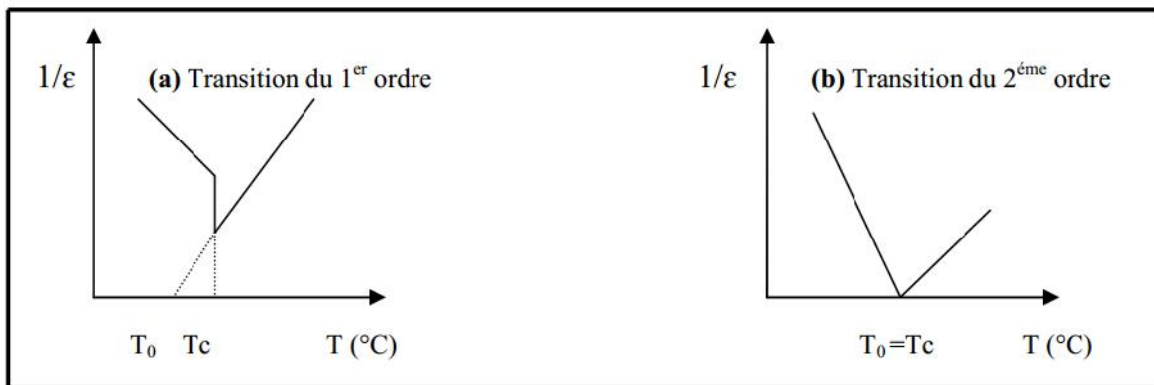


Figure.I.14: Evolution de l'inverse de la permittivité diélectrique en fonction de la température

La loi de Curie-Weiss modifiée est une expression empirique proposée par K. Uchino et Nomura pour caractériser également la dispersion diélectrique et la diffusivité de la transition de phase dans les matériaux ferroélectriques complexes [33,34]. Elle s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\nu}{C} \quad 1 < \nu < 2 \quad \text{Eq. 1.7}$$

ϵ_m : Permittivité au maximum de la courbe

T_m : Température au maximum de la courbe

C : Constante

Où ν est une constante comprise entre 1 et 2. $\nu = 1$ représente un comportement de type ferroélectrique classique et $\nu = 2$ décrit un comportement relaxeur.

I.8.1.1.2 Pertes diélectriques

On définit le facteur de pertes diélectriques comme étant le rapport entre l'énergie dissipée et celle apportée par la tension appliquée. Ces pertes traduisent le retard ou le déphasage δ entre la variation du champ électrique et celle de la polarisation induite :

$$\tan\delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad \text{Eq. 1.8}$$

Il est important de noter que les mesures de $\tan \delta$ pour un diélectrique non-idéal contiennent des contributions possibles de la conductivité égales à $(\omega \epsilon'' - \sigma)$.

I.8.1.1.3. La rigidité diélectrique

Tout matériau diélectrique soumis à un champ électrique perd, d'une manière définitive ses propriétés d'isolation, si le champ dépasse une valeur critique, à laquelle correspond une tension de claquage. Le paramètre correspondant est donc le gradient de tension de claquage, appelé rigidité diélectrique et exprimé comme une tension par unité de longueur [6].

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

I.8.1.1.4. La résistivité (ρ) et la conductibilité (σ ou σ_{ac}) électrique

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

La conductibilité ou la conductivité électrique n'est que l'inverse de la résistivité [35].

I.9. 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 $T = T_c$, ils s'orientent selon les axes préférentiels de la structure basse température.

Dans le second cas, les dipôles sont d'orientation fixe. A $T = T_c$, 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. 15).

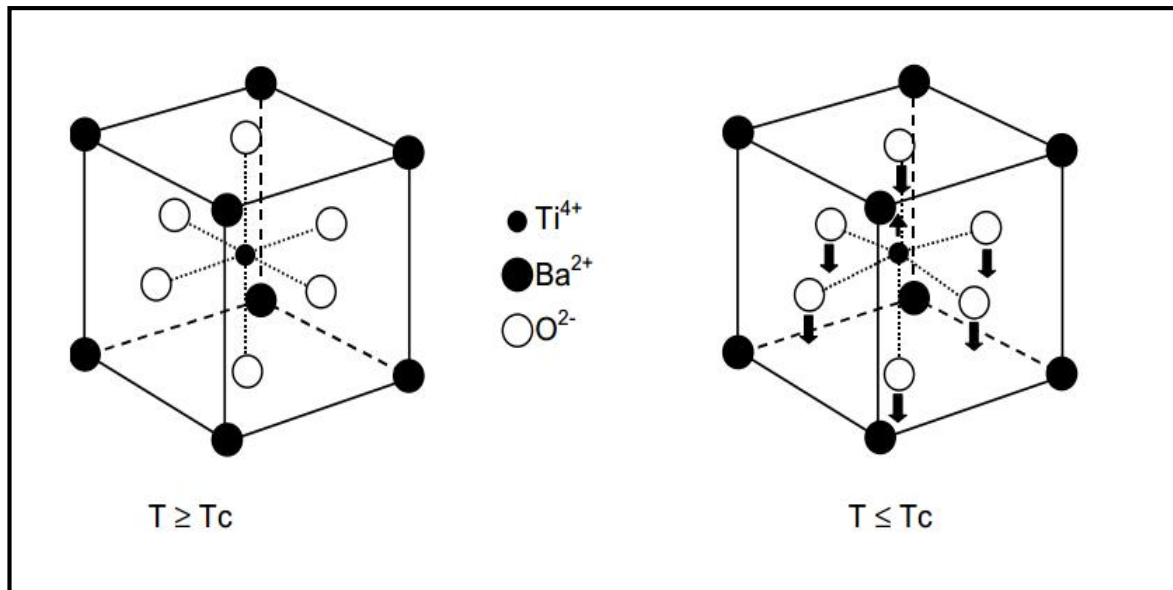


Figure. I. 15: Transition de phase de type displacif dans BaTiO_3 de structure pérovskite

I.10. Vieillissement

Les propriétés des matériaux ferroélectriques soumis à des sollicitations mécaniques, électriques ou thermiques répétées peuvent être modifiées et décroître sensiblement avec le temps. Ce phénomène appelé vieillissement est relié à la variation progressive de la configuration des murs de domaines avec le temps. Ces derniers s'arrangent dans une configuration plus stable qui minimise l'énergie de la céramique piézoélectrique. Dans certains matériaux cela fait apparaître un champ interne E_i de direction opposée à l'axe de polarisation qui diminue sensiblement la polarisation rémanente.

On exprime généralement la variation des propriétés piézoélectriques au cours du temps de la manière suivante :

$$\mathbf{X}(t) = \mathbf{X}(t_0) + \mathbf{A} \ln(t/t_0) \quad \text{Eq.1.9}$$

Où t_0 est le point de départ de la mesure, \mathbf{A} correspond à la vitesse de vieillissement et \mathbf{X} représente la grandeur piézoélectrique considérée.

I.11. Les céramiques de structure pérovskites.

I.11.1.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 [36] et il fut

reconnu comme étant ferroélectrique en 1945. Les zircono titanates de plomb (PZT) apparus en 1954 [37] constituent maintenant la première grande source de ferroélectriques de structure pérovskite.

I.11.2. Description de la structure pérovskite

La structure de type pérovskite ABO_3 cristallise dans sa forme la plus simple dans une maille cubique si A est pris comme origine de la maille. Dans cette structure, A est un cation bivalent de grand rayon et de coordinence douze. Huit cations A forment la maille cubique. Les ions oxygène sont au centre de chaque face et forment un octaèdre au centre duquel se trouve le cation B qui doit, de part le fait, avoir un rayon très faible. Il est tétravalent et de coordinence six.

La Figure I.16 est une représentation de la maille pérovskite cubique avec le plomb à l'origine. Dans ce système, l'ion B se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygènes BO_6 . Les octaèdres sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6 (Figure I.17) [26].

Le site octaédrique pouvant être occupé par des ions de tailles différentes, cela entraîne des distorsions de la maille pérovskite. Ce sont ces distorsions qui donnent un caractère ferroélectrique au matériau, puisque la maille cubique est paraélectrique.

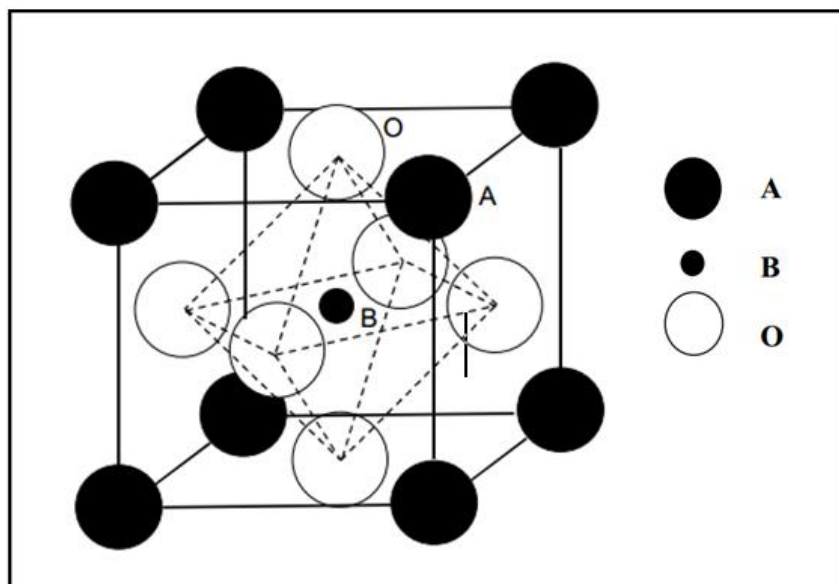


Figure. I. 16: Maille pérovskite cubique du PZT

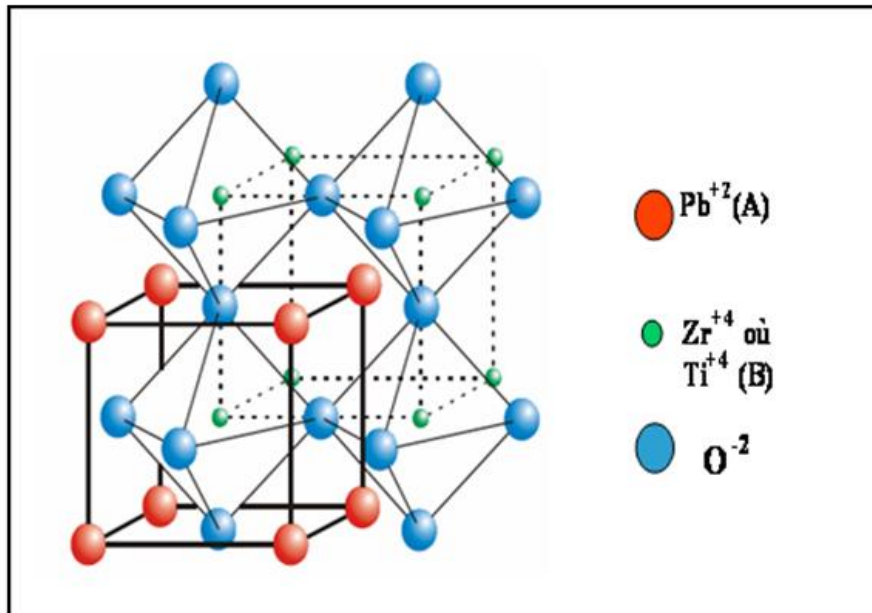


Figure. I. 17: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.

I.11.2.1. Les pérovskites simples

Les pérovskites simples sont, par définition, les pérovskites pour lesquelles le site A et le site B sont occupés par un seul élément chimique. Il est à noter qu'un grand nombre de composés, appartenant à cette famille, présente au refroidissement, une transition de phase ferroélectrique dite classique.

I.11.2.2. Les pérovskites complexes

Contrairement aux pérovskites simples, les pérovskites complexes doivent avoir le site A et / ou B occupés par au moins deux atomes différents. La distribution des cations peut être soit aléatoire, soit partiellement ou totalement ordonnée. Selon leur caractère ordonné ou désordonné, ces composés se comportent comme des ferroélectriques classiques, des ferroélectriques à caractère relaxeur ou des relaxeurs.

I.11.2.3. Taux d'accueil

La structure pérovskite étant caractérisée par un faible taux d'accueil, donc hautes concentrations d'interstitiels sont improbables parce que les emplacements interstitiels possibles dans la cellule unité de pérovskite sont bornés par les ions positifs et négatifs. Le seul site occupé est octaédrique, au centre de la maille, par un atome B^{4+} ou il est entouré par 6 anions d' O^{2-} . Chacun des autres trois octaèdres est formé par 4 anions O^{2-} et 2 cations A^{2+} et est inoccupé.

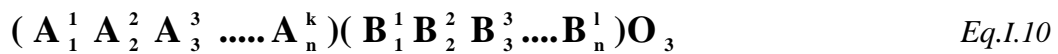
I.11.3. Conditions de stabilité structurale de la pérovskite

D'un point de vue thermodynamique, la stabilité de la structure pérovskite dépend de trois facteurs essentiels :

- Condition d'électroneutralité
- Condition Stœchiométrique
- Condition Géométrique

I.11.3.1. Condition d'électroneutralité

Soit le composé de structure pérovskite suivant [38]:



Les cations A et B doivent satisfaire :

$$\sum_{i=1}^k X_{A_i} n_{A_i} < \sum_{j=1}^l X_{B_j} n_{B_j} \quad N \neq 6 \quad Eq.I.11$$

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 .

I.11.3.2. Condition Stœchiométrique

$$\sum_{i=1}^k X_{A_i} = 1; \quad 0 < X_{A_i} < 1 \quad Eq.I.12$$

$$\sum_{j=1}^l X_{B_j} = 1; \quad 0 < X_{B_j} < 1 \quad Eq.I.13$$

I.11.3.3. Condition Géométrique

Goldschmidt en 1927 [39] a défini ainsi un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance t (facteur de Goldschmidt), qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite comme:

$$t \approx \frac{(\bar{R}_{A_i} < R_0)}{\sqrt{2} (\bar{R}_{B_j} < R_0)} \quad \text{Eq.I.14}$$

Avec:

$$\bar{R}_{A_i} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^k X_{A_i} R_{A_i} : \text{Moyenne des rayons des atomes } A_i . \quad \text{Eq.I.15}$$

$$\bar{R}_{B_j} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^l X_{B_j} R_{B_j} : \text{Moyenne des rayons des atomes } B_j . \quad \text{Eq.I.16}$$

D'après ce critère, la structure cubique est observée pour t très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par t compris entre 0.75 et 1.0 [40].

Ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport à sa valeur idéale. En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, montrées dans le tableau suivant :

Tableau I.2 : Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [41,42].

$t > 1.06$ hexagonal	0.75 < t < 1.06 pérovskite			$t < 0.75$ ilménite
	$0.99 < t < 1.06$ cubique	$0.96 < t < 0.99$ Distorsion rhomboédrique	$0.75 < t < 0.95$ Distorsion Orthorhombique	

I-12. La classification des céramiques piézoélectriques

I.12.1. Titanate de Baryum $BaTiO_3$

Le Titanate de Baryum est le plus étudié des composés ferroélectriques. $BaTiO_3$ est un composé chimiquement et mécaniquement très stable qui possède des propriétés ferroélectriques dans un domaine de températures incluant la température ambiante [18].

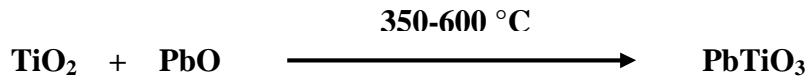
$BaTiO_3$ fait partie de la famille des pérovskites ABO_3 , il possède des propriétés piézoélectriques. Il est largement utilisé dans les condensateurs à cause de son constant diélectrique élevé (supérieur à 1000). Sa température de Curie est de 393°C [43], il est préparé par chauffage à haute température.



Sa classe de symétrie à température ambiante est de 4mm [43].

I.12.2. Titanate de Plomb PbTiO₃

Le titanate de Plomb est obtenu selon la réaction :

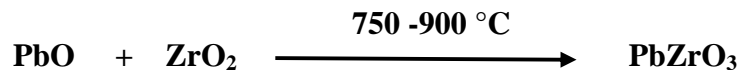


La réaction est accompagnée d'un faible dégagement de la chaleur. PbTiO₃ possède une température de Curie située à 490°C [44], il est ferroélectrique comme le BaTiO₃. Au-dessus de la température de Curie il est paraélectrique et de symétrie cubique avec le paramètre de maille : $a = 3.96 \text{ \AA}$ à $T = 535^\circ\text{C}$, alors qu'il est ferroélectrique à une température inférieure à la température de Curie et possède une symétrie quadratique et les paramètres de Maille sont :

$$a = 3.894 \text{ \AA}, c = 4.14 \text{ \AA} \text{ et } c/a = 1.132$$

I.12.3. Zirconate de Plomb PbZrO₃

Le Zirconate de Plomb est obtenu selon la réaction :



Le Zirconate de Plomb subit une transformation allotropique à 230°C qui sépare le domaine de stabilité de la variété antiferroélectrique et la variété ferroélectrique, donc cette température est définie comme la température de Curie. La variété antiferroélectrique est orthorhombique alors que la variété paraélectrique est cubique [45].

Les paramètres de maille de la variété orthorhombique sont :

$$a = 5.87 \text{ \AA}, b = 11.74 \text{ \AA}, c = 8.10 \text{ \AA}$$

I.12.4. Zirconate Titanate de Plomb PZT

Les Zircono-Titanates de Plomb (**PZT**) sont préparés à partir d'un mélange binaire de PbTiO₃ (ferroélectrique) et de PbZrO₃ (antiferroélectrique). Il faut savoir que ce mélange est miscible en toutes proportions. Les caractéristiques piézoélectriques et diélectriques des solutions solides $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ sont nettement supérieures à celles des composés initiaux.

Les propriétés de ces PZT sont optimales au voisinage de la composition $Zr/Ti = 0.48-0.52$ qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques [46].

I.12.5. Réaction chimique de formation PZT

Matsuo et Sazaki (1965) [47,48] ont proposé le diagramme de la figure. II.18 qui décrit la séquence des réactions chimiques qui ont lieu en fonction de la température de frittage. Tout commence par la formation de la solution solide $PbTiO_3$ de structure quadratique avec laquelle réagissent ensuite PbO et ZrO_2 pour former $Pb(ZrTi)O_3$. Malgré le fait que la réactivité chimique se déroule sous une atmosphère de PbO vapeur, la teneur en monoxyde de Plomb dans la solution solide $Pb(ZrTi)O_3$ est estimée varier entre 48% et 51% moléculaire [49]. A cause de la forte volatilité de PbO aux températures supérieures à $1000^\circ C$, lors de la consolidation du matériau, le produit final se trouve déficitaire en Pb , ce qui conduit à des fluctuations de la composition et à la présence, presque toujours de ZrO_2 libre.

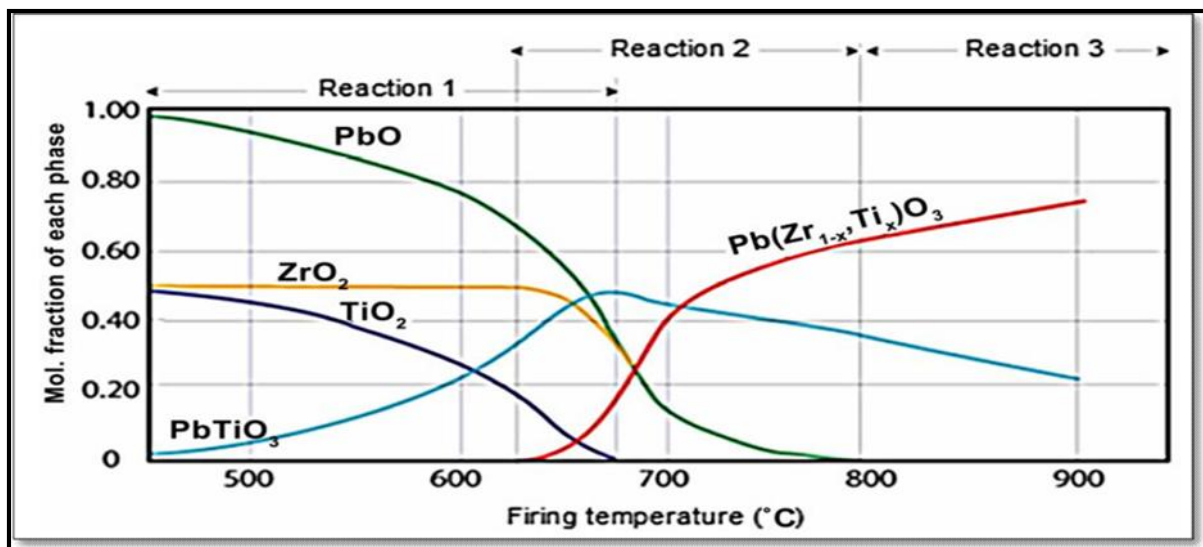
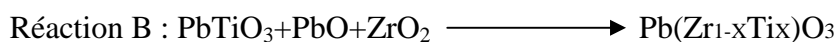
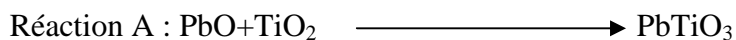


Figure II.18 : Diagramme de phase dans le système $PbO : TiO_2 - PbO : ZrO_2$ en fonction de la température [42]



I.12.6. Diagramme de phase du système binaire PbTiO₃- PbZrO₃

La structure pérovskite à haute température est de symétrie cubique quelle que soit la composition. En dessous de la transition de Curie, les compositions riches en titane adoptent une symétrie quadratique (groupe spatial P4mm) alors que le changement de symétrie des compositions riches en zirconium est plus complexe. Néanmoins, une symétrie rhomboédrique fréquente est observée pour la majeure partie de ces compositions.

Les distorsions de la structure pérovskite sont montrées dans la figure I.19 ci dessous [50].

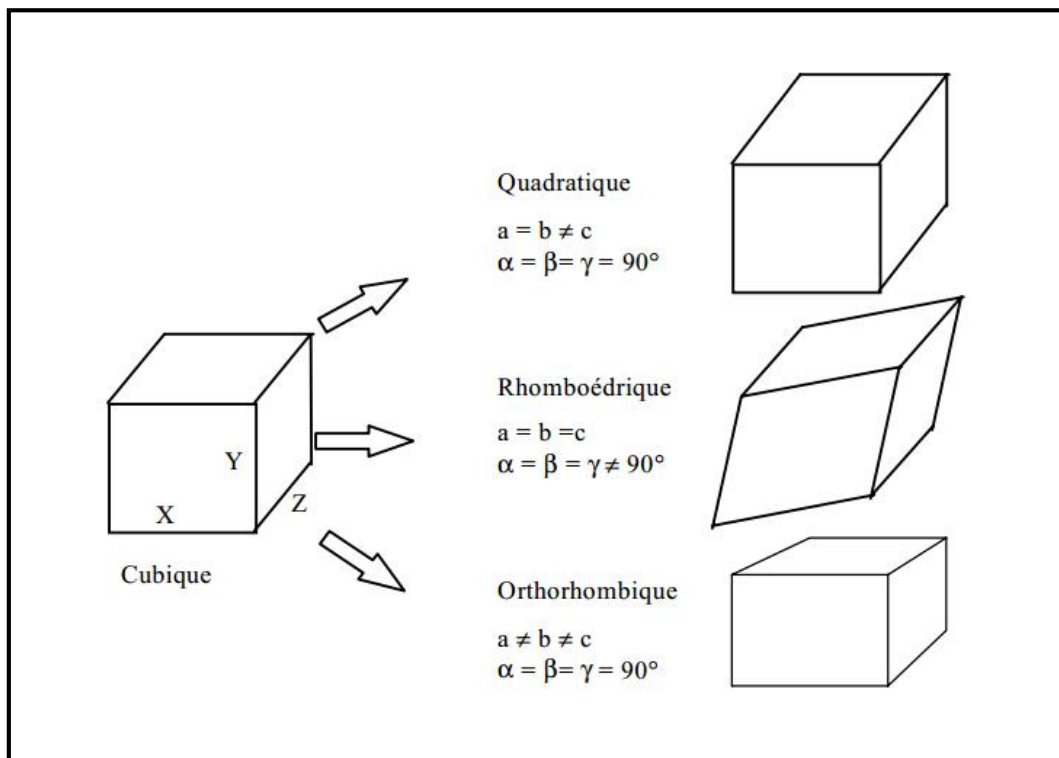


Figure I.19. Distorsions de la structure pérovskite.

La figure I.20 montre le diagramme de phase du système binaire PbTiO₃- PbZrO₃ (les deux étant miscibles en toute proportion) proposé par Jaffe en fonction du pourcentage en mole de PbTiO₃ et de la température.

Au-dessus de la température de Curie, c'est dans la phase cubique que le PZT cristallise. En dessous de cette température T_c , différentes structures deviennent possibles en fonction du rapport de Zr et de Ti. Nous pouvons classer ces structures en fonction du pourcentage de titanate de plomb.

- Pour $x > 0,55$, nous sommes dans le domaine riche en zirconium et la phase de cristallisation présente une structure rhomboédrique. Le PZT possède un moment dipolaire permanent.

- Pour $x < 0,45$, nous sommes dans le domaine riche en titane et cette fois la phase de Cristallisation présente une structure quadratique
- Pour une valeur de x entre 0,45 et 0,55, nous avons un mélange des deux structures et c'est pour cette raison que cette phase se nomme morphotropique. C'est dans cet intervalle que les propriétés piézoélectriques du PZT sont les meilleures.
- Nous pouvons noter qu'une petite zone correspondant à une céramique pauvre en titane est anti-ferroélectrique (noté A_0 sur la Figure I-20) la partie prévue est la zone morphotropique

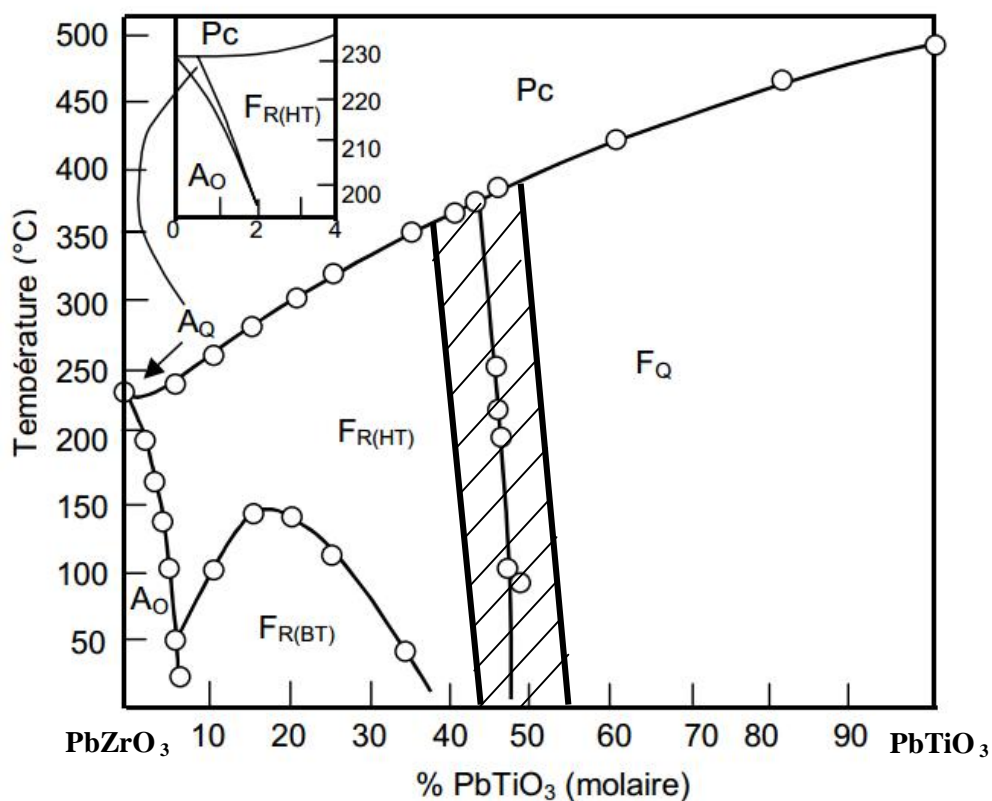


Figure I.20: Diagramme de phase du mélange $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ Nature des phases:
 P_C : Paraélectrique cubique, **F_Q :** Ferroélectrique quadratique, **$F_{R(HT)}$:** Ferroélectrique rhomboédrique (haute température), **$F_{R(BT)}$:** Ferroélectrique rhomboédrique (basse température), **A_0 :**Antiferroélectrique orthorhombique, **A_Q :**Antiferroélectrique quadratique.

I.12.7. Domaines ferroélectriques et directions de polarisation dans les PZT

Dans les PZT, les distortions de la maille cubique en dessous de la température de curie donnent principalement naissance à deux phase ferroélectriques figure I. 19 dont le domaine d'existence dépend du rapport Zr/Ti

En fait, ces distorsions provoquent le déplacement des positions d'équilibre des ions de réseau, ce qui conduit à une séparation des centres des charges positives et négatives et donc la formation d'un dipôle permanent. Suivant les différentes phases de la maille, la direction de la polarisation n'est pas la même comme l'indique la figure I. 21 [50].

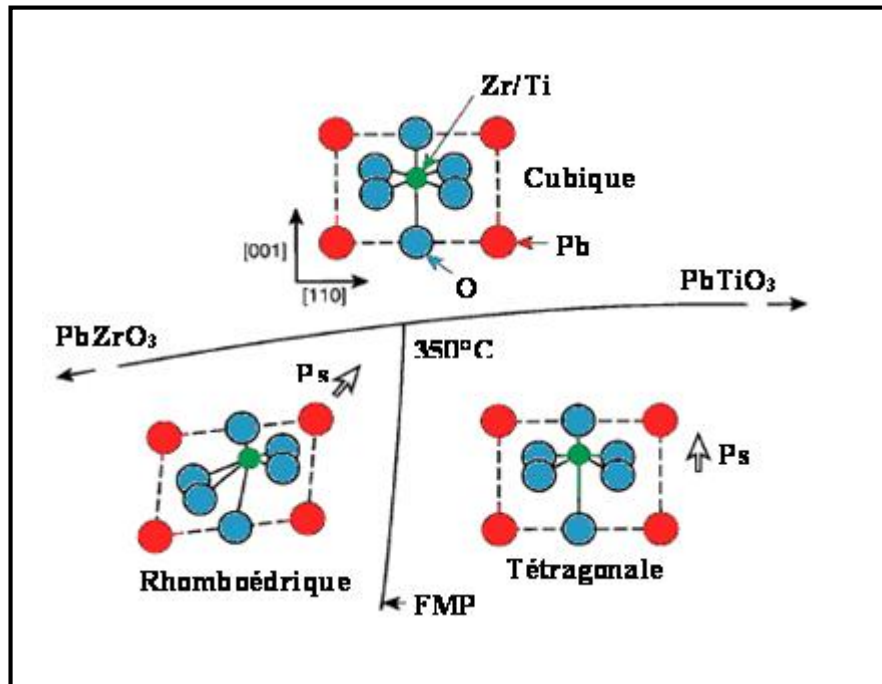


Figure I. 21 : Structure et direction de la polarisation en fonction de la température et du rapport Zr/Ti

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

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

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

Les compositions incluses dans la FMP présentent une polarisation rémanente importante, car il existe 14 directions possibles de P_S en raison du mélange de phase rhomboédrique/tétragonale (figure I.22). En effet, les coefficients piézo-électriques, les coefficients de couplage, la permittivité diélectrique et la polarisation rémanente des céramique PZT passent par un maximum dans la région de FMP mais pas nécessairement pour le même rapport Zr^{+4}/Ti^{+4} [51,52].

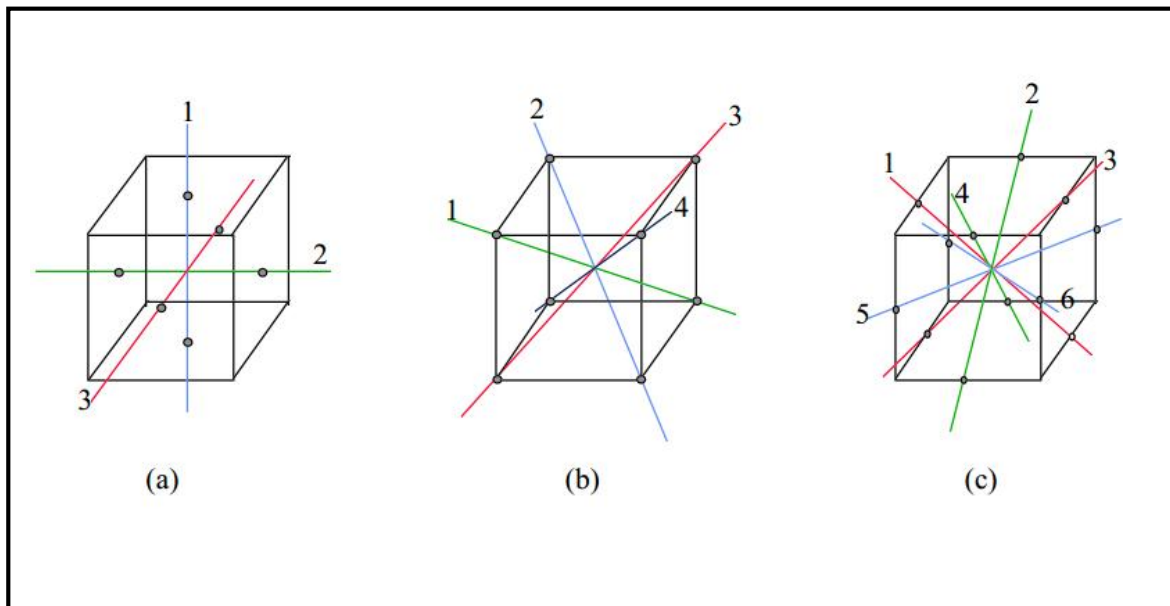


Figure I.22. Dispositions des axes de polarisation spontanée dans les différents systèmes cristallins (a) Quadratique, (b) Rhomboédrique, (c) Orthorhombique.

I.13. Effet du dopage sur les propriétés piézoélectriques

Les céramiques PZT sont rarement utilisées pour des applications techniques ou très spécifiques dans leur formulation simple, elles sont généralement modifiées par l'ajout d'un ou plusieurs cations étrangers qui vont se substituer au Pb^{+2} en sites-A de la structure pérovskite (ABO_3) ou au couple (Zr^{+4}/Ti^{+4}) en sites-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.

Les dopants sont généralement classés en trois catégories selon leurs valences et celle de l'ion substitué :

- ❖ dopants de valence égale à celle de l'ion substitué (dopants isovalents)
- ❖ dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué (dopants accepteurs), les PZT ainsi dopés sont dites "**dures**".

- ❖ dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué (dopants donneurs), les PZT ainsi dopées sont dites "**doux**".

I.13.1. Dopants de valence égale à celle de l'ion substitué (dopants 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 sites- A et Ce^{+4} en sites- 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.

I.13.2. Dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué (dopants accepteurs)

Les matériaux PZT dopés avec des dopants accepteurs sont dits **durs** car ils se dépolarisent difficilement sous l'action d'une contrainte, donc On peut citer K^+ et Na^+ en site A et Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Cr^{3+} et Sc^{3+} en site B de la structure pérovskite.

L'électroneutralité des PZT est assurée par l'apparition de lacunes d'oxygène qui rendent le matériau non stœchiométrique.

Les dopants accepteurs entraînent un vieillissement des propriétés du PZT et donc la présence d'un champ interne.

Ils provoquent également une augmentation :

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

Et une diminution :

- de la permittivité,
- des pertes diélectriques,
- des coefficients de couplage,
- de la taille des grains de la céramique.

I.13.3. Dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué (dopants donneurs)

Les matériaux PZT dopés avec des dopants donneurs sont dits **doux** car facilement dépolarisables et ne sont pas ou peu affectés par le vieillissement. Donc on peut citer La^{3+} , Nd^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} et d'autres terres rares en site A, ainsi que Nb^{+5} , Sb^{5+} et W^{6+} en site B.

Cependant, l'excès de charge positive apporté par les dopants donneurs est compensé par

des lacunes cationiques comme des lacunes de plomb, ou un changement de valence de Ti^{4+} en Ti^{3+} .

Les dopants donneurs entraînent généralement une augmentation :

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

Et on observe également une diminution :

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

Références bibliographiques

- [1] **W.D.Kingrey, H.K.Bowen and D.R Uhlmn**, Introduction To Ceramics, 2nd Ed, John Wiley and Sons .New York. p, 540-560, (1975).
- [2] **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), pp. 677-88, (1998).
- [3] **M.F.Ashby, D.R.H.Jones**, matériaux 2. Microstructure et mise en œuvre, Paris P 155, (1991).
- [4] **Ferès. Benabdallah**, Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$ $x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ / Corrélations structures et propriétés, Thèse de doctorat .France, (2013).
- [5] **C.M.R. Million**, Contributions à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystèmes piézoélectriques, thèse doctorat, université de Lyon, (2003).
- [6] **J. M. Haussonne**. Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique. Presses Polytechniques et universitaires, romandes. P 35-37, (2002)
- [7] **L. Eyraud**. Diélectriques solides anisotropes et ferroélectricité. Paris, P 183. (1967)
- [8] **A.BouZid**, Contribution à la compréhension des phénomènes de dissipation d'énergie dans les céramiques piézo-électriques de type PZT : Effets du dopage au potassium et au niobium, thèse doctorat en génie des matériaux, Lyon. France, (2002).
- [9] **A. Benayad**, matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique : élaboration, caractérisation et application, thèse doctorat, université de Lyon, France, (2005).
- [10] **D.Kobor**, synthèse dopage et caractérisation de monocristaux ferroélectriques type PZT-PT par la méthode du flux, thèse doctorat, université de Lyon, France, (2005).
- [11] **D. Berincourt, J. Acoust. Soc, Am**, 91 (5), P 3034-3040, (1992).
- [12] **B. Guiffard**, Elaboration et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type PZT fluorés, Thèse doct, INSA de Lyon, France, (1999).

-
- [13] **G. Sebald**, Nouveaux monocristaux à fort conversion piézoélectrique, croissance modélisation et caractérisation, Thèse doct. INSA de Lyon, France, (2004).
- [14] **T.Ogawa**, Domain structure of ferroelectric ceramics, *ceramic international*, (2000).
- [15] **G. Arlt**, The influence of microstructure on the properties of ferroelectric ceramics, *Ferroelectrics*, 104, pp 217-27, (1990).
- [16] **A.E. Glazounov, H. kunge, J.T. Reszat, and M.J. Hoffmann**, Contribution from ferroelectric domain switching detected using X-ray diffraction to R- Curves in lead zirconate ceramics. *J. Am. Ceram.Soc*, 84. (12) ,pp. 2921-29, (2000).
- [17] **J. C. Niepce, J. M. Haussonne**, BaTiO₃ matériau de base pour les condensateurs céramiques, Paris, (1994).
- [18] **B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe**, Piezoelectric ceramics, Academic press, P.136, London, (1971).
- [19] **A.Kozyrev, A. Ivanov, V.Keis, et al**, ferroelectric films :nonlinear properties and application in microwave devices – *IEEE- sission WEIF 54*, pp. 985 988, (1998).
- [20] **M.A. Hentati**, effets des inhomogeneites locales et des contraintes exterieures sur les proprietes dielectriques et structurales des monocristaux pzn-x%pt. Thèse de doctorat .France, (2013).
- [21] **F.J.M.Haussonne**, technique de l'ingénieur, traiter électronique –E 1820 « céramiques pour composants électroniques », paris (1996).
- [22] **D.William. J.R. Callister**, science et génie des matériaux 5^e édition, (Québec) Canada , pp. 566-567, (2001).
- [23] **A.Walkenhorst, C. Douthy et al**, dielectric properties of SrTiO₃Thin films used in high T_C superconducting field-effect devices, *Appl. Phys. Lett.* 60, pp. 1744-1746, (1992).
- [24] **P.Gerthse, K.H. Hardtl, N.A. Schmidt**, *j. app. phys*, 51 (2), PP. 1131 – 1134, (1980).
- [25] **C. Huber**, Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordable pour application hyperfréquences, thèse doctorat en Physico- chimie de la matière condensée, Univ. Bordeaux I, France, (2003)
- [26] **Y. Xuy**, Ferroelectric materials and their application, North Holland, PP. 21-23,
-

- (1991)
- [27] **A. Aydi**, Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ ou relaxeur de formule $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M= Ba,Ca), Thèse de Doctorat en physique, Univ. SFAX, Tunisie, (2005)
- [28] **H. Menasra**, Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: $\text{Pb}_{0.95}(\text{La}_{1-z}\text{Biz})_{0.05}[(\text{Zr}_{0.6}\text{, Ti}_{0.4})_{0.95}(\text{Mn}_{1/3}\text{, Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$, Univ. biskra .Algérie, (2015).
- [29] **H. Lidjici**, Etude, élaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques, Thèse de Doctorat en électronique, Univ. Constantine, Algérie, (2011)
- [30] **L.E. Cross, K.H. Härdtl**, *Ferroelectrics. Encyc. Chem. Technol*, (1980).
- [31] **J.R. Duclere**, Croissance épitaxiale par ablation laser et caractérisations de couches minces du matériau ferroélectrique $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, Université de Rennes: Rennes (France), pp. 228, (2002)
- [32] **C. Kittel**, *Physique de l'état solide*, Paris: Dunod, (1998)
- [33] **K. Uchino and S. Nomura**, *Ferroelectr. Lett. Sect.*44, 55 (1982)
- [34] **T. Badapanda, R. Harichandan , T. Bheesma Kumar , S. Parida. S. S. Rajput , P. Mohapatra , S. Anwar, R. Ranjan**, Improvement in dielectric and ferroelectric property of dysprosium doped barium bismuth titanate ceramic, *J Mater Sci: Mater Electron*,(2016)
- [35] **R. Bouaziz**, synthèse, caractérisation et étude des propriétés piézoélectrique dans Le système : $x\text{PbZrO}_3 - y\text{PbTiO}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$, mémoire magister, université Mentouri-Constantine, (2002).
- [36] **Thurnauer, H., Daederick, J.** U.S. Patent 2, 429, 588. (1941).
- [37] **Jaffe,B.,Roth, R.S., Marzullo**, Piezoelectric properties of lead zirconate – lead titanate solid – solution ceramic ware. *J. Appl. Phys* , 25, pp. 809, (1954)
- [38] **Z .Necira**, Etude structurale et physique des céramiques à base d'oxyde de type PZT,mémoire de magistère en Sciences des matériaux, Univ. Biskra Algérie, (2005)
- [39] **V. M. Goldschmidt**, 'Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. VII: Die Gesetze der Krystallochemie'Skrifter utgitt av det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo, Shrifter Norskevidenskap-Akad. I. Matem.-Naturvid. Klasse, 2, 5–116 (1926).
- [40] **L. Bornstein**, Magnétic oxides and related compounds III/4a, Springer Verlag

(1970).

- [41] **J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb et R. Gross**, Structural and doping effects in the halfmetallic double perovskite A_2CrWO_6 (A=Sr, Ba, and Ca) », *Physical Review B*, 68, (2003)
- [42] **A. Sakri**, Etude du système : $(1-x)Pb (Zn_{1/3}, Sb_{2/3})O_3 xPb_{0.98}La_{0.02}(Zr_{0.48}, Ti_{0.52})O_3$ Stabilité de la structure pérovskite et propriétés électromécaniques, Thèse de doctorat . Univ. biskra .Algérie, (2015).
- [43] **N. W. Ashcroft, N. D. Mermin**, *Physique des solides*, paris, (2002).
- [44] **H. Terauch and S. Lida**, *J. phys. Society-Japan*, 53.(5), p.1558, (1984)
- [45] **G. Tammann and H. Kalsing, Z. Anorg. Allgen. Chem.** 10. (2), p. 68, (1985)
- [46] **M. Abba**, Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT: $Pb_{1-y} La_y [Zr_x Ti_z (Mo_{1/3} In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y}$, Thèse de doctorat, Univ. biskra .Algérie, (2013).
- [47] **I. ElHarrad** , « contribution à l'étude structurale et spectroscopique de céramiques perovskites PLZT et PZTN et de leurs transitions de phases », thèse de doctorat , université de Metz et Supélec, France, (1994).
- [48] **Y. Matsuo et H. Sazaki**, «Formation of Lead Zirconate Titanate Solid Solutions», *Journal American Ceramic Society*, 48. (6), (1965).
- [49] **B. V. Hiremath, A. I. Kingon et J. V. Biggers**, “Reaction Sequence in the Formation of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solution: Role of Raw Materials,” *Journal of the American Ceramic Society*, 66. (11), (1983).
- [50] **A. Boutarfaia, C. Boudaren, A. Mousser, S. E. Bouaoud**, *ceramic International*. P-391. (1995).
- [51] **Y. Suzuki, P.E.D. Morgan, T. Ohji**, New Uniformly Porous $CaZrO_3/MgO$ Composites with Three-Dimensional Network Structure from Natural Dolomite, *J. Am. Ceram. Soc.* 83. (8), (2000).
- [52] **D. Audigier**, Caractérisation de nouvelles céramiques de puissance du type PZT fluorées, Thèse Doct. Lyon : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, p 93. 1996

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II .1. Introduction

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

L'intérêt porté sur les propriétés des matériaux ayant les caractéristiques ferroélectriques tels que les solutions solides de types PZT et ses dérivés a entraîné le développement d'une grande variété de méthodes pour les préparer. La technique choisie pour former un matériau ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé (la taille des grains, la porosité, l'état de surface, l'homogénéité, ...etc.) à l'échelle industrielle. Les économies d'énergie favorisent les méthodes ne nécessitant pas de hautes températures.

Il existe deux grandes voies de fabrication des céramiques [1] :

- la voie solide (méthode céramique)
- la voie liquide ou chimique

Nous nous intéressons, ici, à la méthode céramique la plus utilisée au laboratoire et en l'industrie à cause de sa simplicité et son faible coût de revient

La synthèse de la céramique avec cette méthode fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être rassemblées en quatre parties.

- Synthèse ou préparation de poudre
- Calcination ou chamottage
- Mise en forme
- Frittage

L'élaboration de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes cruciales dans le procédé de fabrication de la céramique. En effet, les caractérisations de la céramique dépendront d'une part de la pureté, de l'homogénéité et de la distribution granulométrique de la poudre et d'autre part de la température et du temps de frittage [2].

II.2. La méthode céramique

Dans sa forme la plus simple, la méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides (produit de départ) pour les faire réagir et former ainsi le produit désiré. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire.

La méthode céramique est caractérisée par le fait que les solides ne sont pas portés à leur température de fusion et les réactions s'effectuent à l'état solide. Une telle réaction ne se produit qu'à l'interface entre les grains des solides. Lorsque la couche de surface a réagi, la réaction ne peut se poursuivre que si les réactifs diffusent depuis le fond vers l'interface. L'élévation de la température accélère la réaction car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'à température ordinaire. Malgré cela, la diffusion est souvent l'étape limitant.

En dépit d'une utilisation très répandue, la simple méthode céramique présente plusieurs inconvénients [3-4].

- Elle met en jeu de hautes températures qui nécessitent de grandes quantités d'énergie
- La lenteur des réactions à l'état solide : le temps de réaction se mesure en heures, et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique (vitesse d'échauffement et le temps de maintien)
- L'hétérogénéité de composition du produit final obtenu : souvent, connue sous le nom de fluctuation de composition ou la composition du produit final diffère de la composition voulue (stœchiométrie des réactifs).

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

II.3. Procédure expérimentale

II.3.1. Produits de départ

Notre solution solide PZT-CNS est préparée à partir du mélange des produits de départ (oxydes de base et dopants).

II.3.1.1. Les oxydes de bases

Les oxydes de bases utilisés dans la synthèse de nos échantillons sont : PbO, TiO₂, ZrO₂, dont les taux de pureté sont donnés dans le Tableau II.2.

▪ Oxyde de plomb PbO

Le monoxyde de plomb de formule PbO est une poudre cristalline jaune ou rouge obtenue par chauffage du plomb en présence d'air. Il présente deux polymorphes : le litharge ou α -PbO et le massicot ou β -PbO. Le PbO peut être préparé par le chauffage du plomb en présence d'oxygène à environ 600 °C. À cette température, les autres oxydes de plomb ne se forment plus. Conformément à la nomenclature internationale, α -PbO désigne la variété quadratique du monoxyde de plomb, ou litharge ; β -PbO désigne la variété orthorhombique, ou massicot. Leurs principales caractéristiques cristallographiques sont présentées dans le (Tableau II-1).

Tableau II-1 : Les principales caractéristiques cristallographiques de monoxyde de plomb PbO

Espèce	Formule	Couleur	Système	Paramètres de maille (Å)
litharge	α -PbO	Jaune orangé	Quadratique	a=3,96 c=5,01
massicot	β -PbO	Jaune vert	Orthorhombique	a=5,476 b=5,486 c=4,743

▪ Dioxyde de titane TiO₂

C'est une poudre blanche au froid et jaune au chaud. Il présente un point de fusion à 2000°C et un point d'ébullition à 3000°C. Le rutile TiO₂ est de structure quadratique et de paramètres a= 4.59 et c= 2.96 [5].

▪ Dioxyde de zirconium ZrO₂

C'est une poudre blanche, il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion et une conductivité thermique basse [6].

La structure est de type fluorine. La maille est monoclinique de paramètres a =5,14 , b = 5,20 , et c = 5,21 , $\beta = 80,45^\circ$. Il présente un point de fusion à 2677°C et un point d'ébullition à 3500°C.

II.3.1.2 Les dopants

Les zircono-titanate de plomb PZT sont des matériaux largement utilisés dans diverses applications, mais rarement dans la formulation chimique simple. Ils sont souvent modifiés par l'introduction d'élément de substitution (dopants) dans les sites-A ou les sites-B, de leur

structure pérovskite ABO_3 .

Notre choix est porté sur le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3), l'oxyde de nickel (NiO) et l'oxyde chromique (Cr_2O_3).

- **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 $656^\circ C$. [7,8].

- **Oxyde de nickel NiO**

C'est une poudre vert-noir. Sa température de fusion est d'environ $2852^\circ C$, sa densité est de $6,67 Kg/dm^3$ et sa structure est cubique.

- **Oxyde chromique Cr_2O_3**

C'est des cristaux verts, possédant 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 de sites octaédriques occupés par des atomes de Chrome.

Tableau II. 2. Caractéristiques des produits de départ

Oxydes		Masse molaire g/mole	Degré de pureté %	Fournisseur
La matrice de bases	PbO	223.19	99	Accros
	TiO ₂	79.87	98	Alfa Aesar
	ZrO ₂	123.22	99	Alfa Aesar
Les dopants	NiO	74.69	99	Alfa Aesar
	Sb ₂ O ₃	291.5	99	Alfa Aesar
	Cr ₂ O ₃	152	99	Alfa Aesar

La mesure des propriétés diélectriques des matériaux céramiques de type PZT demande une préparation spéciale qui permet d'obtenir des échantillons denses, homogènes, dépourvus de cassures et présentant des faces bien lisses.

La fabrication des céramiques se fait en plusieurs étapes comme on peut voir sur la figure II. 1

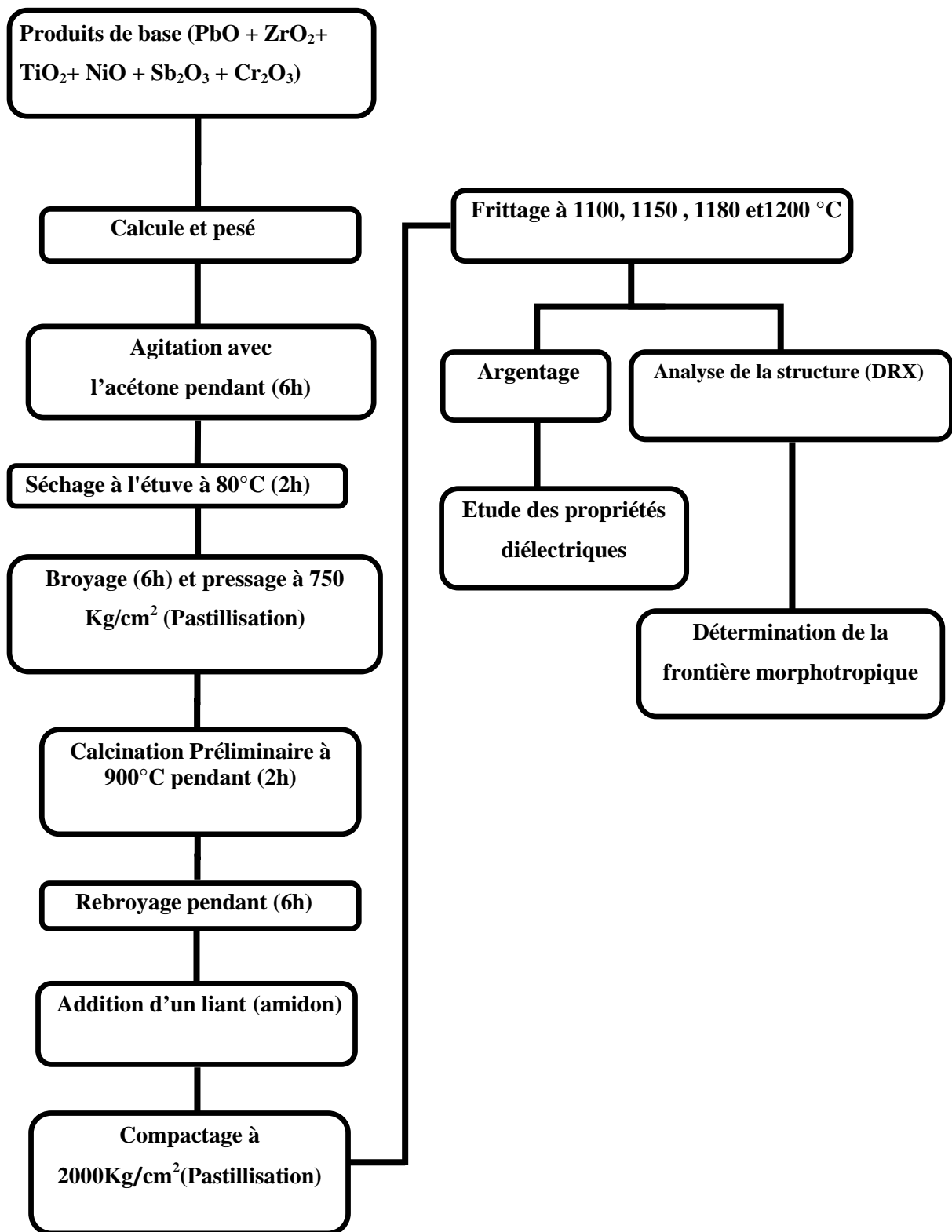


Figure. II. 1: Organigramme montrant les étapes de préparation des échantillons.

II.3.2. Préparation des poudres

II.3.2.1. Pesée et mélange

Les poudres de départ (oxydes de bases et dopants) sont pesées et mélangées en quantités stoechiométriques en respectant l'équation de la réaction. Ce mélange peut se faire en milieu alcoolique (acétonique) dans un bécher, l'étape d'homogénéisation de la poudre du mélange est réalisée par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique et cela pendant 6 heures de temps. Puis, la pâte obtenue, est séchée à 80 °C dans une étuve pendant 2 heures. Enfin, la poudre est broyée dans un mortier en verre pendant six heures pour obtenir une granulométrie la plus fine possible. Il faut noter que notre choix de l'acétone s'est basé sur le fait que ceci possède un point d'évaporation basse, ce qui facilite le séchage et aussi car il ne réagit avec aucun produit du mélange

II.3.2.2. Broyage

On fait le broyage dans un mortier en verre pendant six heures. Ceci permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la formation de phase par diffusion solide /solide plus rapide.

II.3.2.3. Traitement thermique

Le traitement thermique appelé aussi calcination est réalisé vers 900°C pendant deux heures dans un four programmable (*Nabertherm-D 2804-Lilienthal/Bremen*) avec une vitesse de chauffage de 2°C/min. On fait la calcination pour la formation de la phase pérovskite. Dans ce but là, les échantillons, sont placés sur une plaque en céramique soumis à un cycle thermique au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée [9].

Dans le cas général la taille des grains après calcination n'est pas optimale pour réussir les étapes ultérieures. La poudre obtenue est donc broyée en particule de dimension bien déterminée[10,11].

En fait les pastilles sont broyées une deuxième fois pendant 6 h en ajoutant 5% d'amidon qui joue le rôle de liant et assure un bon contact entre les grains. La figure II.2 montre le schéma des cycles de calcination.

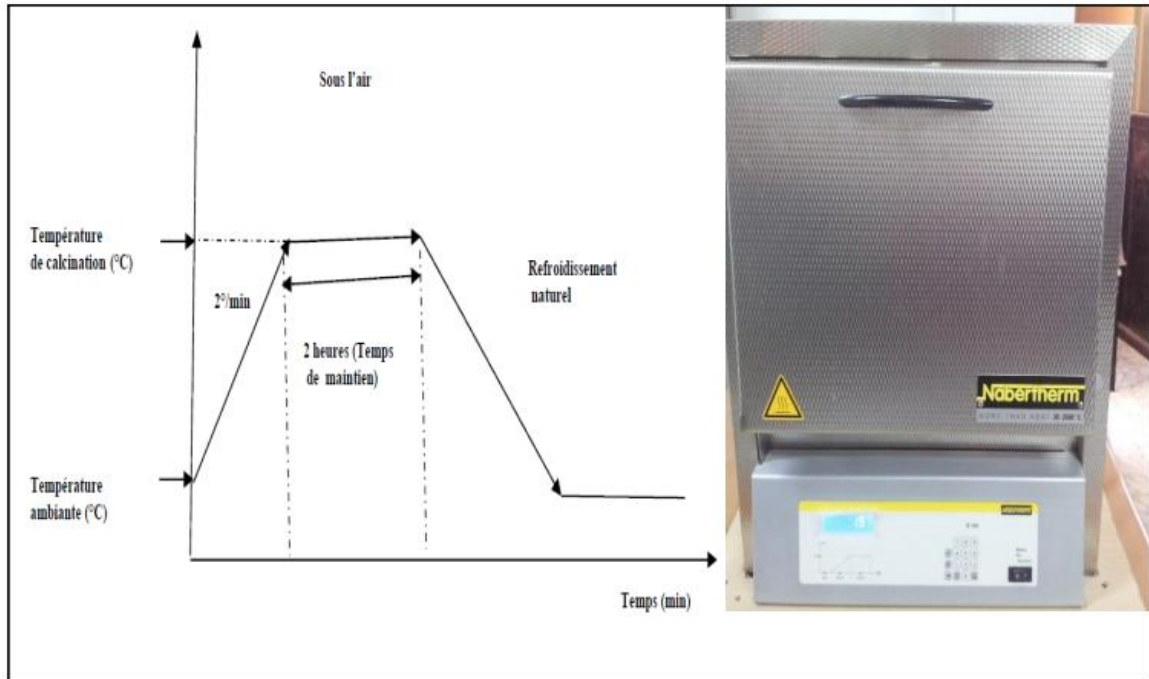


Figure II.2 : Cycle thermique de calcination

II.3.2.4. Mise en forme

La mise en forme des échantillons est faite sous pression uniaxiale de la poudre de 1,1g de poids à 3500Kg/cm^2 en utilisant une presse hydrostatique (figure II.3), les échantillons prennent alors des formes cylindriques de diamètre fixe (13 mm) et d'épaisseur variable selon la force appliquée

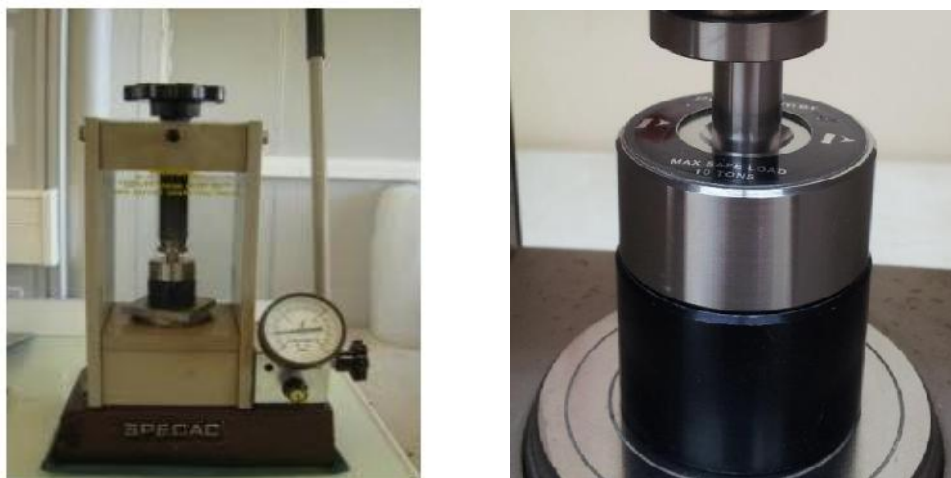


Figure II.3: La presse hydrostatique utilisée pour la préparation des pastilles

II.3.2.5. Frittage

Le frittage, terme générique englobant tous les processus physiques permettant le passage d'un matériau pulvérulent à un matériau ayant une certaine tenue mécanique qui peut dans certains cas, s'établir naturellement sans l'action d'une contrainte extérieure, simplement par augmentation de la température. Le cycle d'élaboration d'une céramique est représenté schématiquement dans la figure II.4.

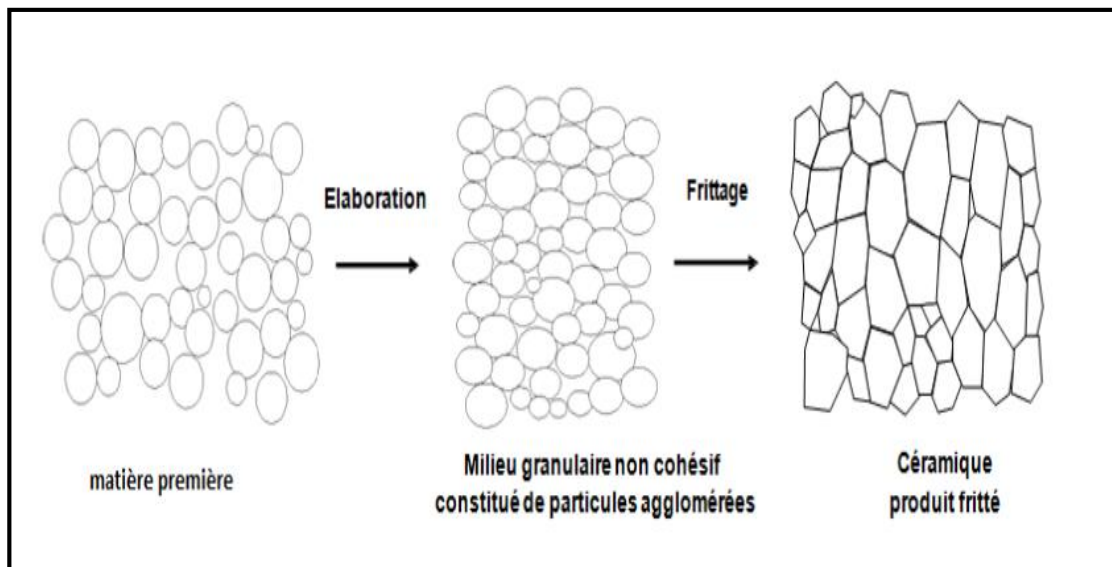


Figure II.4 : Représentation schématique du processus de fabrication de la céramique

Ce traitement thermique a pour but de terminer la formation de la phase cristalline et de permettre la densification de la céramique. Cette opération consiste à chauffer le matériau à haute température mais au-dessous de la température de fusion. Il s'agit de faire croître des liaisons entre les grains, ce qui se traduit par une consolidation et une diminution du volume.

Le frittage est défini comme étant la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants [12,13]. Le frittage des échantillons est une opération délicate. Elle dépend essentiellement du profil thermique (vitesse de montée et palier) et de l'atmosphère de frittage. Ces deux paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau [14,15]. La température de frittage choisie est de

1100°C, 1150°C, 1180°C et 1200 °C avec une vitesse de chauffage 2°C/min, pendant deux heures (Figure II.5).

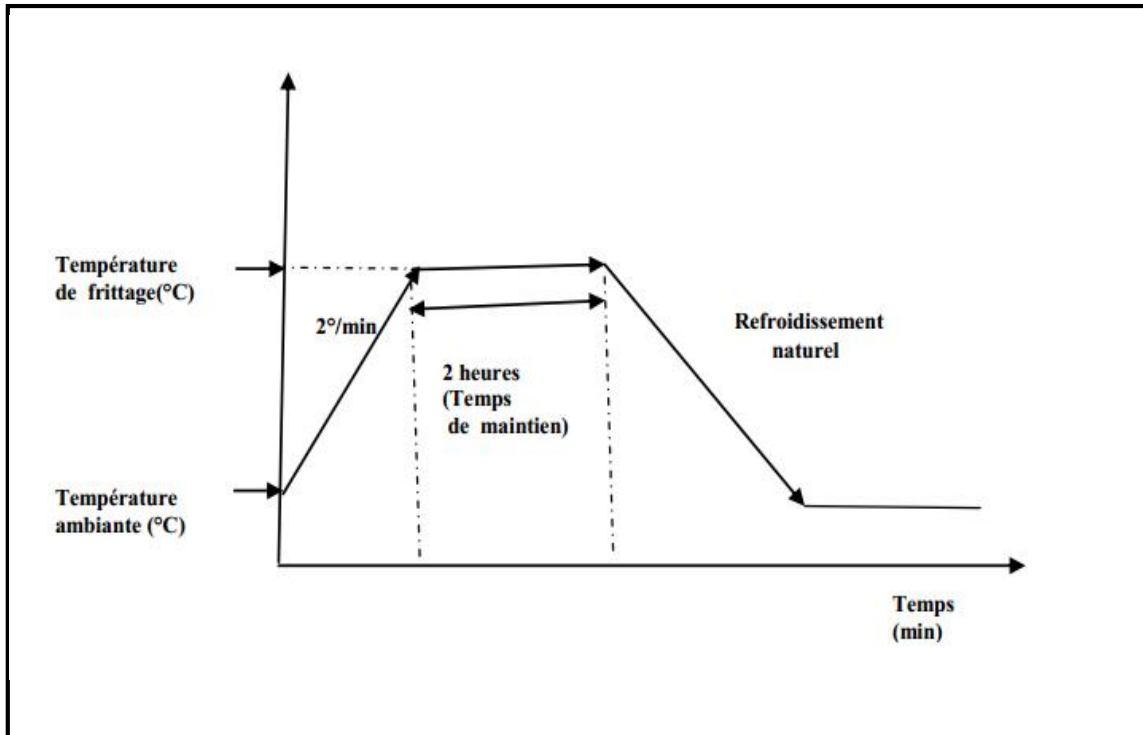


Figure II.5. Schéma des cycles de frittage.

Il est connu que l'ajout de petites quantités d'excès de PbO, PbTiO₃, PbZrO₃, a pour effet l'augmentation de la densité des céramiques, et par conséquent l'amélioration des propriétés diélectrique du produit final [16, 17].

Lors du frittage de la céramique PZT, le problème majeur est la volatilité de l'oxyde de plomb PbO [18- 20]. Il 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 (PbZrO₃, PbTiO₃, PbO ou PZT) dont la masse dépend de la taille du brut. On préfère utiliser une poudre de PbZrO₃ car son activité du PbO est plus grande que celle du PbTiO₃ et du PZT (Figure. II.6) [21].

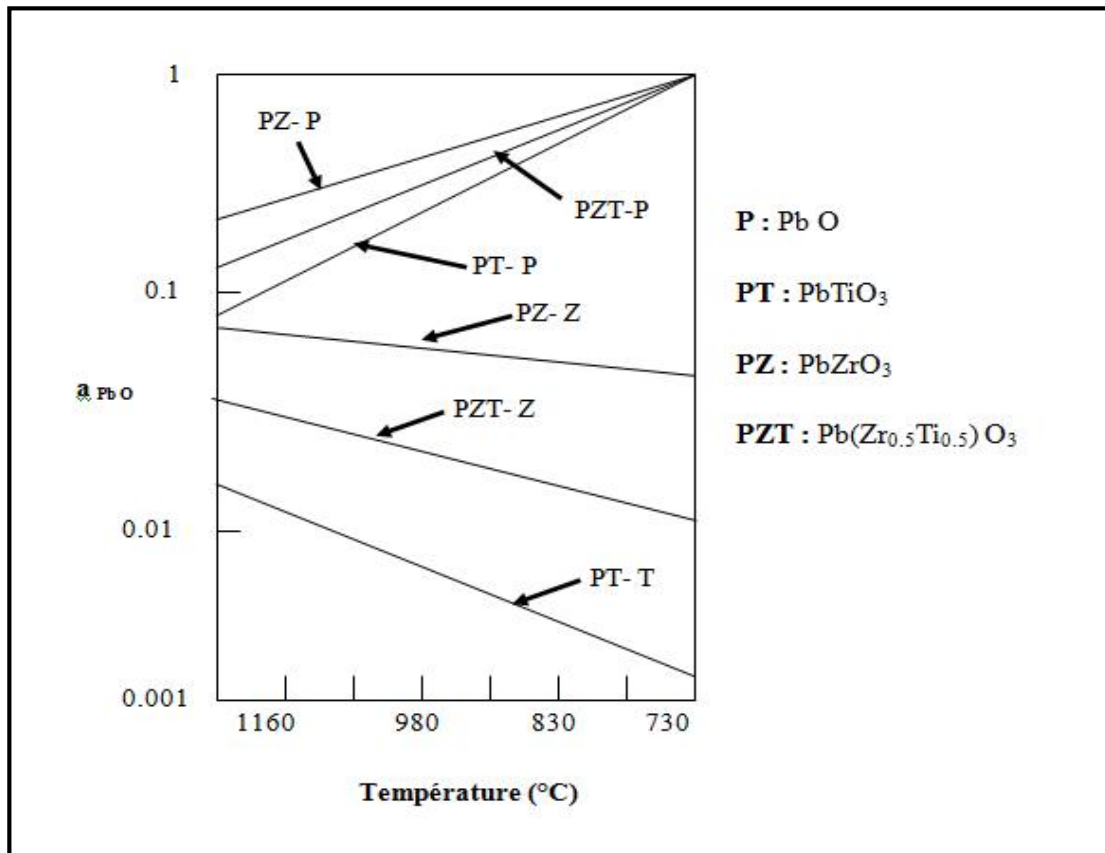


Figure. II. 6 : Evolution de l'activité du PbO en fonction de la température pour différents mélanges

Les échantillons à fritter sont placés dans un creuset fermé par un couvercle en alumine. Une petite tranche de PbZrO₃ est placée dans le creuset qui contient de la poudre de MgO. On isole la tranche de PbZrO₃ de la pastille à fritter pour éviter la diffusion des ions titane du PZT vers PbZrO₃. La poudre de MgO qui entoure l'échantillon sert également de tampon thermique pendant le refroidissement naturel du four.

Après le frittage, nous avons pris uniquement les échantillons dont les pertes ou les gains en poids ne dépassent pas les 2% [22]. La figure donne le dispositif de frittage constitué d'un creuset étanche en alumine permettant le maintien d'une atmosphère riche en PbO.

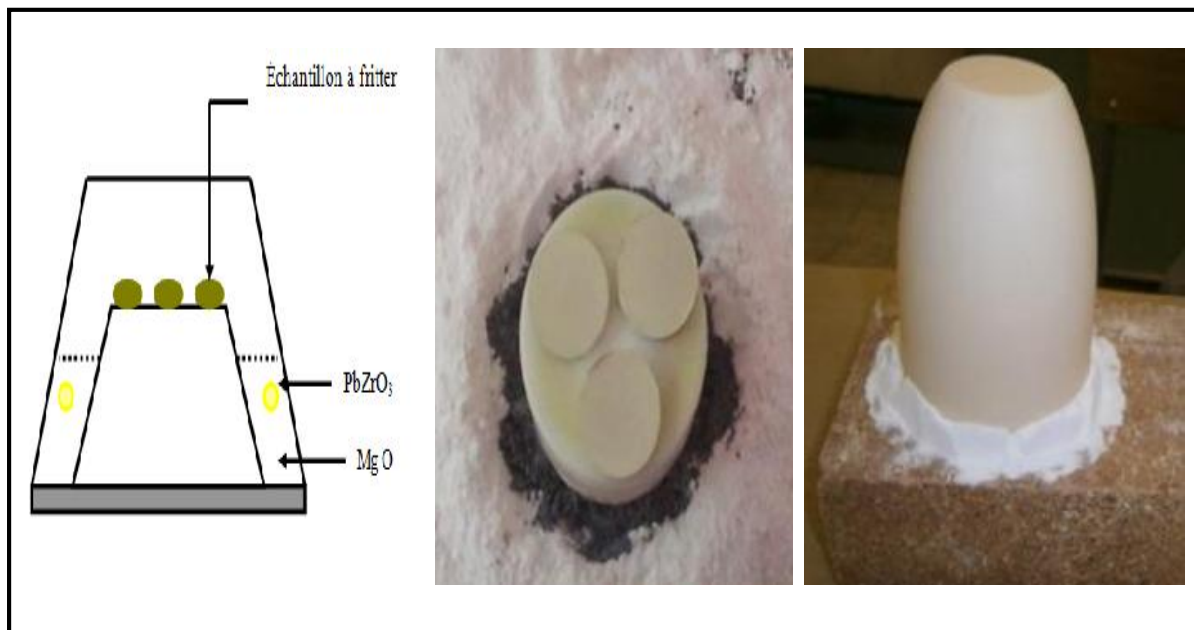


Figure. II. 7: Dispositif de frittage

II.4. Caractérisations physico-chimiques

II.4.1. Etude de la structure par diffraction des RX

La diffraction des rayons X est considérée comme une technique clé pour résoudre les structures cristallines grâce à sa grande sensibilité aux changements affectant la maille élémentaire de cristaux ou de matériaux polycristallins.

La préparation des échantillons semble être un des paramètres essentiel à l'obtention des résultats reproductibles et de bonnes qualités, car les trois informations principales obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par l'échantillon [23, 24]:

- La position des raies.
- L'intensité des raies.
- La forme des raies.

La figure II.8, offre une représentation schématisée d'un diffractomètre à poudre avec un montage en réflexion dit de Bragg-Brentano, appareil servant à mesurer les angles auxquels la diffraction se produit dans le cas des échantillons pulvérisés. Un échantillon en forme de plaque unie repose sur un point d'appui de façon à pouvoir tourner sur son axe qui est perpendiculaire au plan de la page.

Un faisceau de rayons X monochromatiques est projeté à partir de la source RX, puis l'intensité des faisceaux diffractés est mesurée à l'aide d'un détecteur. L'échantillon, la source de rayons X et le détecteur sont tous coplanaires.

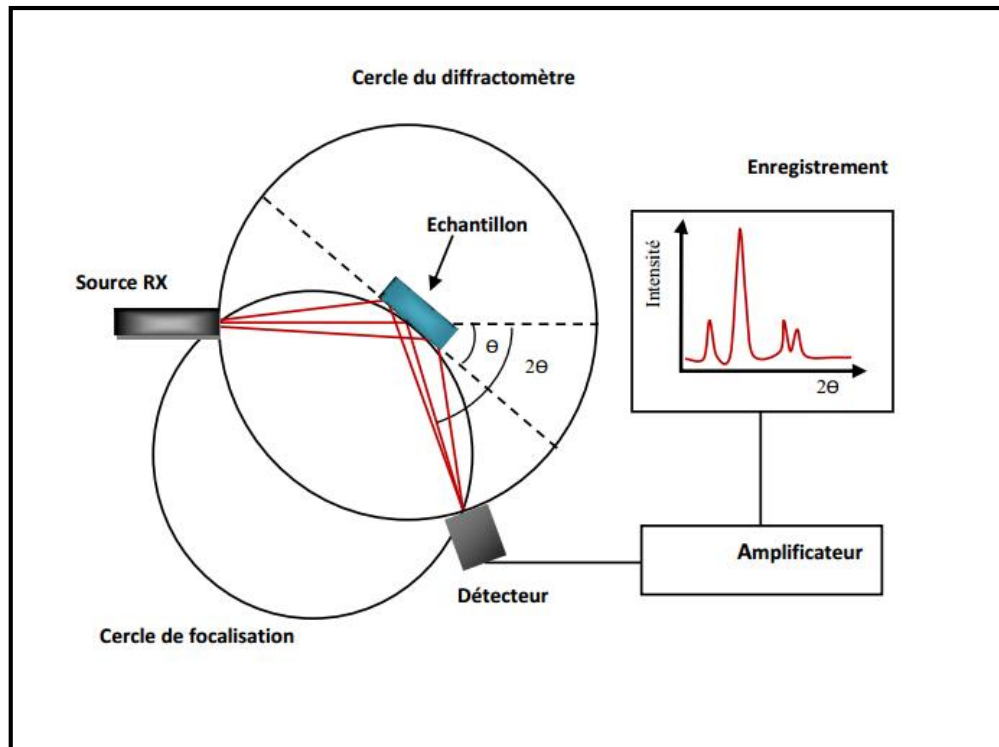


Figure II.8 : Schéma représentant les éléments principaux d'un diffractomètre automatique

Dans la configuration dite 2θ , le tube à rayons X et le détecteur bougent symétriquement en faisant chacun un angle θ (variable) avec la surface horizontale de l'échantillon. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (hkl) (figure II.9) dans les conditions de Bragg est atteint, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. On obtient ainsi des diffractogrammes ($I = f(2\theta)$) lesquels sont comparés aux spectres de diffraction X des matériaux références en poudre rassemblés dans la base de données cristallographiques JCPDS, permettant de connaître la ou les phases sous lesquelles l'échantillon a cristallisé.

La loi de Bragg est une loi empirique qui rend compte des interférences constructives entre les faisceaux diffusés ; elle permet de relier la périodicité du réseau aux angles pour lesquels les maxima de diffraction sont observés [25] :

$$2. d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

Eq. II.1

d_{hkl} : la distance réticulaire caractéristiques des plans atomiques (hkl)

n : l'ordre de l'interférence (nombre entier)

λ : la longueur d'onde de rayonnement

θ : l'angle d'incidence du rayonnement X sur le plan réticulaire (hkl)

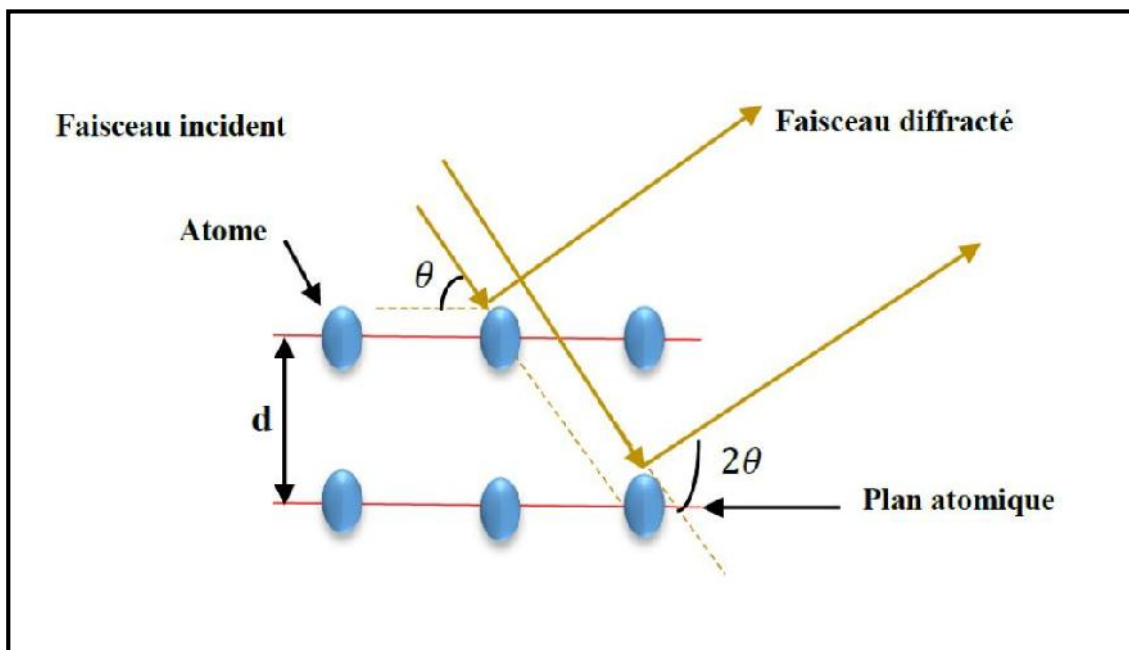


Figure II.9 : Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).

L'analyse radiocristallographique des échantillons à température ambiante a été réalisée à l'aide du diffractomètre BRUCKER-AXS type D8 ADVANCE qui est installé au laboratoire des RX et MEB de l'université de Biskra (figure II.10). Ce diffractomètre est caractérisé par des rayons X qui ont été produit à partir d'une source de radiation Cu K ayant une longueur d'onde $\lambda=1.540598 \text{ \AA}$ [26], avec une tension d'accélération de 40KV et un courant de 40 mA. Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante avec 2θ entre 10° et 90° .



Figure II.10 : Diffractomètre BRUKER-AXS type ADVANCE D8.

II.4.2. Identification des phases

La méthode des poudres fournit une liste de valeurs (d_n , I_n). Cette liste est caractéristique d'une espèce cristalline : celle des d_n est spécifique du réseau, celle de I_n est spécifique de la structure. Le diagramme de poudre constitue ainsi l'empreinte digitale de l'espèce cristalline, On peut l'utiliser pour son identification si on dispose d'un fichier de diagramme de toutes les espèces cristallines connues.

Un tel fichier à été constitué par L'A.S.T.M. (American Society for Testing Materials). Pour la recherche manuelle d'une espèce, on peut utiliser la méthode des trois raies, l'expérience a montré que dans la plupart des cas les trois couples (d_1, I_1), (d_2, I_2), (d_3, I_3) qui correspondent aux trois raies les plus intenses suffisaient pour identifier la substance. Le fichier couvre actuellement plusieurs dizaines de milliers de substances, minérales et organiques [20].

Les diffractomètres actuels sont souvent associés à un micro-ordinateur ayant un fichier de plusieurs dizaines de milliers d'espèces en mémoire sur disque dur (ex : Fichier

JCPDS). Un diagramme de référence quelconque du fichier peut ainsi être superposé sur le diagramme expérimental. Les disques à lecteur optique CD-ROM permettent de multiplier encore la quantité d'information pouvant être stockée. Le logiciel utilisé pour la caractérisation des différentes raies est l'X'Pert HighScore.

II.4. 3. Analyse granulométrique

Pour la mesure, les poudres sont préalablement dispersées dans une solution et soumises aux ultrasons. On prélève ensuite une quantité suffisante de la solution très diluée que l'on introduit dans la cuve. Durant la mesure, les poudres sont dispersées dans un module d'échantillonnage équipé d'une sonde à ultrasons. Une circulation entraîne ensuite la poudre en suspension dans la cellule optique traversée par le Laser. La connaissance des propriétés optiques des poudres et celles du solvant est nécessaires [27].

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



Figure II.11 : Granulomètre à diffusion Laser Malvern-Mastersizer 2000- Hydro 2000G.

II.4.4. Mesure de la densité (d)

La densité des céramiques est définie comme la 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 [28]. Les propriétés structurales et physiques d'une céramique sont liées à sa densité.

Afin d'optimiser la température de frittage pour les échantillons choisis dans cette étude, des mesures de densité sont réalisées à partir des mesures géométriques (diamètre et épaisseur) sur chaque pastille pour les cinq échantillons frittés à différentes températures (1100, 1150, 1180, et 1200 °C). Ces mesures sont faites par un palmer électronique.

La densité (d) est calculée par la formule :

$$d = \frac{m}{\pi \left(\frac{\phi}{2}\right)^2 e} \quad \text{Eq. II.2}$$

Où

m : Masse de la pastille (g).

ϕ : Diamètre de la pastille (cm).

e : Epaisseur de la pastille (cm).

II.4.5. Mesure de la 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 calculée comme suit :

$$P = 1 - d \quad \text{Eq. II.3}$$

Et

$$d = \frac{d_{exp}}{d_{thé}} \quad \text{Eq. II.4}$$

d_{exp} : Densité expérimentale de la composition (g/cm^3).

d_{th} : Densité théorique de la composition (g/cm^3).

La densité théorique du matériau est obtenue à partir des mesures géométriques, alors que la densité expérimentale est obtenue à partir des résultats de la diffraction des rayons X fournissant les paramètres de maille

$$d_{exp} = \frac{m}{\pi\left(\frac{\phi}{2}\right)^2 e} \quad Eq. II.5$$

Avec :

m : Masse de la pastille (g).

ϕ : Diamètre de la pastille (cm).

e : Epaisseur de la pastille (cm).

$$d_{thé} = \frac{MZ}{VN} \quad Eq. II.6$$

Avec :

M : Masse molaire de l'échantillon.

Z : Nombre d'unités formulaires par maille.

N : Nombre d'Avogadro.

V : Volume de la maille.

II.4.6. Analyse par MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique permettant de produire des images en haute résolution de la surface ou de la tranche d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électron-matière. Le principe de fonctionnement est le suivant : dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons accélérés par un champ électrique et focalisés à l'aide de lentilles magnétiques balaye la

surface de l'échantillon qui, en réponse, réémet, des électrons secondaires, rétrodiffusés et des rayons X (figure II.12).

De par leurs faibles énergies (environ 50 eV), les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Ils peuvent être facilement déviés avec une faible différence de potentiel et recueillis par les détecteurs pour former une image topographique de la surface de l'échantillon (taille des grains et microporosité des céramiques).

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons résultant de l'interaction quasi-élastique des électrons du faisceau primaire avec les noyaux des atomes de l'échantillon et qui sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine. Ils possèdent une énergie relativement élevée et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires (jusqu' à 30 keV).

Ce type d'électrons est généralement sensible au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. En effet, les zones formées d'atomes lourds ont la particularité de réémettre plus d'électrons que celles formées d'atomes légers et apparaissent ainsi plus brillantes. C'est le contraste de phase. Ainsi, les électrons rétrodiffusés peuvent fournir des images permettant une analyse chimique qualitative d'un échantillon (homogénéité chimique) [25].

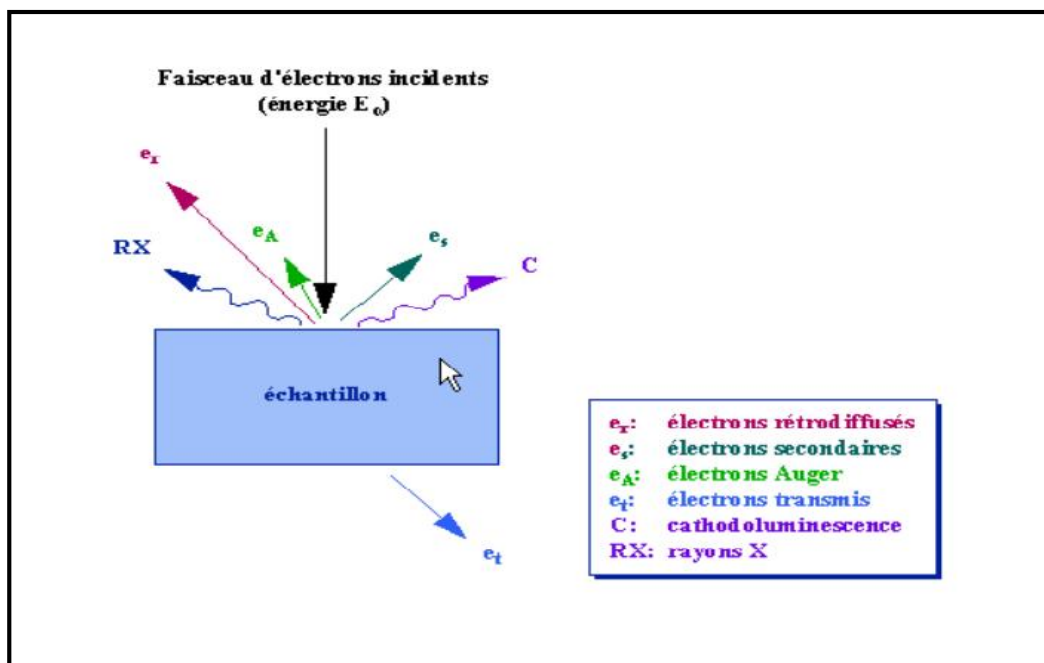


Figure II.12 : Diverses émissions d'un échantillon en réponse a une excitation par un faisceau d'électrons

Pour notre étude, les images MEB ont été obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM-6390lv du laboratoire des rayons X de l'université de Biskra. Il est piloté par un ordinateur grâce à un logiciel d'exploitation (figure II.13).

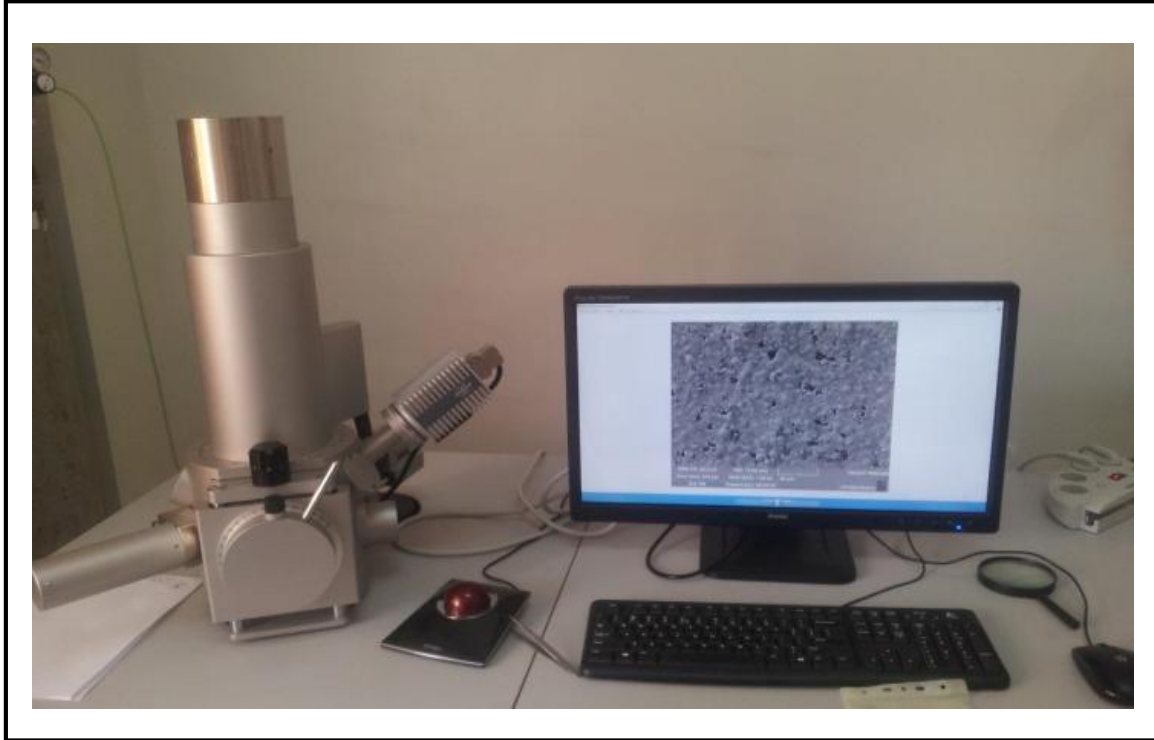


Figure II. 13 : Microscope électronique à balayage JEOL JSM-6390 lv

II.5. Techniques de Caractérisation électrique

II.5.1. Argentage

Avant de commencer les mesures, il faut d'abord réaliser une étape importante qui est l'argentage. En effet, afin d'assurer un meilleur contact avec les électrodes (appareil de mesure), les pastilles sont métallisées par une couche mince de pâte d'argent sur les deux faces. Cette pâte est préparée selon la composition des constituants suivants [29] : Ag_2O (96.3%) ; Bi_2O_3 (1.5%) ; Colophane (2.2%). en ajoutant l'eau bidistillée. Après séchage, les pastilles métallisées vont subir une calcination à 750°C pendant 30 minutes pour la fusion et l'accrochage de la pâte, le contrôle de vitesse est nécessaire afin d'éviter le bullage, la carbonisation des composants organiques de la pâte et avoir des pastilles non poreuses.

II.5.2. Mesures diélectriques

La mesure des facteurs diélectriques tels que la constante diélectrique ϵ_r , le facteur de dissipation $\text{tg } \delta$, et la résistivité ρ , pour une fréquence de mesure de 1 kHz est basée sur l'étude de la variation de la capacité et de la résistivité du condensateur chargé par le diélectrique à étudier.

Les qualités électriques des échantillons céramiques sont liées aux propriétés suivantes ou à leurs combinaisons.

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

II.5.2.1. Mesure de la permittivité diélectrique (constante diélectrique)

Du point de vue théorique, Un diélectrique placé entre deux électrodes est modélisé par un circuit équivalent constitué d'une capacité et d'une résistance de fuites montées en parallèle (figure II.14). La première composante est due à l'existence de la polarisation contribuant à l'effet capacitif et la deuxième traduit les effets de pertes diélectrique et de la conductivité [25].

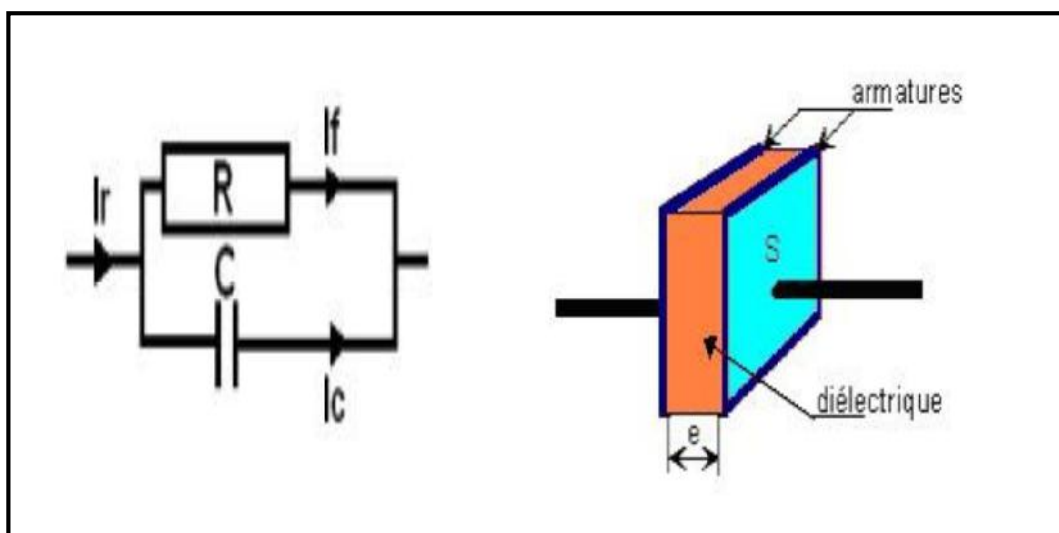


Figure II.14 : Représentation du circuit équivalent d'un diélectrique

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

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad \text{Eq. II.7}$$

Où :

C : Capacité de l'échantillon (F).

C_0 : Capacité du vide (F).

$$C_0 = \epsilon_0 \epsilon N \frac{S}{e} \quad \text{Eq. II.8}$$

ϵ_0 : Permittivité du vide ($8.854 \cdot 10^{-12}$ F/m).

S : Surface de la pastille.

e : Épaisseur de la pastille.

La simplification de cette relation donne la relation suivante :

$$C_0 = 0.695 \cdot \frac{W^2}{e} \quad (\text{pF}) \quad \text{Eq. II.9}$$

ϕ : Diamètre de l'échantillon.

Les mesures de la constante diélectrique relative sont effectuées sur des échantillons ayant la forme d'un disque mince de 8 mm de diamètre et de 1mm d'épaisseur environ. Après avoir déposé une couche fine d'argent sur les faces circulaires et parallèles de la pastille par pulvérisation cathodique, l'échantillon est insérée dans une cellule de mesure entre deux électrodes cylindriques en cuivre électriquement isolées et situées à l'intérieur d'un tube. Celles-ci sont connectées à un pont d'impédance (Agilent) LCR meter 4284 qui permet des mesures électriques en fréquence allant de 20 Hz jusqu'à 1 MHz (figure II.15).

Le pont d'impédance (Agilent) 4284 et la cellule sont commandés par un microordinateur à l'aide d'un programme permettant l'acquisition et l'enregistrement des mesures.

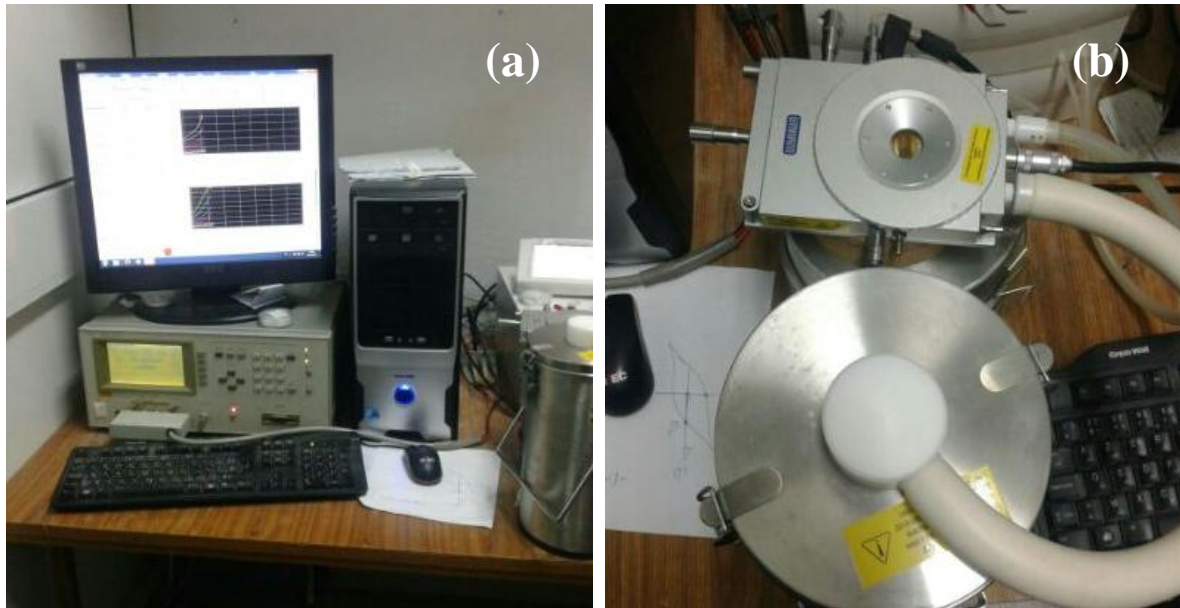


Figure II. 15 : (a) Pont d'impédance Agilent (LCR meter 4284).
(b) Cellule de mesure diélectrique.

II.5.2.2. Mesure de la résistivité ()

Nous avons mesuré la résistivité de tous les échantillons frittés à différentes températures de frittage à partir de la mesure de leur résistance à l'aide du même appareillage Pont d'impédance Agilent (LCR meter 4284 et Cellule de mesure (Figure II.15), décrit dans la mesure précédente.

La résistivité , intrinsèque au matériau, est liée à la résistance R du matériau par la relation suivante [15] :

$$\dots N R \cdot \frac{S}{W} \quad (\text{Ohm.cm}) \quad \text{Eq. II.10}$$

R : Résistance du matériau (*Ohm*).

: Résistivité du matériau (*Ohm. cm*).

: Diamètre de l'échantillon (*cm*).

S : Surface de l'échantillon (cm^2).

II.5.2.3. Mesure du Facteur de dissipation ($tg \delta$)

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

L'angle de perte est mesuré par cette relation :

$$tg \delta = \frac{R_s}{C_p} \cdot \omega \quad Eq. II.11$$

C_p : capacité du matériau (F).

R_s : résistance du matériau (Ohm).

ω : Pulsation ($rad.Hz$) = $2\pi f$ (f : fréquence de mesure).

II.6. Spectroscopie Raman

Cette technique est complémentaire aux techniques précédemment décrites (DRX et mesures diélectriques). Elle est sensible à l'ordre local existant au sein du matériau. Tous les spectres Raman étudiés ont été enregistrés au Laboratoire des Matériaux Ferroélectriques (université de sfax).

II.6.1. Le spectromètre Raman

Le spectromètre utilisé est un LabRam HR 800 de Horiba Jobin-Yvon équipé d'une caméra CCD, d'un filtre Notch adapté aux trois sources laser disponibles : 632 nm (rouge), 514 nm (vert), 488 nm (bleu) et d'un microscope confocal ce qui permet l'analyse au point focal (figure II.16). Il permet de réaliser des mesures Raman en rétrodiffusion, c'est à dire que l'excitation et la collecte s'effectuent grâce au même objectif de microscope (les vecteurs d'onde de l'onde incidente K_i et de l'onde diffusée K_d sont opposés).

Il s'agit d'un système Raman intégré dont le microscope, qui permet de focaliser le faisceau laser sur la zone à analyser. Le spectromètre est constitué d'un réseau et disperse la lumière en intervalles de longueur d'onde. Il est équipé d'un détecteur CCD (Charged Coupled

Device) qui comptabilise simultanément les photons diffusés pour chacun des intervalles de longueur d'onde. Ce détecteur amplifie et convertit le signal lumineux en signal électrique. La partie électronique du détecteur est refroidie par une platine Peltier [30].

Le spectromètre est équipé en standard d'une source laser He - Ne interne montée à l'arrière de l'instrument. Il émet à une longueur d'onde de 632.815 nm précisément, à une puissance maximale de 20 mW . Une autre entrée permet l'utilisation d'un autre laser, tel que le laser Argon (514.5 nm) pouvant fournir une puissance allant jusqu'à 50 mW . Le laser est focalisé sur l'échantillon à travers un microscope, induisant une tache lumineuse d'un diamètre moyen d'environ $1 \mu\text{m}$ pour un objectif de grandissement $\times 100$ à la longueur d'onde du rouge. Pour cette longueur d'onde, la résolution spectrale est d'environ 1 cm^{-1} utilisant le réseau 1800 traits/mm . L'autre réseau disponible est de résolution plus faible, il dispose seulement de 600 traits/mm . Le spectromètre est équipé d'un filtre interférentiel Notch (coupe-bande) qui permet d'éliminer la longueur d'onde de la radiation excitatrice (raie Rayleigh) et les raies de fréquences supérieures. Le reste du spectre Raman est transmis à travers ce filtre vers le trou (diaphragme) confocal ajustable et puis vers la fente d'entrée du spectromètre [30].



Figure II. 16 : Spectromètre Raman HR 800.

Les mesures en fonction de la température sont effectuées dans une platine chauffante, qui est connectée à un régulateur de température précis, et à une pompe qui assure le refroidissement du système en faisant circuler un courant d'azote gazeux dans la platine. Cette dernière assure une variation de température entre 80 et 600 K.

II.7. Conclusion

Ce chapitre présente le procédé de fabrication des céramiques PZT par la méthode céramique (voie solide) et les différentes techniques pour les caractérisations physico-chimique de notre nouveau matériau céramique PZT-CNS.

Références bibliographiques

- [1] **B. Guiffarad.** Thèse de doctorat. Lyon (1999).
- [2] **L.J. Zivkovic, B. Stojanovic, C. R. Foschini, V. Paunovic, D. Mancic,** Effects of Powder preparation and Sintering Science of sintering procedure on microstructure and dielectric properties of PLZT ceramics, 35, pp.133-140,(2003).
- [3] **E. Jaren , P. Duran,** Mechanism of the solid state formation of Lead Zirconate Titanate. Journal de physique. Colloque C1, supplement au n°2, Tome 47 page C1-537.Février, (1986)
- [4] **K. Kazuyuki et al,** Determination of the compositional fluctuation in the perovskit ternary system $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3},\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, J. Am. Ceram. Soc.71 (10) C-444-C-446 (1988).
- [5] **J. Angenault,** Symétrie et structure cristalochimie du solide. Paris, (2001).
- [6] **B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe,** Piezoelectric Ceramics. Academic press, London and New York, (1971).
- [7] **C. Duval,** Technique de l'ingénieur A, P 2190, (1982).
- [8] **P. A. Cox,** the electronic structure and chemistry of solids, oxford University press, P 185, (1987).
- [9] **H. Menasra,** Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: $\text{Pb}_{0.95}(\text{La}_{1-z}, \text{Bi}_z)_{0.05}[(\text{Zr}_{0.6}, \text{Ti}_{0.4})_{0.95}(\text{Mn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$, Thèse de doctorat. Univ. biskra . Algérie, (2015).
- [10] **J. M. Haussoune,** Technique de l'ingénieur, E1820-2 (1996).
- [11] **J. M. Haussoune,** Céramiques pour l'électroniques et l'électrotechnique, presses polytechniqueset universitaires romandes, (2002).
- [12] **A. Rousset,** Chimie douce et science des matériaux, Actualité chimique, 4, p.27-37, (2000).
- [13] **J. Choy, Y. Han, J. Kim,** Hydrolyse co-precipitation route to the piezoelectric oxide $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT), J. Mater Chem., 5,p. 65-69, (1995).
- [14] **A. Bouzid,** Contribution à la compréhension des phénomènes de dissipation d'énergie

- dans les céramiques piézoélectriques de type PZT : effets du dopage au potassium et au niobium, thèse de doctorat en Génie des matériaux, INSA de Lyon, France, (2002)
- [15] **J. Marie Dorlot, J. Paul Bailon, J. Masounave**, Des matériaux, 132-133, Édition de l'École Polytechnique de Montréal, (1992)
- [16] **T. Ogawa**, Domain structure of ferroelectric ceramics, *Cerami. Interna.* 26, (4), p 383 – 390, (2000).
- [17] **H-S. Lee**, Etude et réalisation de sources acoustiques de puissance de composite piézoélectrique 1.3 pour applications thérapeutiques, thèse de doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, (2003).
- [18] **K. R. M. Rao, P. Rao, A. V. Komarneni**, Reactive PZT precursor powder by coprecipitation. *Mater. Lett.* , 28, p.463-467, (1996).
- [19] **S. Kim, G. S. Lee, T. R. Shrout et al** , Fabrication of fine-grain piezoelectric ceramics using reactive calcinations. *J. Mater. Sci*, 26, p. 4411-4415, (1991).
- [20] **M. Abba**, Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT: $Pb_{1-y} La_y [Zr_x Ti_z (Mo_{1/3} In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y}$, Thèse de doctorat, Univ. biskra .Algérie, (2013).
- [21] **E. C. Subbaro**,” Studies on lead titanate ceramics containing niobium or tantalum” *ibid* (1960).
- [22] **H. Wang , W. A. Schulze**, The role of excess Magnesium oxyde or Lead oxide in determining the microstructure and properties of Lead Magnesium Niobate, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, (4), pp. 825-832, 1990.
- [23] **R. Zachariaz, J. Ilczuc, D. Bochenek**, Influence of the technology conditions on the mechanical and dielectric properties of the PZT- base piezoceramics trasducers solid state phenomens, 89, pp 303- 308, (2003).
- [24] **D. Louer, E. J. Mittemeijer**, Powder diffraction in materials science, UMR 6511, CNRS, Rennes (France), 2000
- [25] **F. Benabdallah**, « Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire $(1-x)BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O_{3-x}Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ / Corrélations structures et propriétés », thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, France (2013).
- [26] **O. Kribaa** , Etude des caractéristiques microstructurales et électriques de la solution solide : $Pb_{1-x} ySm_xNd_y[(Zr_{0.55},Ti_{0.45})_{1z,z}(Y_{2/3},Mo_{1/3})_{1/2,z}(Y_{2/3}, Ni_{1/3})_{1/2}]O_3$ Dans le système quaternaire, Univ. biskra .Algérie, (2015).
- [27] **K. Bounab**, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT, Thèse de doctorat. Univ. biskra .Algérie, (2015).

- [28] **A. Boutarfaia**, *Ceram. Inter*, 26, p. 583, (2000).
- [29] **A. Boutarfaia**, étude de la transition de phase de la céramique de type zirconate – titanate de plomb note PZT dans le système : $x\text{PbZrO}_3\text{-yPbTiO}_3$ $z\text{Pb}(\text{Fe}^{+3}_{0.2}, \text{Ni}^{+2}_{0.2}, \text{Sb}^{+5}_{0.6})\text{O}_3$, these de magister. Université de Constantine, (1992)
- [30] **M A. Hentati**, Effets des inhomogeneites locales et des contraintes exterieures sur les proprietes dielectriques et structurales des monocristaux pzn-x%pt, Thèse de doctorat, Univ.Sfax, (2013)

CHAPITRE III

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA COEXISTENCE
DES PHASES TETRAGONALE- RHOMBOHEDRALE
DANS LES CERAMIQUES DE TYPE PZT**

CHAPITRE III

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA COEXISTENCE DES PHASES TETRAGONALE- RHOMBOHEDRALE DANS LES CERAMIQUES DE TYPE PZT

III.1. Introduction

Les zircono-titanate de plomb PZT sont des matériaux largement utilisés dans diverses applications, mais rarement dans une formule chimique simple. Ils sont souvent modifiés par l'introduction d'éléments de substitution (dopants) dans les sites-A ou les sites-B, de leur structure pérovskite ABO_3 . Le rôle des dopants est généralement l'amélioration des propriétés de ces matériaux en vue de leurs adaptations à de bonnes applications [1]

La nature ferroélectrique et piézoélectrique de la céramique PZT a rendu aujourd'hui la technologie de fabrication de ces matériaux de plus en plus intéressante. Ceci est justifié par l'intense activité piézoélectrique des céramiques de type PZT pour des compositions proches de la frontières morphotropique de phase (FMP) [2] séparant deux phases ferroélectriques : la phase tétragonale et la phase rhomboédrique. La figure III.1 décrit la frontière morphotropique de phase dans le système binaire $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$, et montre que la phase tétragonale est stable à une composition qui varie de $x = 0$ à $x = x_R$, alors que la phase rhomboédrique apparaît à $x = x_R$ jusqu'à $x = 1$ avec $x_R < x_T$. Il s'avère ainsi que les deux phases coexistent dans le domaine $x_R < x < x_T$.

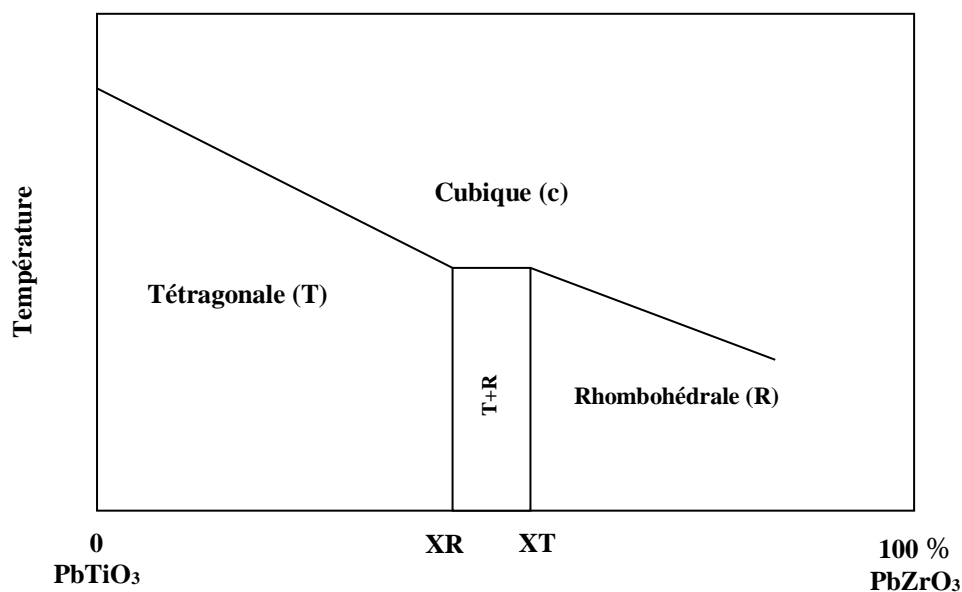


Figure III.1 : Diagramme binaire de phase de $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ en fonction de la température

La région de coexistence des deux phases tétragonale- rhomboédrique (T+R) correspond à la variation de la concentration $\Delta x = x_T - x_R$ appelée largeur de la frontière morphotropique de phase, qui dépend du procédé d'élaboration et qui peut être modifiée en introduisant des dopants dans la structure pérovskite. Un changement quelconque de composition par le dopage d'oxydes métalliques, déplace la frontière morphotropique vers la droite ou vers la gauche.

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 gamme de compositions autour la frontière morphotropique de phase [3-5]. Plusieurs d'auteurs ont montré que la coexistence des deux phases autour de la FMP est due à la variation de la composition locale de Zr/Ti.

Lors de la transition de phase (tétragonale-rhomboédrique) 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'un d'autre.

P. Ari-Gur et L. Benguigui [6] ont constaté que les céramiques du type $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ montrent pour $X=0.55$ (à la température ambiante) une transition morphotropique de la phase tétragonale ferroélectrique à la phase rhomboédrique ferroélectrique. Ils ont démontré aussi que dans cette composition les modules piézoélectriques, la constante diélectrique et la polarisation rémanente des matériaux polycristallins ont leurs valeurs maximums.

A. P. Singh et al [7] ont rapporté que les compositions en $PbZrO_3$ correspondant à la transition de phase sont comprises entre 0.52 et 0.53 Au-dessus de 0.53 la PZT possède la structure rhomboédrique, en dessous de 0.52, elle possède la structure tétragonale.

Divers travaux ont été réalisés au laboratoire de chimie appliqué (université Mohamed Khider-Biskra) [8-10] sur les matériaux dopés. Ces travaux ont été basés sur la synthèse et l'étude des nouveaux systèmes ternaires dans le but d'améliorer leurs propriétés physiques.

A. Boutarfaia [11] s'est intéressé au système : $xPbZrO_3yPbTiO_3Pb(Fe_{1/5}, Ni_{1/5}, Sb_{3/5})O_3$. La frontière morphotropique de phase ce système ternaire est mis en évidence à l'aide de la méthode d'addition géométrique, en fait la phase rhomboédrique se forme a $X_R > 45$ tandis que la phase tétragonale se forme a $X_T < 44$. Les deux phases Coexistent à $X = 0.44-0.45$.

Plusieurs autre systèmes ont été étudiés tel que : PZT-SFN [12], PZT-CCT [13], PMF-PZN-PZT [14], PZS-PLZT [15].

Diverses méthodes sont employées pour localiser les compositions correspondant à la frontière morphotropique de phase des céramique de type PZT et ses dérivées (addition des dopants), parmi les quelles:

- ❖ L'analyse par diffraction des rayons X [5].
- ❖ L'analyse théorique thermodynamique [16,17].
- ❖ Les mesures des propriétés diélectriques et piézoélectriques [18,19].

III.2. Synthèse et élaboration des céramiques

L'objectif principal de cette étude est de localiser la frontière morphotropique de phase (FMP) séparant les deux phases dans la solution solide PZT dopée. La synthèse de nos échantillons a été faite par la méthode céramique (la voie solide), définie de façon détaillée dans le chapitre II.

La formule chimique de nos échantillons que nous avons choisie pour cette étude est : $(0.54-x)\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3-0.46\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$ ou par cette formule $\text{Pb} [\text{Zr}_{0.46}\text{Ti}_x(\text{Cr}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})_{(0.54-x)}]\text{O}_3$

Avec x prend les valeurs 0.42; 0.44; 0.46; 0.48 ; 0.50 successivement

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

- Le rapport Zr/Ti et le dopage au site B du PZT
- Les températures de frittage (1100, 1150, 1180 et 1200 °C).

Le tableau ci-dessous (Tableau III.1) résume les différentes compositions que nous allons synthétiser.

Tableau III.1 : Différentes compositions de céramique préparées.

N°	Echt x	Matrice
		$(0.54-x)\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3-0.46\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$
1	0.42	$0.12\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3-0.46\text{PbZrO}_3-0.42\text{PbTiO}_3$
2	0.44	$0.10\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3-0.46\text{PbZrO}_3-0.44\text{PbTiO}_3$
3	0.46	$0.08\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3-0.46\text{PbZrO}_3-0.46\text{PbTiO}_3$
4	0.48	$0.06\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3-0.46\text{PbZrO}_3-0.48\text{PbTiO}_3$
5	0.50	$0.04\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3-0.46\text{PbZrO}_3-0.50\text{PbTiO}_3$

III.3. Conditions de stabilité de la structure pérovskite

Le tableau III.2 résume les différentes compositions que nous allons synthétiser et les résultats de calcul de chaque condition de stabilité

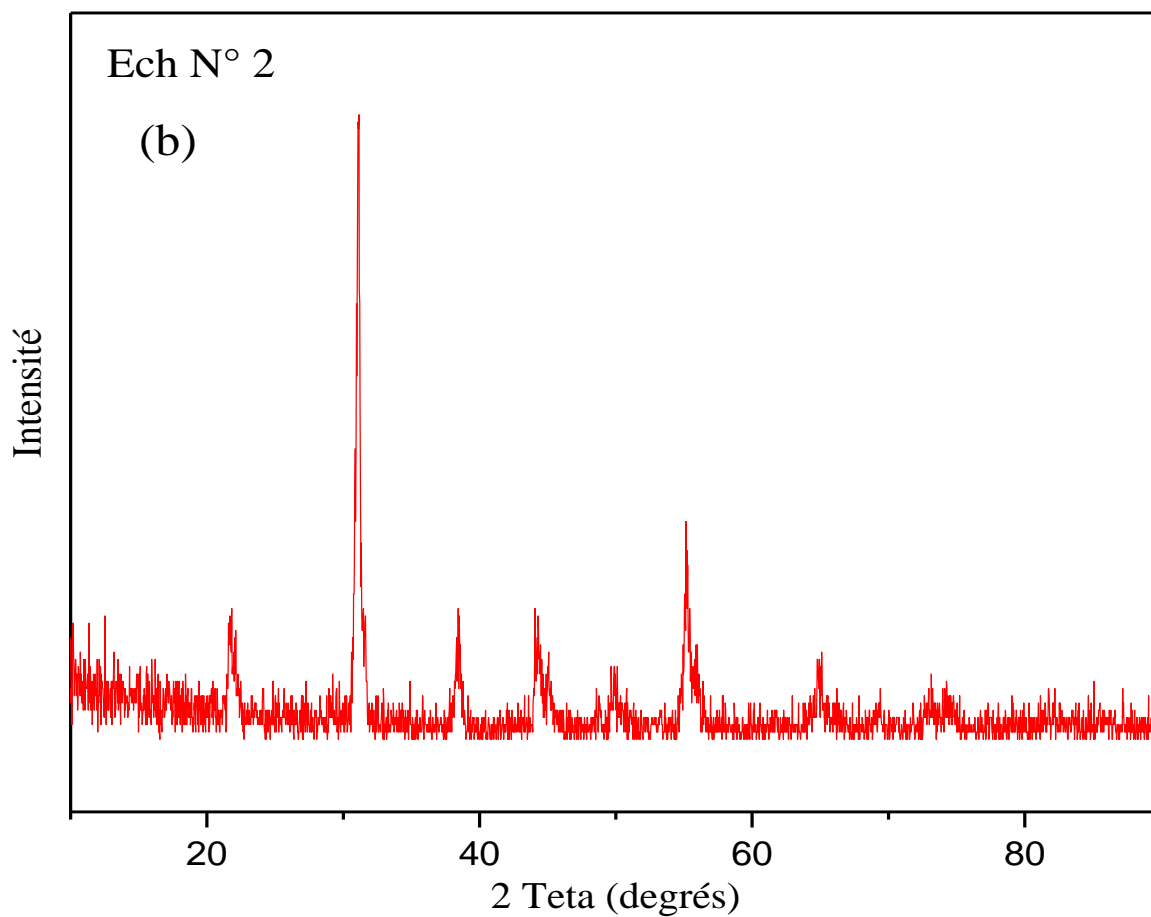
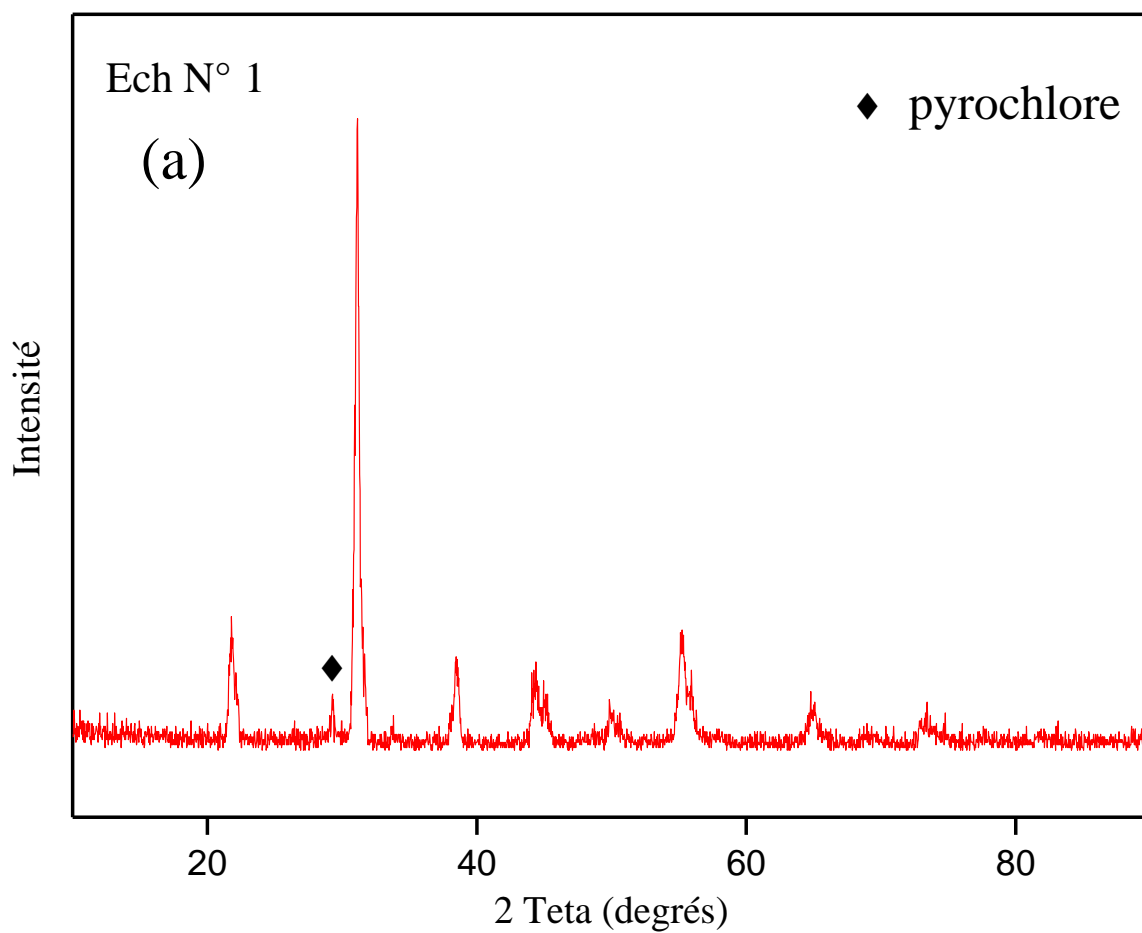
Tableau III.2: Facteur tolérance pour Différentes compositions de céramique préparé.

x	Matrice CNS/Zr/Ti	Echantillons	Conditions géométrique (t)	conditions d'électro neutralité
0.42	12/46/42	0.12Pb(Cr _{1/5} ,Ni _{1/5} ,Sb _{3/5})O ₃ -0.46PbZrO ₃ - 0.42PbTiO ₃	0.8719	6.00
0.44	10/46/44	0.10Pb(Cr _{1/5} ,Ni _{1/5} ,Sb _{3/5})O ₃ -0.46PbZrO ₃ - 0.44PbTiO ₃	0.8709	6.00
0.46	8/46/46	0.08Pb(Cr _{1/5} ,Ni _{1/5} ,Sb _{3/5})O ₃ -0.46PbZrO ₃ - 0.46PbTiO ₃	0.8706	6.00
0.48	6/46/48	0.06Pb(Cr _{1/5} ,Ni _{1/5} ,Sb _{3/5})O ₃ -0.46PbZrO ₃ - 0.48PbTiO ₃	0.8702	6.00
0.50	4/46/50	0.04Pb(Cr _{1/5} ,Ni _{1/5} ,Sb _{3/5})O ₃ -0.46PbZrO ₃ - 0.50PbTiO ₃	0.8698	6.00

D'après Goldschmidt La structure pérovskite est stable si : $0.8 < t < 1.09$ [20] et cela est vérifié pour tous les échantillons (voir le Tableau III.2). Donc on peut synthétiser ces compositions car toutes les compositions obéissent aux conditions de stabilité d'une pérovskite

III.4.Caractérisation structurale

Selon la bibliographie, la température de calcination des céramiques PZT dopées varie selon les dopants, en général, elle est entre 800°C et 900°C [20-22]. Les résultats de la diffraction des rayons X pour trois compositions calcinées à 900 °C, sont illustrés dans les Figures III.2 (a, b, c)



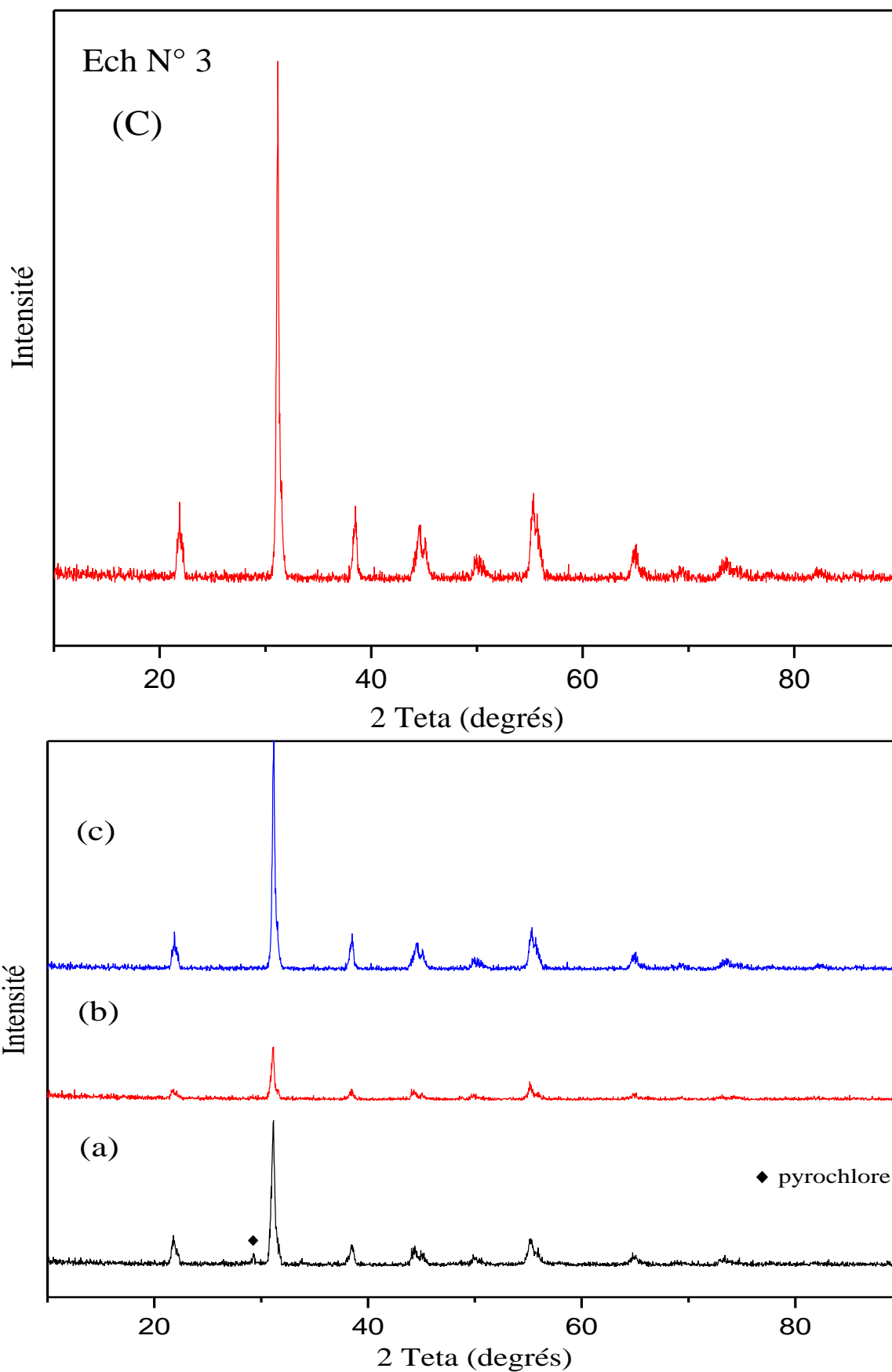


Figure III.2 : Diagramme DRX de la composition PZT-CNS calcinée à 900 °C. a) $x = 42 \%$,
b) $x = 44 \%$, c) $x = 46 \%$

On observe qu'on ne trouve pas une grande différence entre les trois Diagrammes et que la phase présente dans les trois compositions et la phase pérovskite.

La composition N° 1 (12/46/42) calcinée à 900°C montre la présence du pic pyrochlore avec une faible intensité à $2\theta = 29.32$ (Figure III.2.a)

III.5. Etude morphologique des céramiques PZT-CNS

Les mesures de la densité et de la porosité sont effectuées sur des échantillons en pastilles de diamètre de 13mm et d'épaisseur de 1,1 mm et d'une masse de 1.2g des poudres PZT-CNS frittés.

Les résultats de la densité théorique, densité expérimentale, porosité, et le taux de densification des pastilles du système PZT-CNS frittées à différentes température sont reportés dans le Tableau III.3.

Tableau III.3: Densité expérimental, Théorique, Taux de densification et porosité pour tous les échantillons.

T (°C)	Composition CNS/Zr/Ti	La masse M	Densité exp. (g/cm ³)	Densité théo. (g/cm ³)	Taux de densification	Porosité
1100	12/46/42	387.8568	6.4045	9.6565	66.3232	0.3367
	10/46/44	385.0496	6.518	9.5526	68.2327	0.3176
	08/46/46	382.2423	6.1552	9.4363	65.2289	0.3477
	06/46/48	379.4951	6.6018	9.5117	69.4071	0.3059
	04/46/50	376.6279	6.3282	9.4388	67.0445	0.3613
1150	12/46/42	387.8568	6.6249	9.8584	66.1110	0.3280
	10/46/44	385.0496	6.8005	9.7719	69.5924	0.3040
	08/46/46	382.2423	6.9386	9.6037	72.2492	0.2775
	06/46/48	379.4951	6.7485	9.6459	69.9623	0.3003
	04/46/50	376.6279	6.6007	9.5038	69.4532	0.3054

1180	12/46/42	387.8568	7.0308	9.7790	71.8969	0.2811
	10/46/44	385.0496	6.9194	9.8274	70.4092	0.296
	08/46/46	382.2423	7.15113	9.6428	74.1603	0.2584
	06/46/48	379.4951	7.0873	9.6060	73.7799	0.2622
	04/46/50	376.6279	6.7955	9.4950	71.5692	0.2843
1200	12/46/42	387.8568	6.9035	9.7397	67.3000	0.2912
	10/46/44	385.0496	6.5616	9.3616	69.8202	0.2991
	08/46/46	382.2423	6.607	9.2160	73.5901	0.2831
	06/46/48	379.4951	6.7113	9.6054	71.3907	0.3013
	04/46/50	376.6279	6.6862	9.5001	70.8907	0.2962

III.5.1.Densité

■ Evolution de la densité en fonction de la température de frittage

La densité de PZT-CNS est étudiée en fonction du taux de Ti et en fonction de la température de frittage. Cette étude est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage optimale.

La figure III.3 rassemble les courbes de la densité de tous les échantillons PZT-CNS en fonction de la température de frittage.

On observe la même allure pour l'ensemble des courbes : la densité est minimale pour une température de frittage 1100 °C, elle commence à croître jusqu'à atteindre une valeur maximale à une température de frittage $T = 1180$ °C puis elle diminue à 1200°C ce qui signifie que la température optimale de frittage est 1180 °C. L'augmentation de la densité implique une diminution du nombre et de dimension des pores, donc le volume de la maille diminue et par conséquent la structure devient plus compacte.

La croissance de la densité signifie qu'on a une structure compacte cela veut dire un volume de maille plus petit et une décroissance du nombre et de dimension des pores.

La température de frittage optimale dépend de plusieurs facteurs tels que : l'addition des impuretés, la vitesse de frittage, le temps de maintien ainsi que la quantité de PbZrO_3 ajoutée pour minimiser la volatilisation de PbO [23].

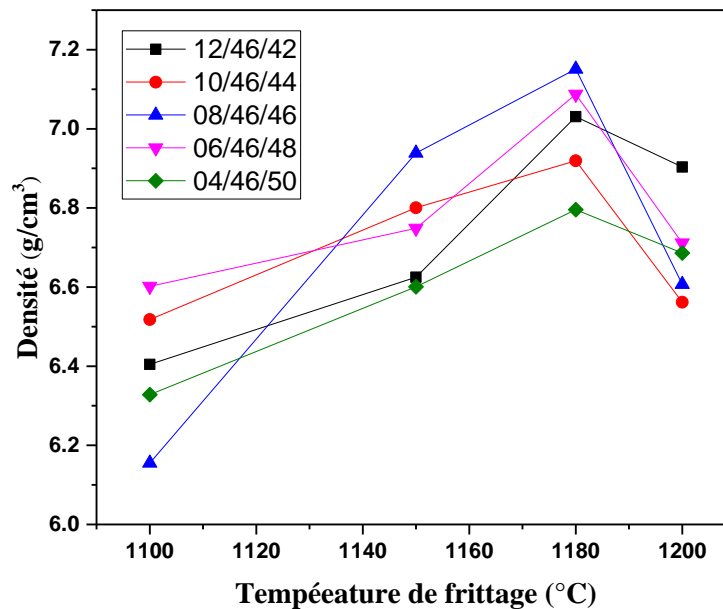


Figure III.3: Evolution de la densité en fonction de la température de frittage.

■ Evolution de la densité en fonction de la composition

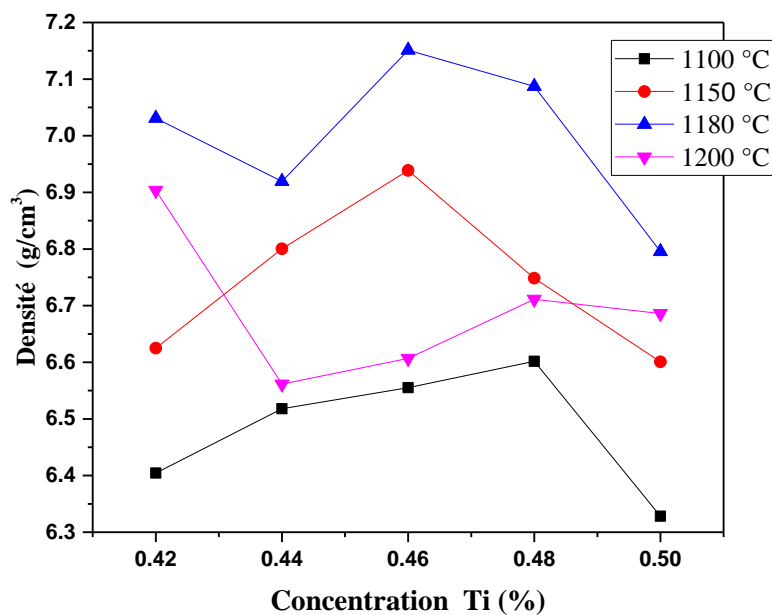


Figure III.4: Evolution de la densité en fonction de la concentration de titane Ti (%).

La figure III.4 représente l'évolution de la densité des différents échantillons de PZT-CNS frittés à 1100, 1150, 1180 et 1200 °C en fonction de la concentration de titane. il est clair d'après cette figure que la densité des échantillons est maximale à une température de frittage égale à 1180 °C. On constate aussi que pour la composition (08/46/46) à 1180 °C la densité prend la valeur maximale de 7.15 g/cm³ (74.16 % de la densité théorique), Donc, l'échantillon N°3 présente la meilleure valeur de la densité.

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

III.5.2. Porosité

■ Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage

Le suivi de la variation de la porosité en fonction de la température de frittage pour tous les échantillons est rapportée sur la courbe de la figure III.5.

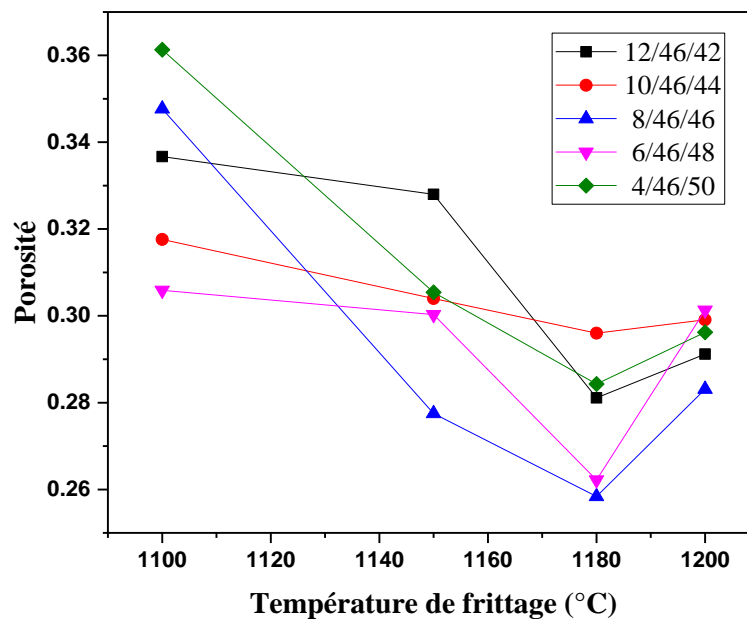


Figure III.5: variation de la porosité en fonction de la température de frittage.

Nous constatons que l'allure de la courbe de la porosité est l'inverse de celle de la densité. Le même comportement observé pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes températures de frittage, La porosité diminue, lorsque la température de frittage augmente jusqu'à atteindre un minimum qui correspond à la densité maximale à 1180°C, ce qui confirme que la température optimale de frittage est 1180°C.

■ Evolution de la porosité en fonction de la composition

La figure III.6 représente l'évolution de la porosité, des différents échantillons de PZT-CNS frittés à 1100, 1150, 1180 et 1200 °C en fonction de la concentration de titane.

La valeur de la porosité pour l'échantillon N°3 (à 1180°C) est de 0.25.

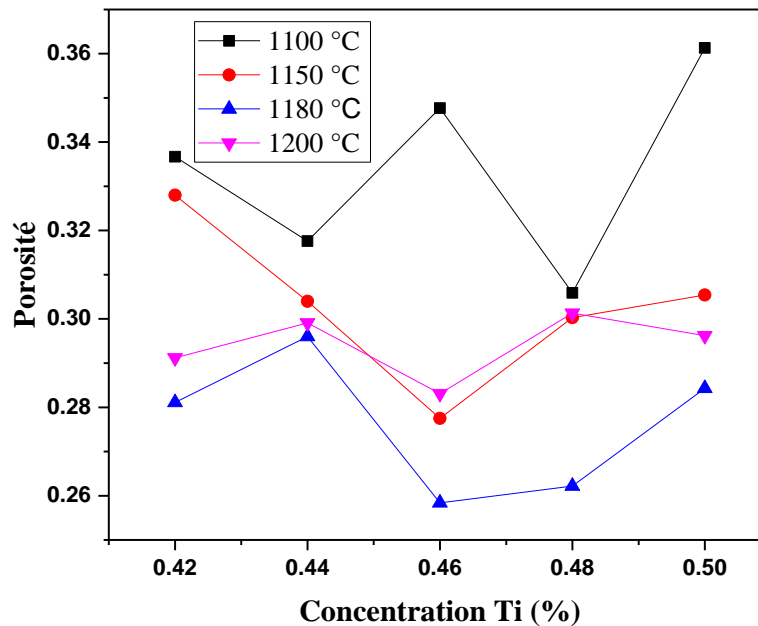


Figure III.6: Evolution de la porosité en fonction de la concentration de titane Ti (%).

III.5.3. Microstructure

III.5.3.1. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la forme et la taille des grains. Cette technique permet d'estimer la distribution granulométrique, la taille moyenne des grains après frittage et évaluer qualitativement la présence de porosité. La figure III.7, présente les photographies prises par le microscope électronique à balayage (MEB) pour la composition $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.46}\text{Ti}_{0.46}(\text{Cr}_{0.20},\text{Ni}_{0.20},\text{Sb}_{0.60})_{0.08}]\text{O}_3$, les photos de la compositions à différentes températures 1100, 1150, 1180 et 1200 °C semblent homogènes et il ne semble pas y avoir de grains de la phase pyrochlore qui sont identifiables par leur forme pyramidale [23], les ruptures aux joints de grains sont synonymes d'un bon frittage.

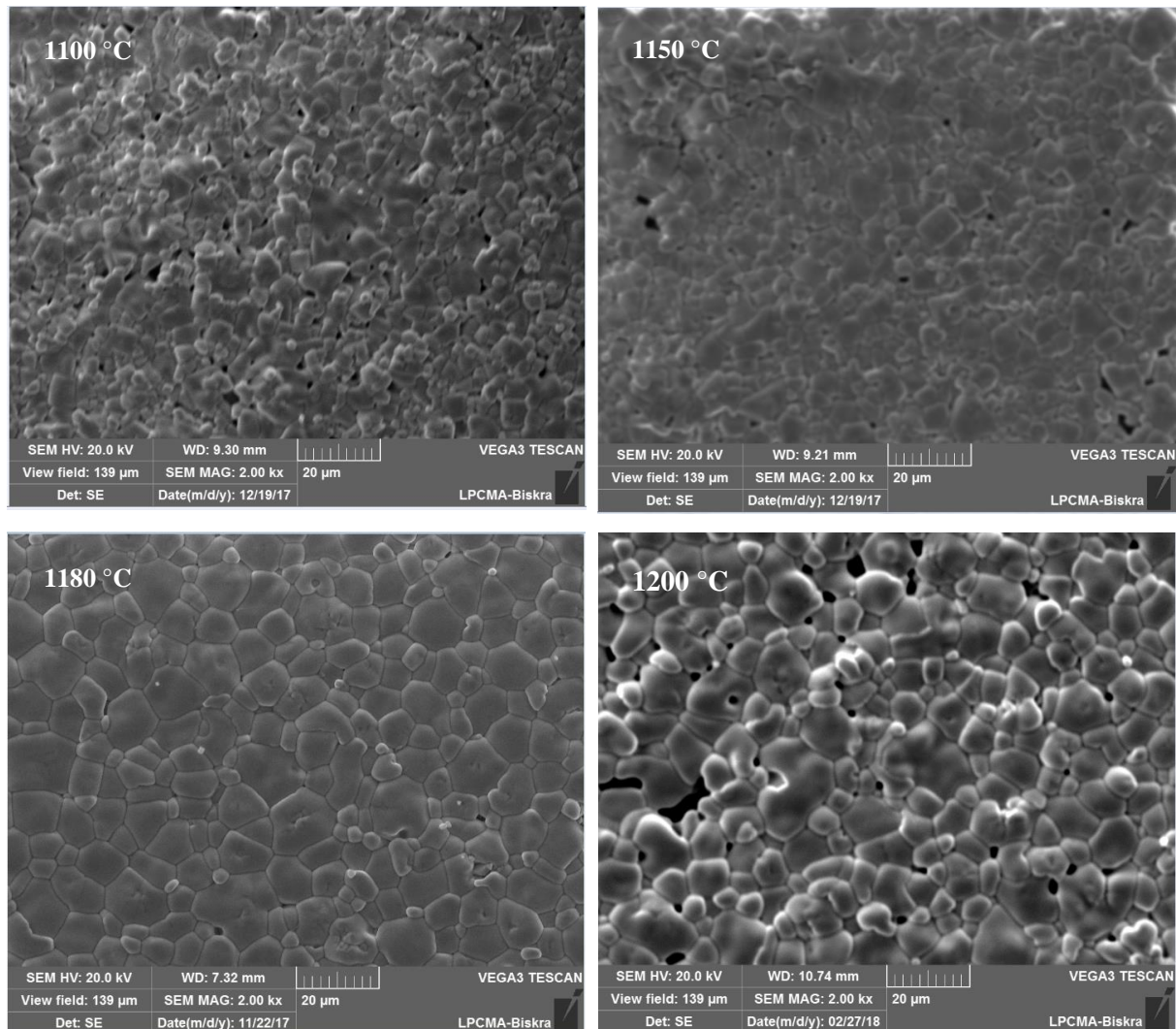


Figure III.7 : micrographes du MEB pour la composition $0,46\text{PbZrO}_3\text{-}0,46\text{PbTiO}_3\text{-}0,08\text{Pb}$ ($\text{Cr}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5}$)

On remarque que la taille moyenne des grains augmente significativement avec l'augmentation de la température de frittage. La taille moyenne des grains est de $4,94 \mu\text{m}$ pour l'échantillon fritter à 1100 °C . Par contre, pour l'échantillon fritter à 1150 °C la taille moyenne des grains est plus grand et de $5,40 \mu\text{m}$. Dans le cas de l'échantillon fritter à 1180 , la taille moyenne des grains est plus grande que celle de 1100 et 1150°C (de l'ordre $7,51 \mu\text{m}$) pour former une solution plus dense et donc non poreuse puis elle diminue jusqu'à $6,99 \mu\text{m}$ à 1200 °C . L'augmentation de la taille des grains peut avoir à l'origine de la diminution des lacunes d'oxygène dans le PZT [24]. nous pouvons évaluer l'évolution de la taille moyenne des grains en fonction de l'augmentation de la température du frittage comme illustré à la figure III.8, l'augmentation de la taille des grains est observé de manière significative avec l'augmentation de la température de frittage.

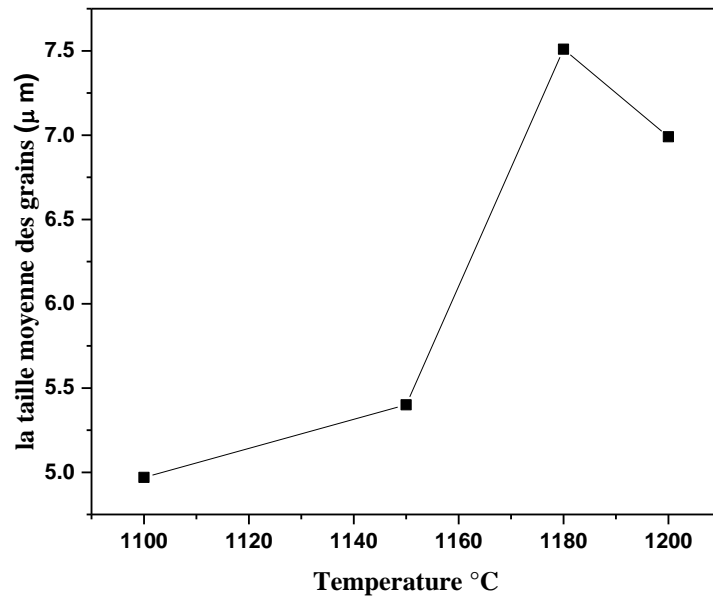
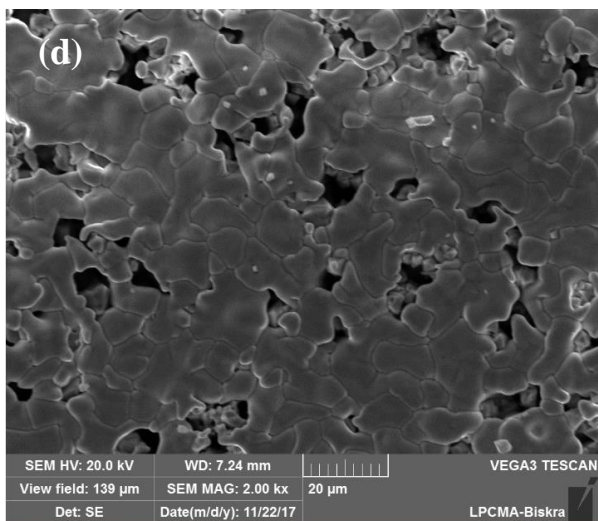
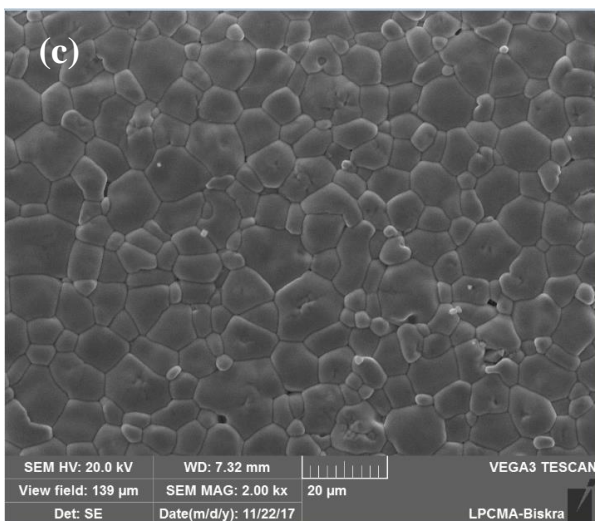
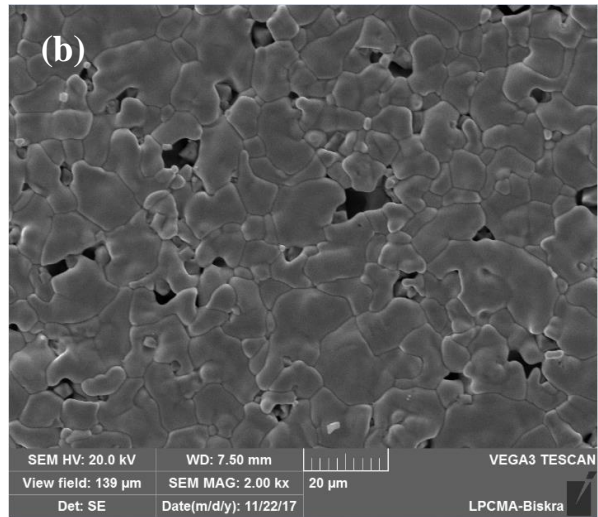
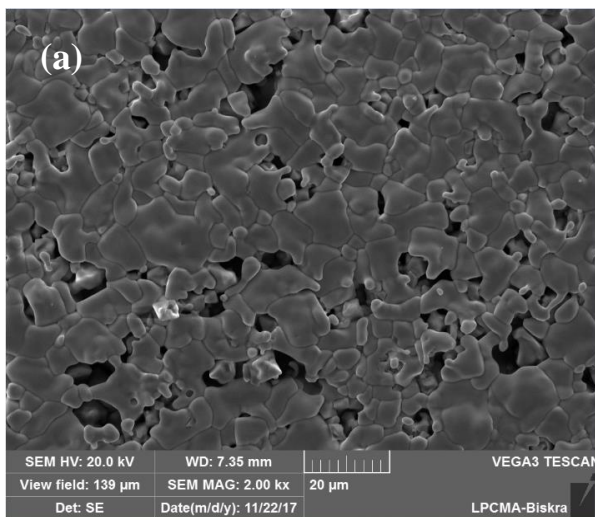


Figure III.8: Evolution de la taille moyenne des grains de l'échantillon $0,46\text{PbZrO}_3-0,46\text{PbTiO}_3-0,08\text{Pb} (\text{Cr}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})$ en fonction de la température de frittage .



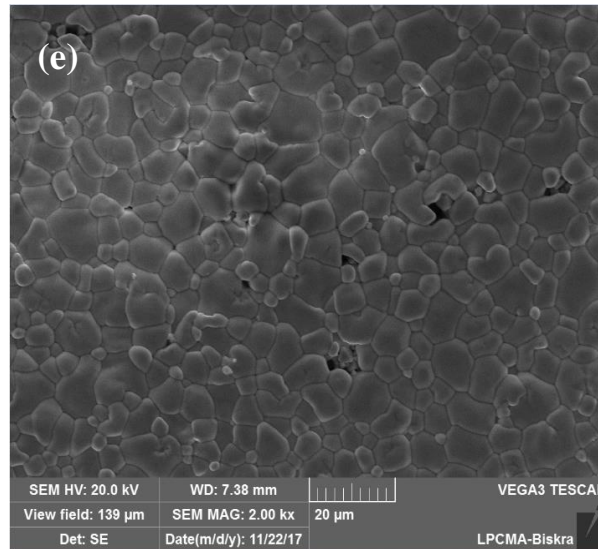


Figure III.9: Les micrographes de PZT-CNS à 1180 °C (a) : 12/46/42, (b) :10/46/44, (c) : 8/46/46, (d) 6/46/48, (e) :4/46/50

La figure III.9 présente les micrographes du MEB des échantillons PZT-CNS frittés à la température 1180°C.

Les micrographies des céramiques, montrent que les matériaux sont bien denses, elles justifient les densités élevées (la figure III.9 confirment la densification des matériaux grâce aux mécanismes de diffusion de la matière au cours du frittage). Elles montrent aussi une porosité intergranulaire très faible et une distribution étroite des grains dans chaque échantillon. On observe que la taille moyenne des grains des cinq échantillons, calculer par le logiciel image J, varie entre 6,64 μm et 7,51 μm et la distribution des grains est uniforme.

Il est évident que les porosités ne sont pas entièrement éliminées au cours du frittage pour les cinq compositions, ce qui pourra influencer les propriétés électriques et électromécaniques de ces matériaux pérovskites lesquelles sont très dépendantes de leurs microstructures.

La figure III.10 décrit l'évolution de la microstructure avec le pourcentage des dopants des échantillons frittés à 1180 ° C. La taille des grains augmente avec l'augmentation du taux de titan et atteint une valeur maximale pour l'échantillon N° 3 (7.51 μm) puis elle diminue jusqu'à (6.89 μm) pour l'échantillon N° 5.

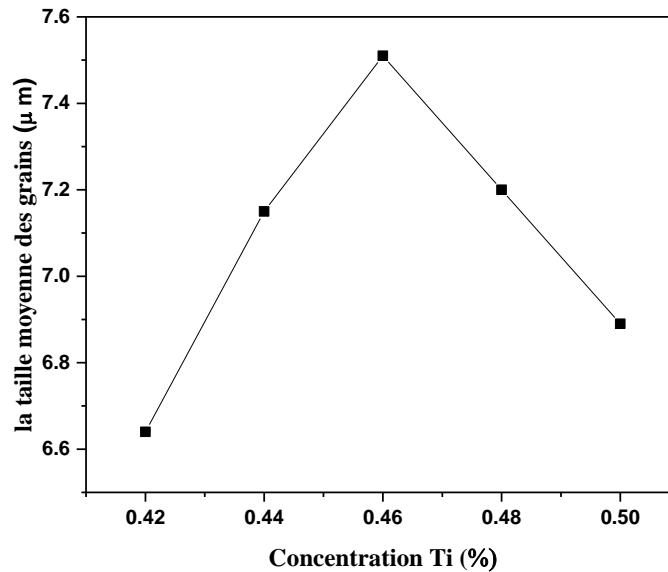


Figure III.10: Evolution de la taille moyenne des grains en fonction de la concentration de titane Ti (%) à 1180 °C.

III.5.3.2. Analyse spectrométrique dispersive en énergie (EDS)

Cette analyse permet l'identification des éléments constituant notre céramique ainsi que l'observation ou non des phases secondaires. Les résultats d'analyse pour les échantillons N°4 (10/46/44) et N°3 (8/46/46) frittés à 1180 °C sont présentés dans les figures III.11 (a, b).

On peut observer clairement les pics détectant des éléments principaux de « Pb, Zr, Ti, O » et les pics des dopants « Cr, Ni, Sb » pour les deux échantillons et l'absence des pics représentent les impuretés. Cette observation est confirmée par les diagrammes de phase analyser par rayons X et par les photographies prises par le microscope électronique à balayage.

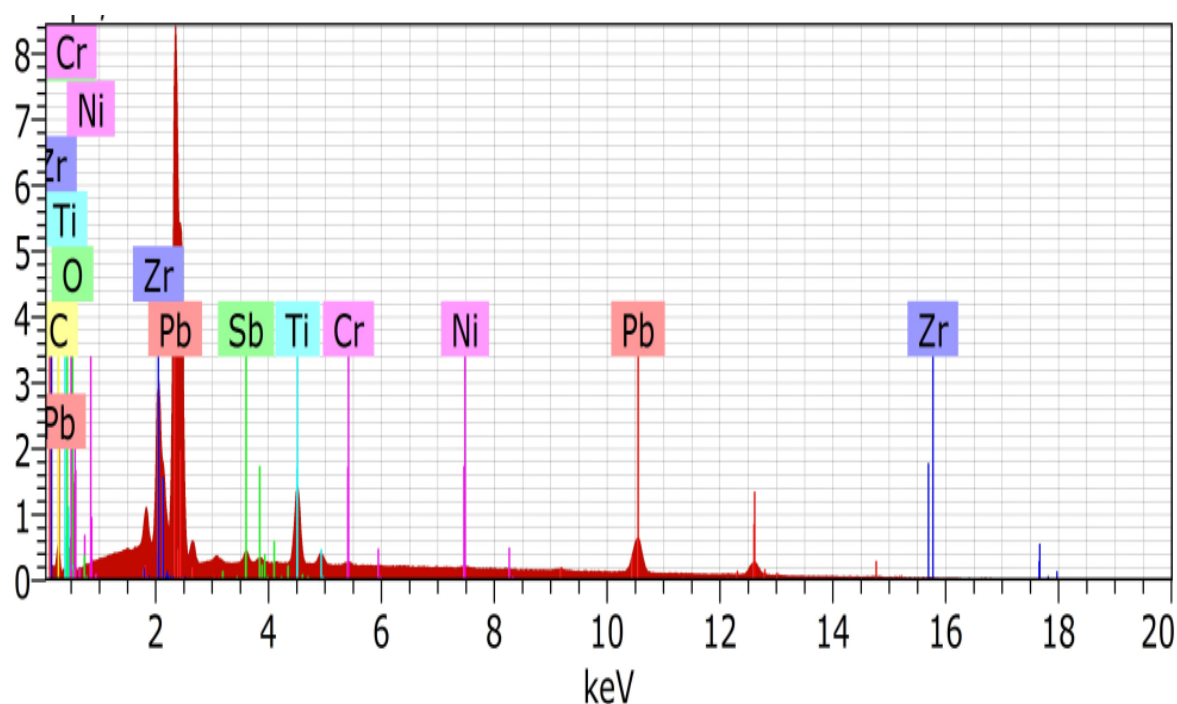


Figure.III.11.a. Spectre du X-EDS pour l'échantillon $0.10\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3\text{0.46PbZrO}_3\text{-0.44PbTiO}_3$

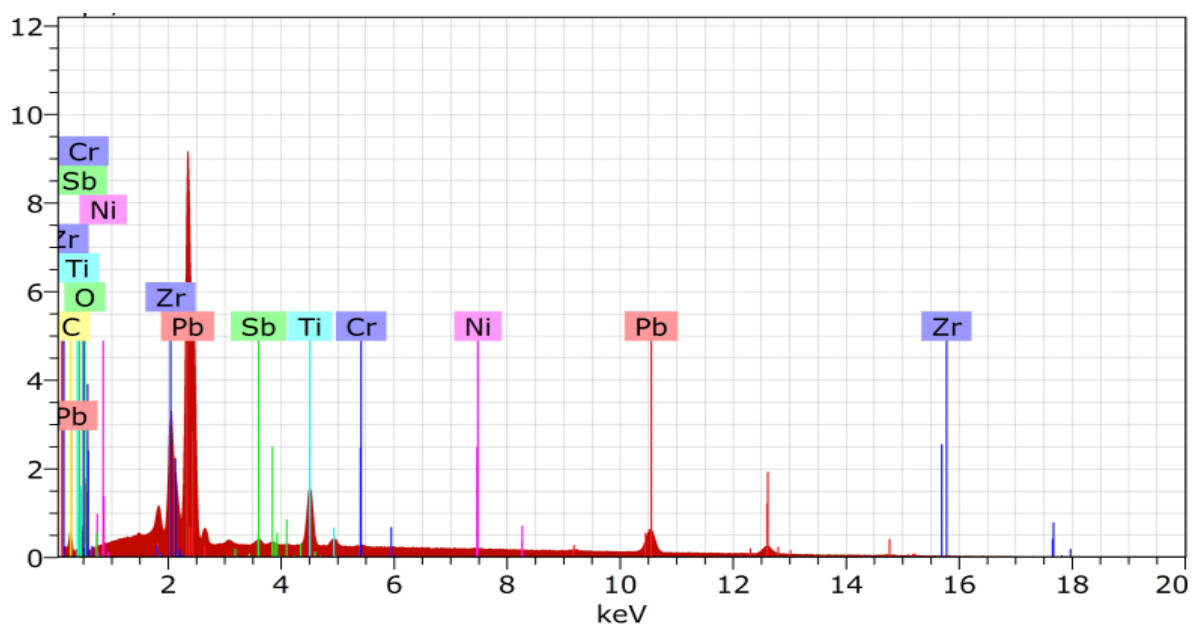


Figure.III.11.b. Spectre du X-EDS pour l'échantillon $0.08\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3\text{0.46PbZrO}_3\text{-0.46PbTiO}_3$

III.5.4. Distribution granulométrique

Les mesures granulométriques sont effectuées en voie liquide avec un granulomètre à diffusion Laser Malvern-Mastersizer 2000- Hydro 2000G. La poudre est mise en suspension dans 600 ml d'eau en ajoutant d'hexamétaphosphate de sodium (dispersant) et elle est dispersée par ultrasons pendant 15 minutes.

L'analyse granulométrique des poudres de PZT-CNS pour différents échantillons frittés à la température 1180 °C sont données ci-dessus :

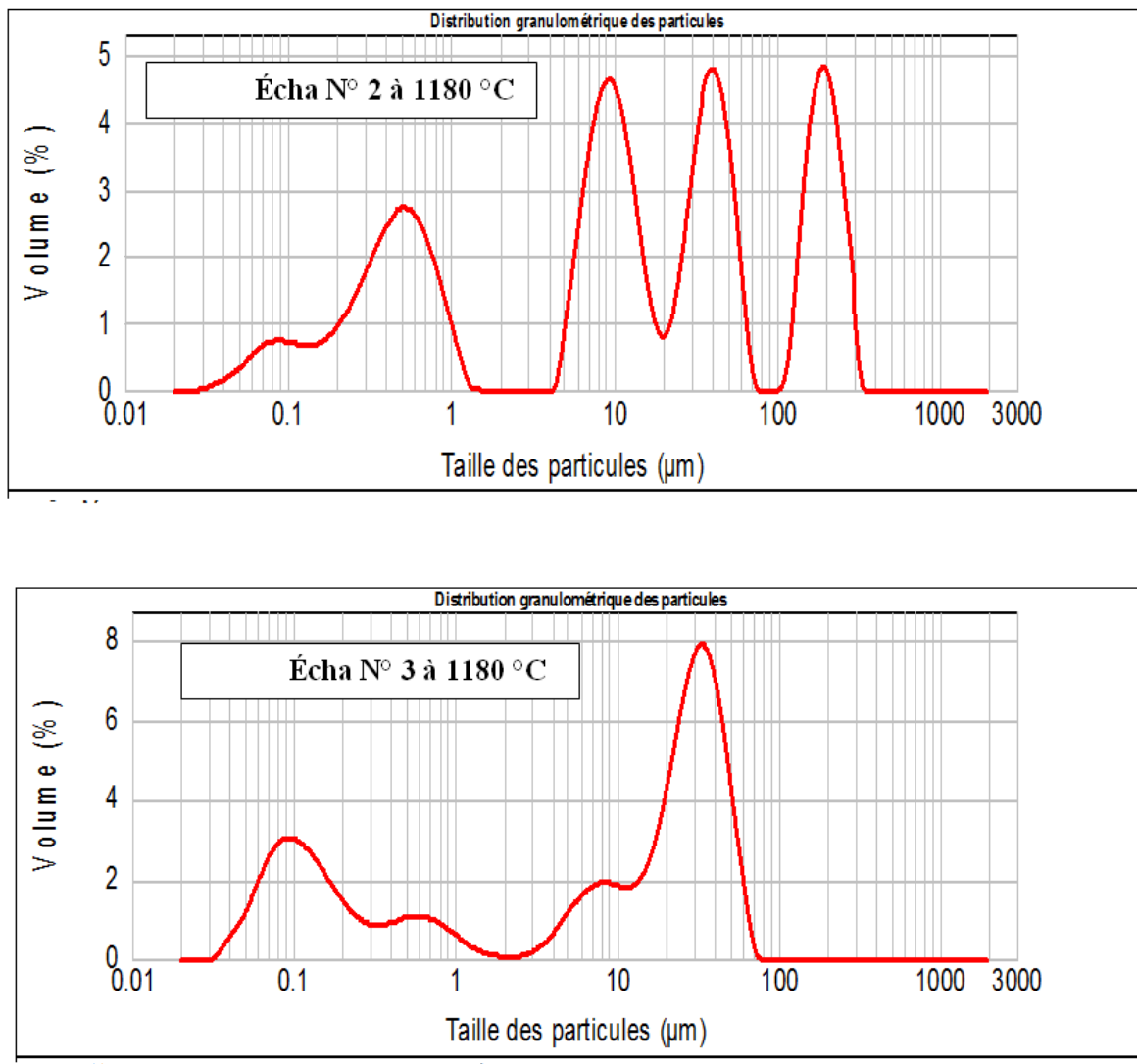


Figure.III.12 : Distribution granulométrique laser de quelques échantillon à la température 1180°C.

La granulométrie de la poudre est un paramètre essentiel pour l'étude de la morphologie des matériaux. Les poudres de PZT-CNS étudiés présentant trois ou quatre populations pour

les différents échantillons dans une gamme de 0.20 μm et 300 μm . Pour les deux cas présentés sur la figure III.12. Le diamètre moyen des particules :

Pour la composition 10/46/44 : (d (0.5) :12 .701 μm).

Pour la composition 08/46/46 : (d (0.5) :15 .753 μm).

Le diamètre des grains augmente avec l'augmentation de la température et le taux de titan. Pour former une solution plus dense et presque non poreuse à la température 1180 °C (écha N° 3). Cette observation est confirmée par les diagrammes de phase analysés par rayons X et par les photographies prises par le microscope électronique à balayage.

III.6. Etude structurale des PZT-CNS

La figure III.13 montre les spectres DRX typiques de la phase rhomboédrique (R) et la phase tétragonale (T). En dessous de la température de curie, la structure de la céramique piézoélectrique de type PZT se présente sous la forme de deux phases : l'une tétragonale (T) correspondant à la composition riche en Titane, l'autre rhomboédrique (R) correspondant à la composition riche en Zirconium. Dans la structure rhomboédrique (R), la raie (200) reste inchangée (fig.III.13-a). Dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002) [25,26] (fig.III.13-b).

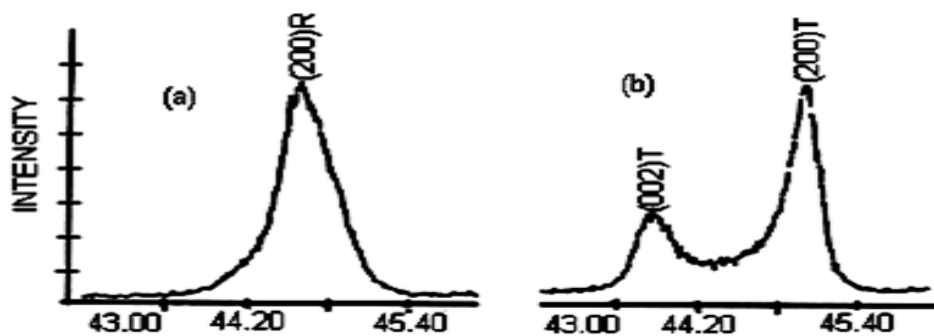


Figure III.13 : Spectres typiques de DRX des phases: a) Rhomboédrique (R) ;b) Tétragonale (T)

La frontière morphotropique de phase (T+R) est déterminée par la méthode d'addition géométrique, c'est-à-dire l'observation des allures des raies diffractées.

L'allure des raies diffractées par les échantillons ou coexistent les deux phases tétragonale et rhomboédrique (T+R) peut être représentée par trois types de diagramme de diffraction [27]. (fig.III.14-a,b,c).

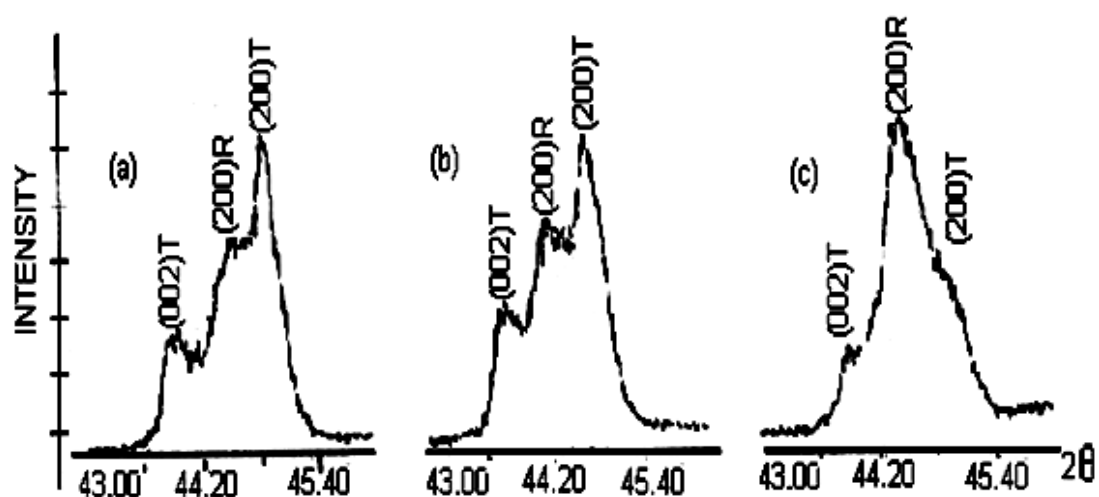


Figure III.14: Les spectres typiques de DRX des phases Tétraogonale +Rhombohédrique (T+R).

Il est à noter que de nombreux chercheurs ont rapporté que la coexistence des phases tétraogonale (T) et rhomboédrique (R) peut être détecté dans plusieurs régions du spectre de diffractogramme, elle n'est pas comprise dans telle ou telle région du spectre. Le tableau III. 2 ci-dessous résume les régions en 2θ les plus importantes de coexistence des phases R et T [28].

Tableau III. 4 : Région de coexistence des phases Tétraogonale –rhombohédrique et l'indexation des plans correspondant

2θ	$(hkl)_T$	$(hkl)_R$
21-23	(001) et (100)	(100)
30-33	(101) et (110)	(110) et (101)
37-40	(111)	(111) et (111)
43-47	(002) et (200)	(200)
53-56	(112) et (211)	(211), (211) et (211)

Les échantillons frittés à 1180 °C sont soigneusement broyés, puis analysés par diffraction des rayons X pour établir les phases cristallographique : tétraogonale,

rhomboédrique et tétragonale – rhomboédrique. Les échantillons frittés ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre D8 ADVANCE (BRUKER) utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{Cu\ K\alpha1} : 1.54056 \text{ \AA}$). Les diagrammes de diffraction sont enregistrés dans le domaine angulaire $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ qui semble être suffisant pour l'identification des différentes phases.

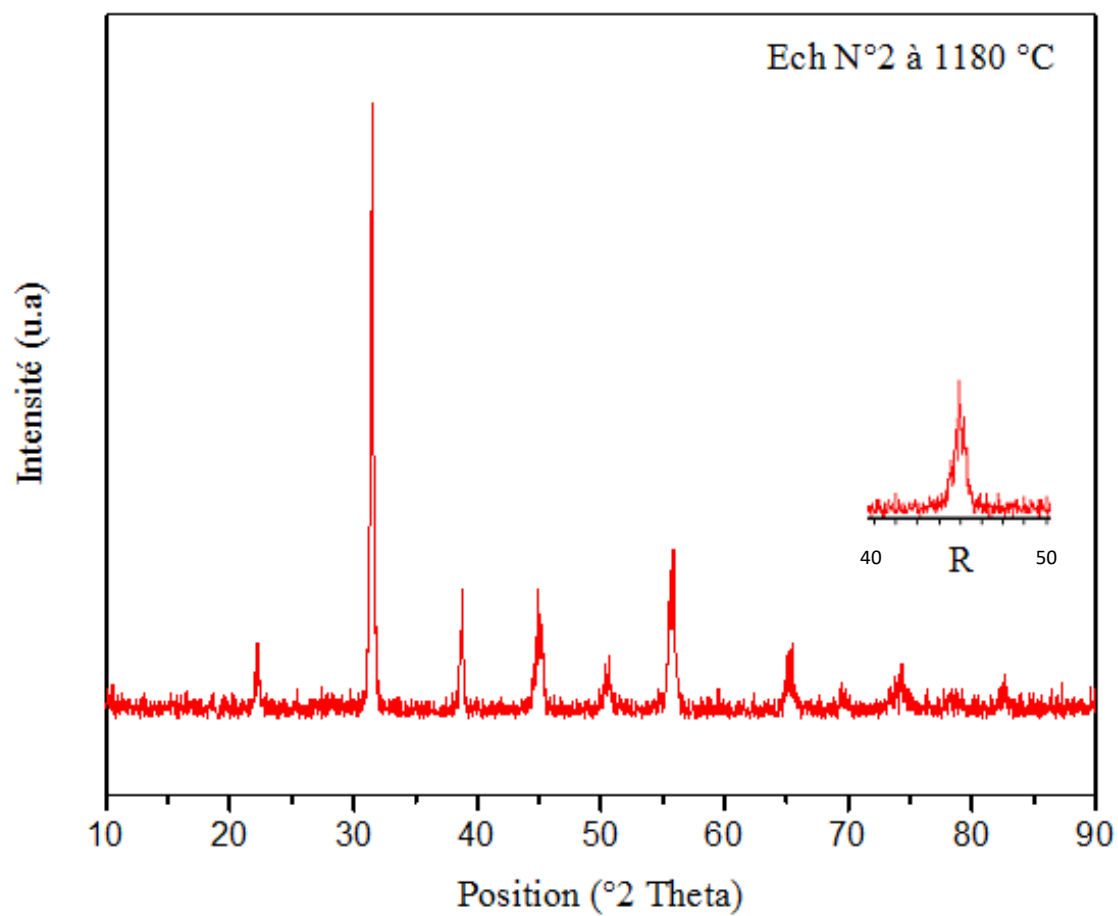
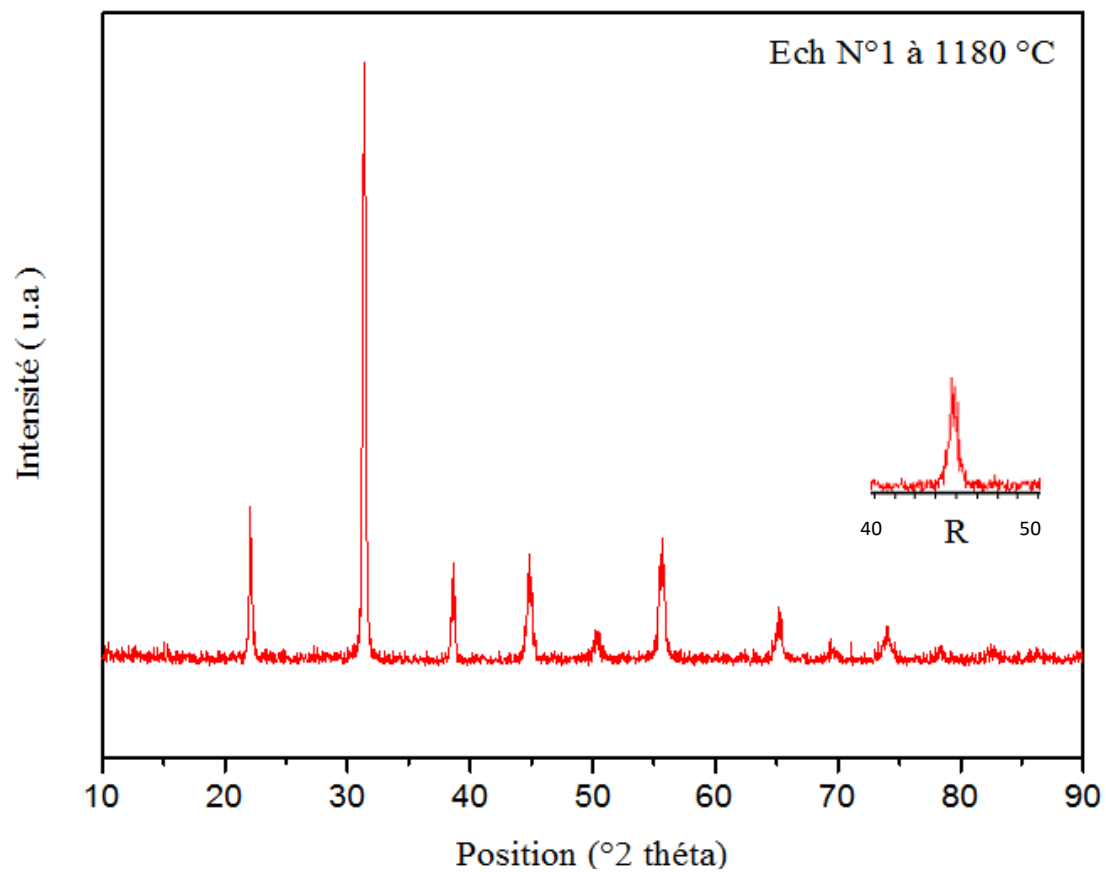
La diffraction du rayon X sur tous les échantillons de PZT-CNS est effectuée à l'ambiante. Les résultats obtenus concernant nos compositions, sont représentés par leurs diffractogrammes (Fig.III.15) et sur les tableaux (III.5, III.6)

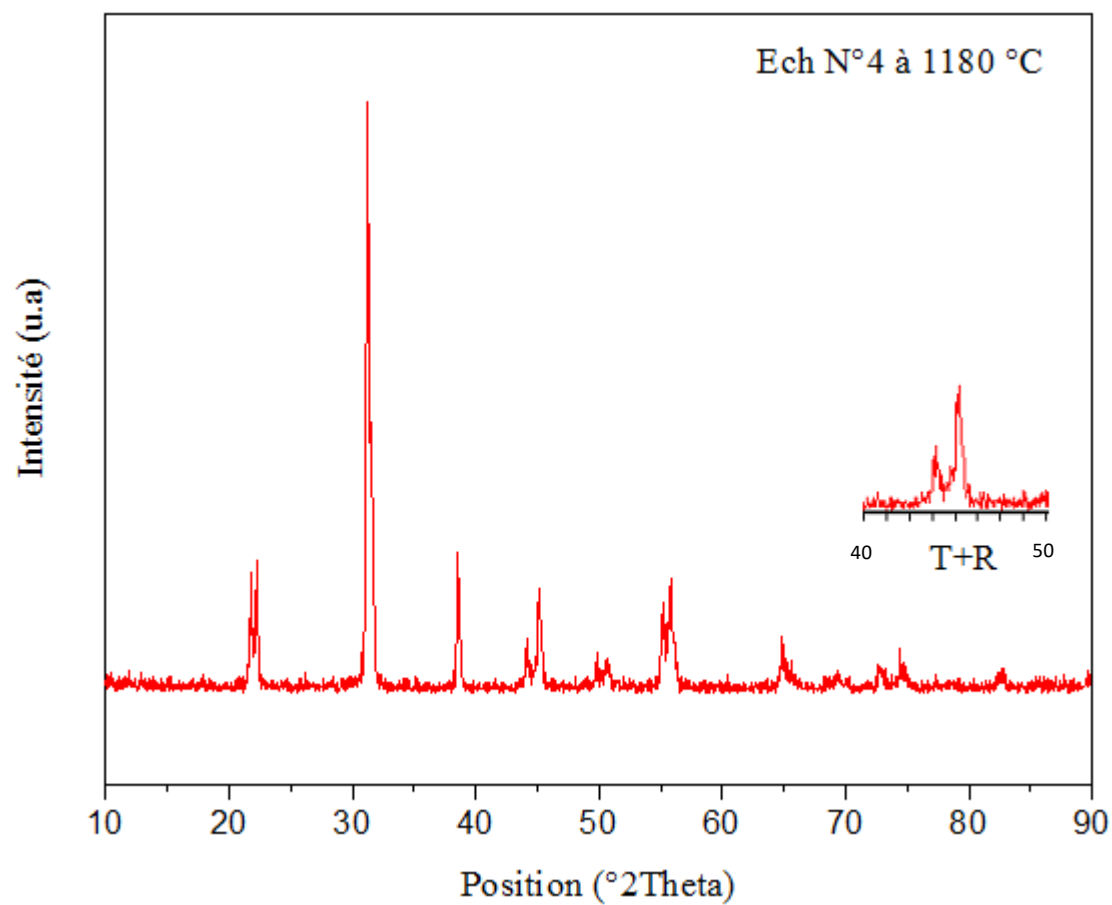
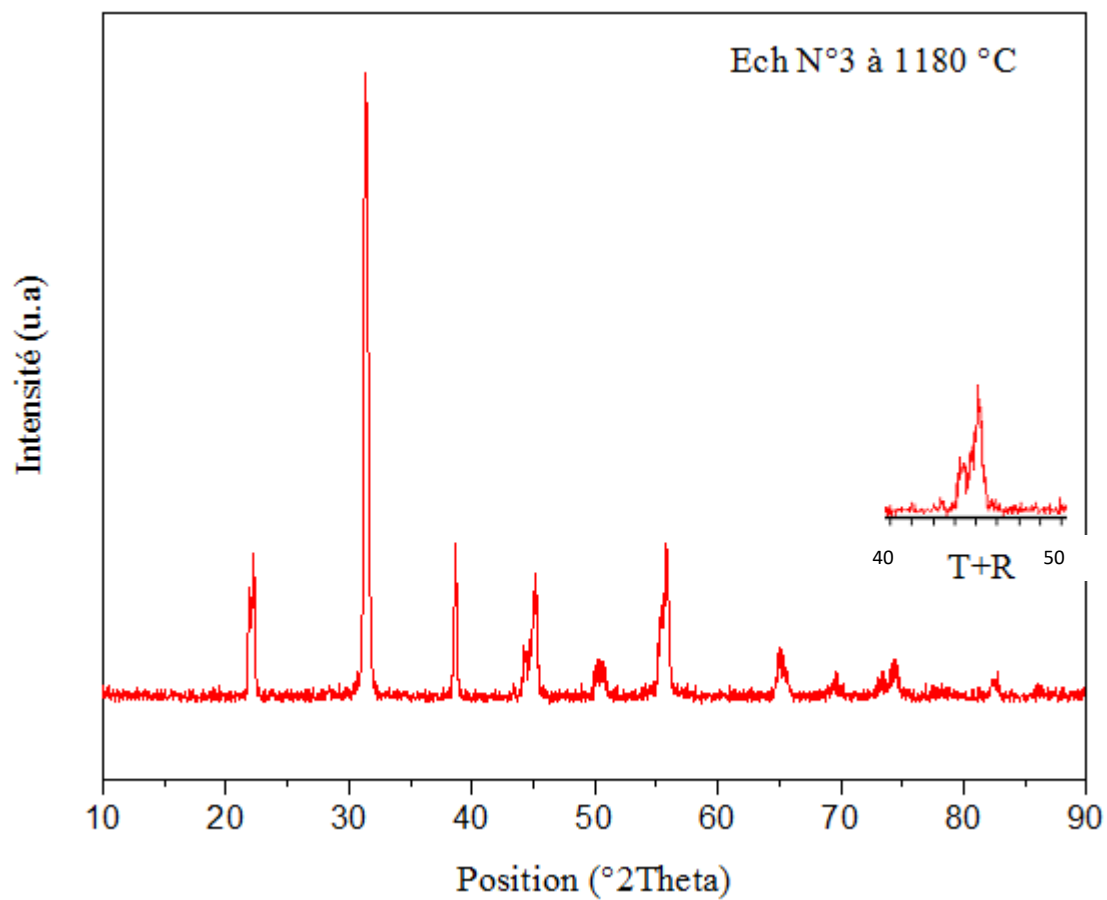
Tableau III.5: Nature des phases cristallographiques à la température de frittage 1180 °C

N°	Echantillons	Phase Cristallographique
1	$0.12\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3 - 0.46\text{PbZrO}_3 - 0.42\text{PbTiO}_3$	R
2	$0.10\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3 - 0.46\text{PbZrO}_3 - 0.44\text{PbTiO}_3$	R
3	$0.08\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3 - 0.46\text{PbZrO}_3 - 0.46\text{PbTiO}_3$	T+R
4	$0.06\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3 - 0.46\text{PbZrO}_3 - 0.48\text{PbTiO}_3$	T+R
5	$0.04\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3 - 0.50\text{PbTiO}_3 - 0.50\text{PbZrO}_3$	T

Tableau III.6: Nature des phases cristallographiques de la composition « N° 3 » à température de frittage 1100 ,1150 et 1180 °C

La composition « N° 3 »	Nature des phases
à T fritt. 1100°C	tétragonale et rhomboédrique (T+R)
à T fritt. 1150°C	tétragonale et rhomboédrique (T+R)
à T fritt. 1180°C	tétragonale et rhomboédrique (T+R)





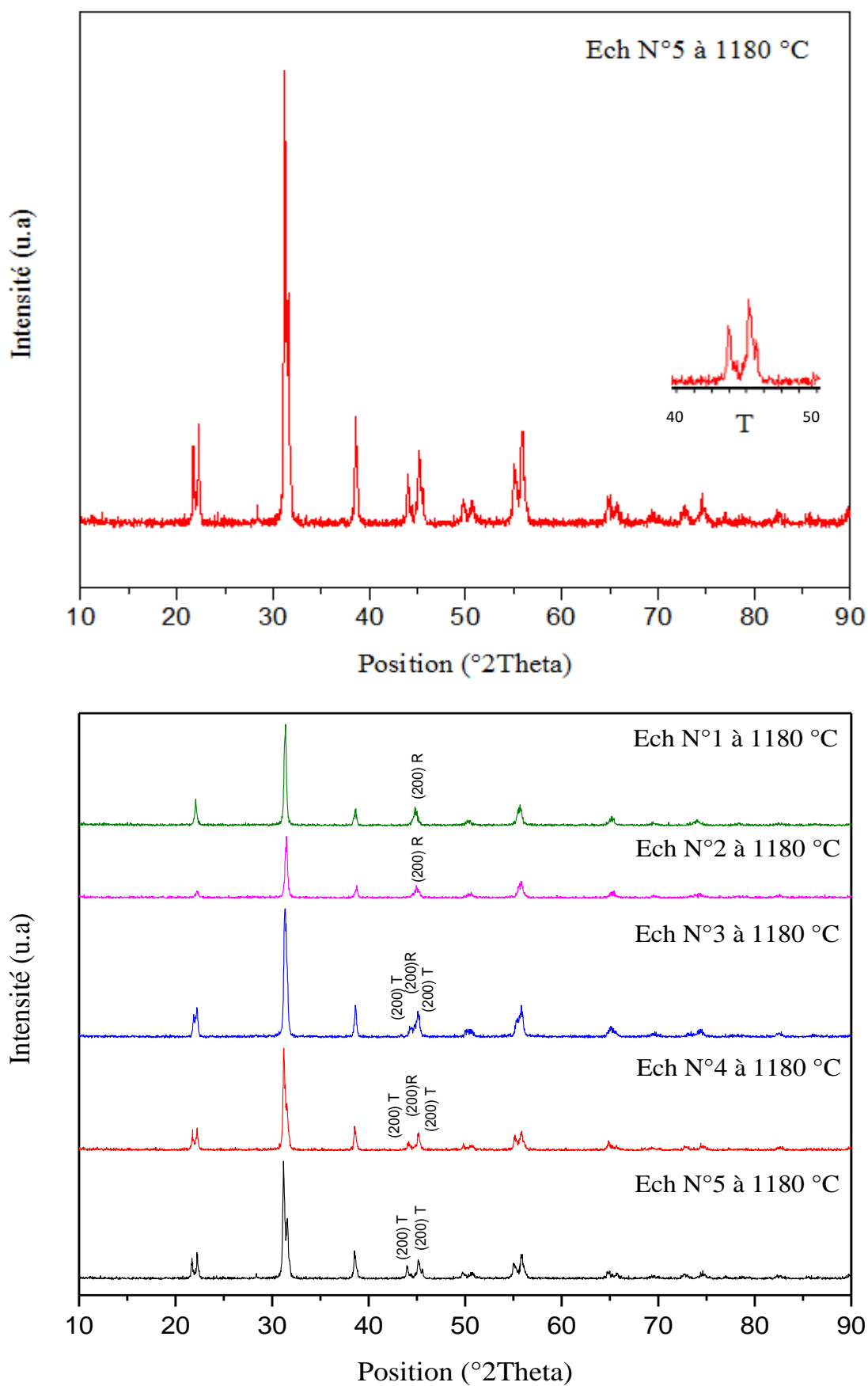


Figure III. 15 : Diffractogrammes des céramiques PZT-CNS frittées à 1180 °C.

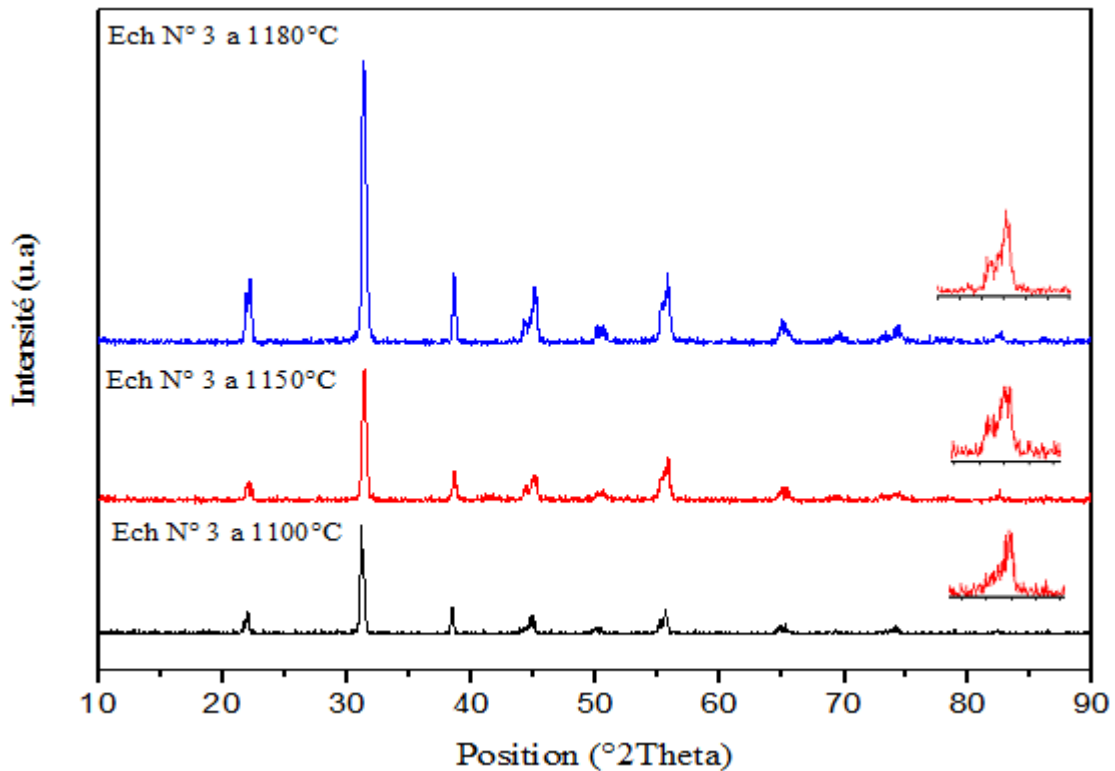


Figure III. 16 : Diffractogrammes des céramiques PZT-CNS de la composition (N° 3) frittées à différentes températures de frittage.

A partir de ces résultats, on constate qu'il y a une région où les deux phases tétragonale et rhomboédrique coexistent. La coexistence des phases (T+R) est caractérisé par les pics (002)T,(200)T et (200)R dans le domaine 42-46°. Cette région est détectée pour les compositions N° 3 (Ti = 46 %) et N° 4 (Ti = 48 %) à 1180 °C. Par contre les compositions correspondent à $Ti \leq 46 \%$, montre que le matériau obtenu est de structure rhomboédrique et à $Ti \geq 48 \%$ la structure est tétragonale. On constate aussi l'absence de la phase parasite (pyrochlore) pour tous les échantillons frittés à 1100, 1150 et 1180 °C.

D'après les données expérimentales (tableau III.4), on constate que la largeur (ΔX) de la zone morphotropique des deux phases (T+R) varié avec la concentration du dopage.

$$\Delta X = 6 \%$$

Donc le dopage par (Cr,Ni,Sb) augmente la largeur de la frontière morphotropique de phase et la déplace vers les régions riches en titane

III.7. Evaluation des quantités relatives des deux phases tétragonale et rhomboédrique

L'analyse par addition géométrique de l'ensemble des trois raies du spectre d'un échantillon de la zone de coexistence des deux phases (T + R) nous permet d'estimer la quantité de chaque phase pour chaque échantillon.

Les quantités des deux phases ferroélectriques sont liées à la concentration x . La détermination des quantités relatives des deux phases (T% et R%) est établie à partir de l'intensité des raies caractéristiques (002)_T, (200)_T et (200)_R en utilisant les relation suivantes.

$$\%T = 100 - \%R \quad \text{Eq. III.1}$$

$$\%R = I_{R(200)} / (I_{R(200)} + I_{T(200)} + I_{T(002)}) * 100 \quad \text{Eq. III.2}$$

La quantité moyenne X' des deux phases tétragonale et rhomboédrique dans la série est calculée à partir de la loi de levier [29].

$$\frac{W_R}{W_T} = \frac{X_R - X'}{X' - X_T} \quad \text{Eq. III.3}$$

Avec:

W_T : quantité de la phase tétragonale (%T).

W_R : quantité de la phase rhomboédrique (%R).

X_T et X_R : concentration limites de la zone morphotropique de phase.

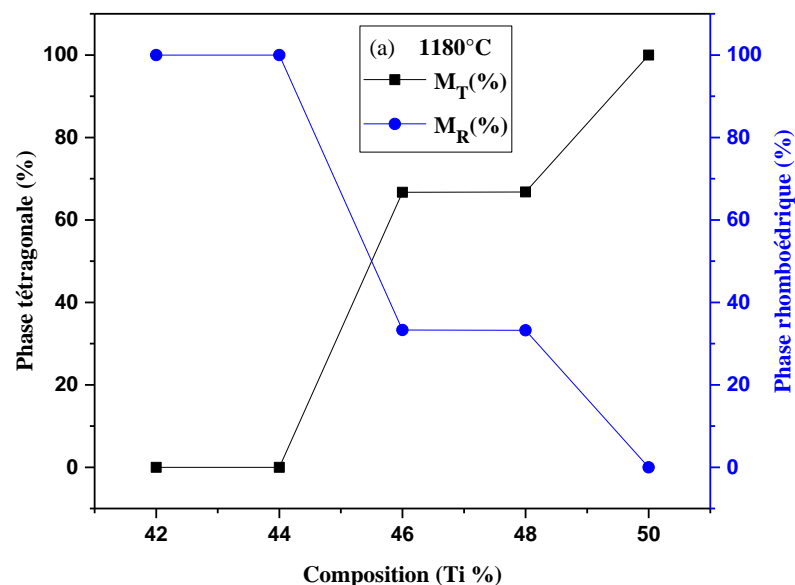
X' : concentration moyenne à l'intérieur de la zone morphotropique de phase.

Les résultats des quantités pour chaque phase sont donnés dans le tableau III.7.

Tableau III.7: Pourcentages et quantité moyenne des phases quadratiques et rhomboédriques.

température	x	%T	%R	W _T /W _R	X'	X' _{moy}
1180°C	42	00,0000	100,0000	-	-	45,0062
	44	00,0000	100,0000	-	-	
	46	66,6924	33,3076	2,0023	45,9998	
	48	66,7623	33,2376	2,0086	44,0127	
	50	100,0000	00,0000	-	-	
1150°C	42	00,0000	100,0000	-	-	49,9740
	44	00,0000	100,0000	-	-	
	46	66,7039	33,2960	2,0033	49,9740	
	48	100,0000	00,0000	-	-	
	50	100,0000	00,0000	-	-	
1100°C	42	00,0000	100,0000	-	-	45,0033
	44	00,0000	100,0000	-	-	
	46	66,5761	33,4238	1,9918	45,9963	
	48	66,7241	33,2758	2,0051	44,0103	
	50	100,0000	00,0000	-	-	

La figure III.17 (a,b,c) donne La variation des pourcentages des phase quadratiques et rhomboédriques avec la composition en Ti à différentes températures de frittage pour l'ensembles des échantillons .



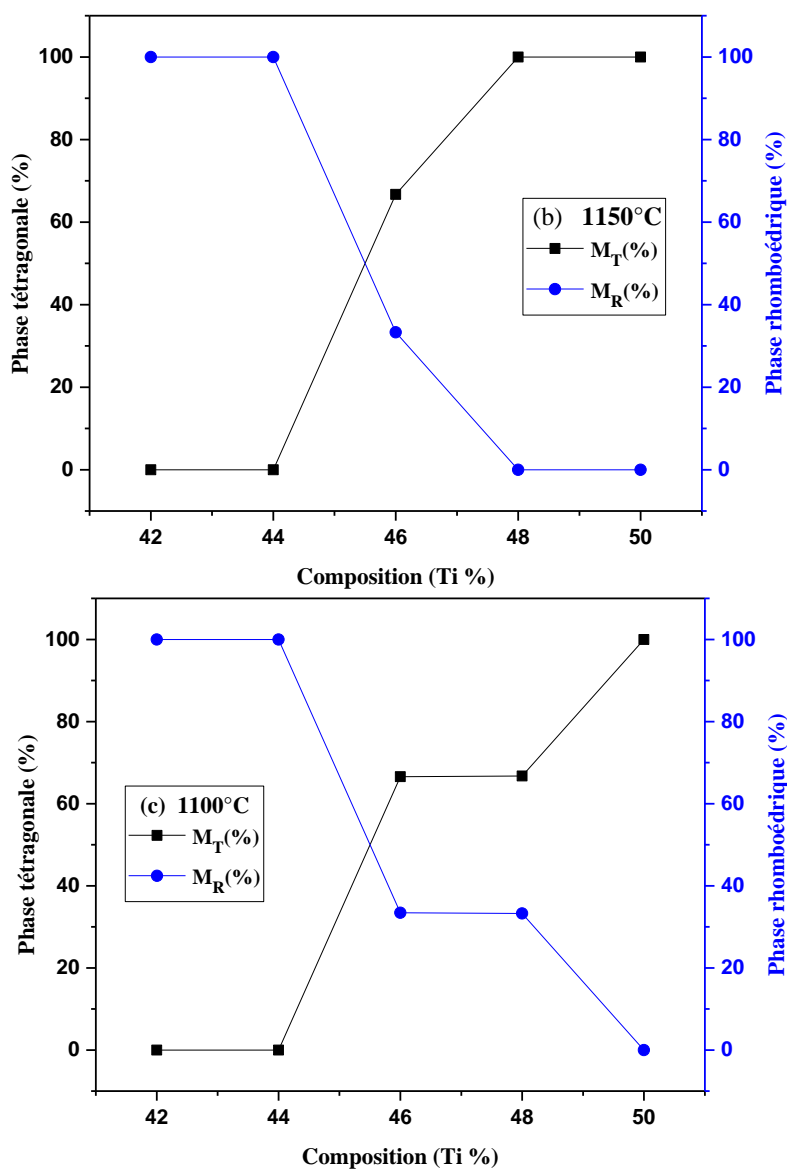


Figure .III.17. : La variation en pourcentage des deux phases T et R des céramiques en fonction de la composition en Ti.

Nous remarquons qu'au fur et à mesure que la valeur de x augmente, la quantité de la phase quadratique augmente, quant à la quantité de la phase rhomboédrique diminue. Les résultats obtenus des quantités des deux phases tétragonale et rhomboédrique (%T, %R) montrent qu'il y a une concentration moyenne où les deux phases coexistent simultanément.

L'analyse des courbes qui donne la variation en pourcentage des deux phases R et T montre qu'il existe un domaine important où les deux phases coexistent, pour la température 1180°C et 1100°C ce domaine est compris entre [46-48] alors que pour la température 1150°C à $x = 46$. La frontière morphotropique de phase tend vers les régions riches en titane.

III.8. Evolution des paramètres de maille

▪ Evolution des paramètres de maille en fonction de la température de frittage

Les paramètres de maille des différentes compositions frittés à 1180 °C résumés dans le Tableau III.8 sont calculés à partir des distances interréticulaires d_{hkl} donné directement par le logiciel X'Pert High Score.

Tableau III. 8 : Les paramètres de maille à la température de frittage 1180 °C.

x %	paramètres de maille			
	a_T	c_T	a_R	c_T/a_T
42	-	-	4,0382	-
44	-	-	4,0218	-
46	4,0118	4,0820	4,0422	0,9912
48	4,0046	4,0926	4,0312	1,0219
50	4,0052	4,1054	-	1,0250

Tableau III. 8 : Les paramètres de maille à différente température de frittage.

x %	T (°C)	paramètres de maille			
		a_T	c_T	a_R	c_T/a_T
46	1100	4,0270	4,1150	4,0876	1,0218
	1150	4,0196	4,0856	4,0458	1,0164
	1180	4,0118	4,0820	4,0422	0,9912

Compte tenu de l'intérêt que nous portons aux changements des paramètres de maille en fonction de la température, nous avons étudié l'influence de la température de frittage (à 1100°C, 1150°C, 1180°C) sur les paramètres de maille des deux structures tétragonale et rhomboédrique de l'échantillon N° 3 (8/46/46).

La figure III.18 montre une illustration de l'évolution des paramètres de maille (a_R , a_T , c_T) et le rapport de distorsion c_T/a_T en fonction de la température de frittage.

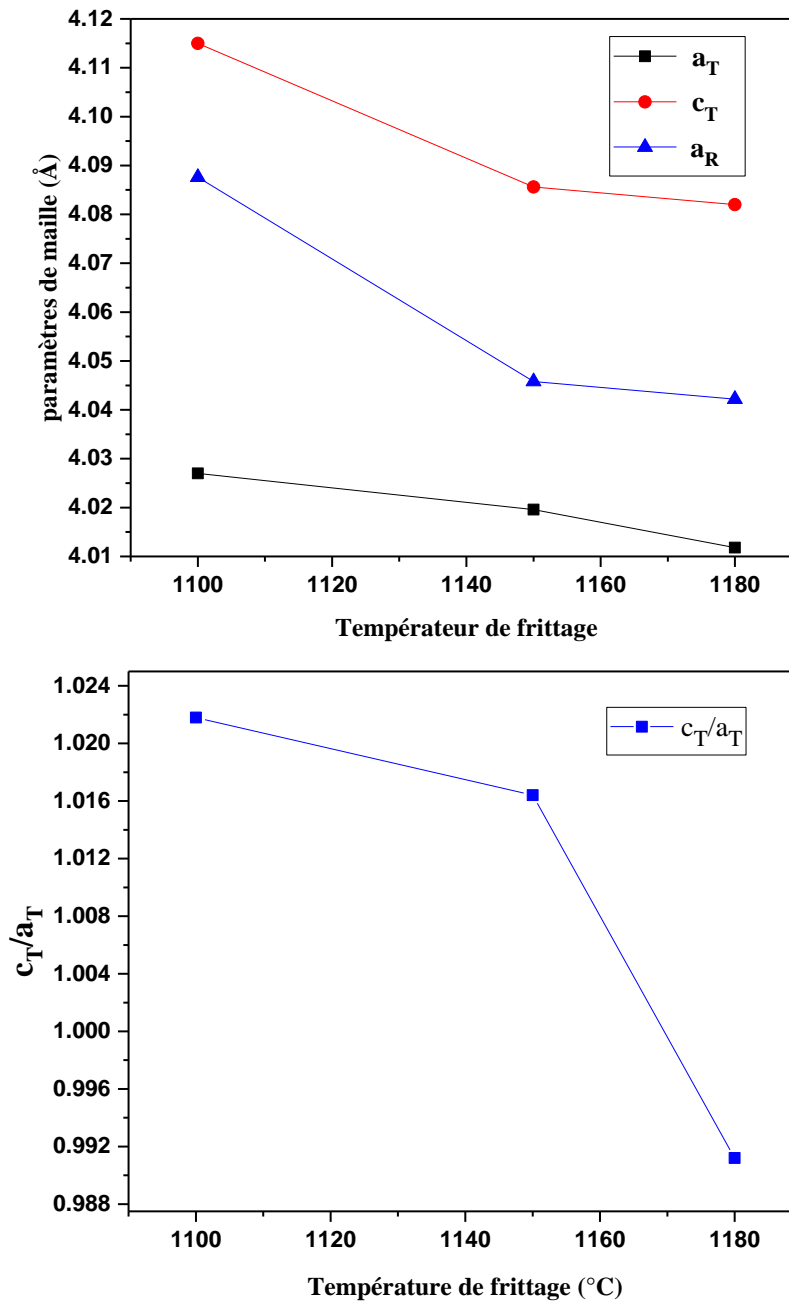
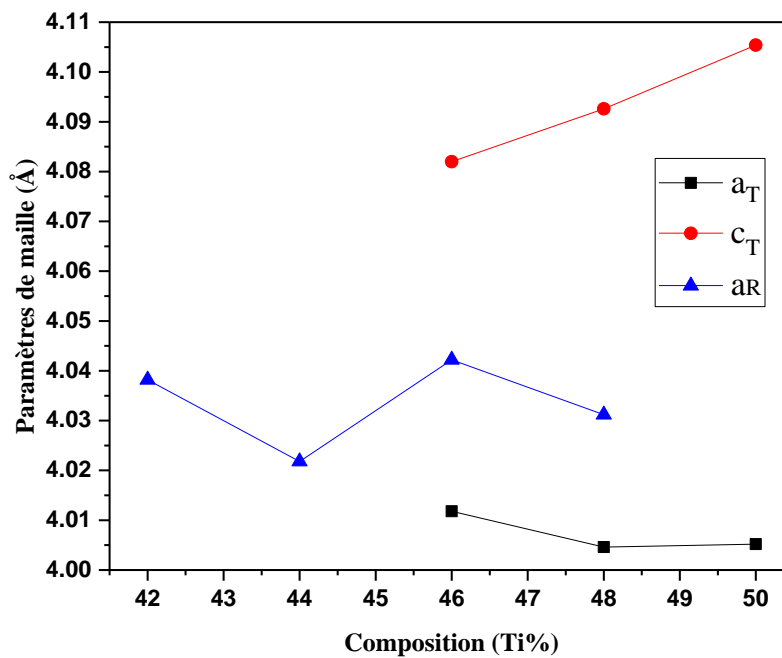


Figure III. 18 : Evolution des paramètres de maille et de rapport de distorsion de l'échantillon N° 3 (8/46/46) en fonction de la température de frittage

On voit bien que la valeur du paramètre de maille (a_R) varié d'une façon très légère et reste presque la même lorsqu'on passe de la température de frittage de 1150 à 1180 °C, la même remarque constatée pour les deux paramètres (a_T , c_T). La structure de PZT-CNS est stable, cette stabilité peut être reliée à la diminution du rapport de distorsion c_T/a_T à la température optimale 1180 °C.

▪ Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition

A une température fixe à 1180 °C, nous avons étudié l'évolution des paramètres de maille de la solution $(0.54-x)\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-0.46\text{PbZrO}_3$ en fonction de la composition en Ti (la figure III. 19). On constate que ces paramètres sont très sensibles à la variation de la composition et la distorsion de la structure pérovskite c_T/a_T augmente lorsque la concentration en Ti croit. La phase tétragonale montre que le paramètre a_T diminue et c_T augmente quand la concentration de Ti augmente. Le paramètre a_R de la phase rhomboédrique diminue avec l'augmentation de la concentration de Ti dans la phase morphotrope (FMP) qui présentent une coexistence des deux phases quadratique et rhomboédrique.



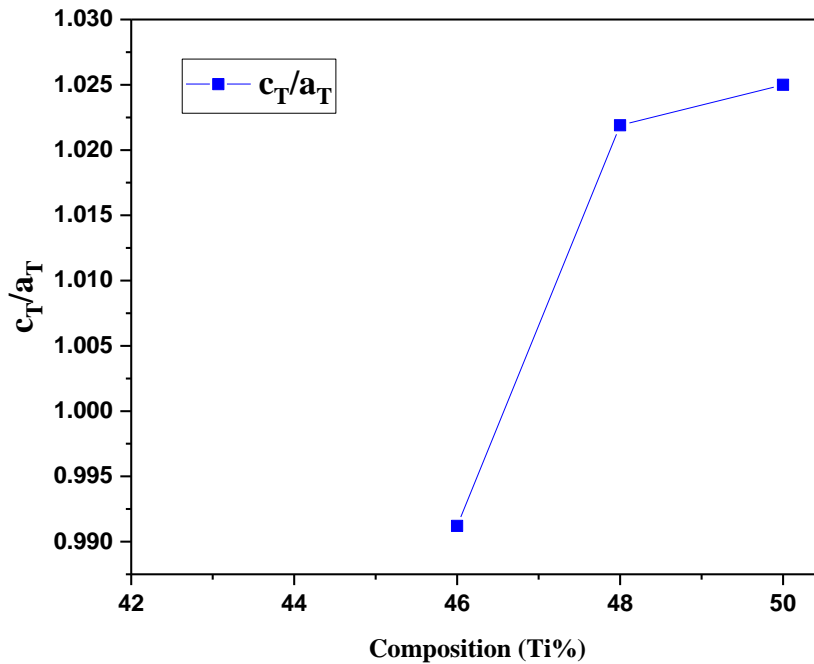


Figure III. 19: Evolution des paramètres de maille et de rapport de distorsion en fonction de la composition en Ti (%).

L'influence de la substitution de Zr/Ti sur les paramètres de la structure peut être expliquée par la différence entre les rayons ioniques du Ti et Zr (0,68 et 0,79 Å° respectivement).

La coexistence des phases T + R est due à la variation de la composition de rapport Zr/Ti. Ceci peut être expliqué par la variation de composition microscopique produite dans les matériaux, qui ne peut pas fournir une vraie homogénéité dans les solutions solides.

III.11. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté l'ensemble des caractérisations effectuées :

- La microscopie électronique à balayage (MEB).
- Analyse spectrométrique dispersive en énergie (EDS).
- La diffraction des rayons X(DRX).

Pour localiser les compositions des céramiques PZT-CNS correspondantes à la zone de coexistence des phases tétragonale-rhomboédrique (T+R) dans le système ternaire de formule générale : $(0.54-x) \text{Pb}(\text{Cr}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3 - 0.46\text{PbZrO}_3$, où $42 \leq x \leq 50$.

Les structures cristallographiques des céramiques PZT ont été caractérisées par la méthode habituelle DRX. A partir de cette méthode nous avons montré la coexistence de la

phase tétragonale-rhomboédrique (T+R) qui se trouve approximativement à $x = 46, 48$ à la température de frittage 1180 °C.

L'effet de la température de frittage sur la densité et la porosité a été étudié afin d'optimiser la température de frittage optimale qui correspond à la température 1180 °C.

Les paramètres de maille des deux structures tétragonale et rhomboédrique varié avec la variation de la composition Zr/Ti.

La répartition des grains est presque uniforme sur la totalité de la surface de l'échantillon, la taille moyenne des grains augmente significativement avec l'augmentation de la température de frittage. Pour former une solution plus dense et presque non poreuse à la température 1180 °C. Pour tous les échantillons, on note qu'aucune phase parasite comme le pyrochlore n'est observé sur les micrographies du MEB. Cette observation est confirmée par les diagrammes de phases analysés par rayons X et par l'Analyse spectrométrique dispersive en énergie (EDS).

Références bibliographiques

- [1] **A. Bouzid**, Contribution à la compréhension des phénomènes de dissipation d'énergie dans les céramiques piézo-électriques de type PZT : Effets du dopage au potassium et au niobium, thèse doctorat en génie des matériaux, Lyon. France, (2002).
- [2] **M. ABBA, Z. Necira, N. Abedessalem, A. Meklid, H. Menasra, A. Boutarfaia** Elaboration et caractérisation diélectrique d'un matériau ferroélectrique de type pzt dope, *J. Fund. App. Sci.*, 5 (2). pp 221-230. (2013).
- [3] **K. Kakegqwa, J. Moh, H. Takahashi**. Compositional fluctuation and Properties of Pb (Zr, Ti)O₃. *Solid State Commun.* 24 (11) .pp 769-772. (1977).
- [4] **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*, 163. pp 103-113. (1995).
- [5] **P. Ari-gur and L. Benguigui**, X-ray study of the PZT solid solution near the morphotropic phase transition. *Sol. Stat. Communn.* 15. pp 1077- 1079.(1974)
- [6] **O. Tomeji , ET al**, perovskite formation process in Pb(Ti, Zr)O₃ ceramics containing SiO₂, Japan. (1973).
- [7] **A .Richard ET al**, *J. Am Ceram, Sos.* 56 (9). pp 486-488. (1973).
- [8] **N. Abdessalem**, La frontière morphotropique de phase (FMP) dans le système ternaire : xPbZrO₃-yPbTiO₃-zPb(Cr^{1/5}Zn^{1/5}Sb^{3/5})O₃, Mémoire de magister, Université de Biskra. Algérie, (2001).
- [9] **S. Zahi, et al**, Dielectric and piezoelectric properties of PbZrO₃-PbTiO₃-Pb(Ni^{1/3},Sb^{2/3})O₃ ferroelectric ceramic system, *Ceram. International* 29, pp 35-39.(2003).
- [10] **K. Mattai**, Synthèse et caractérisation des propriétés piézoélectriques des céramiques dans le systhème ternaire : xPbZrO₃-yPbTiO₃-zPb(Mg^{1/3},Sb^{2/3})O₃. Mémoire de magister, Université de Biskra. Algérie. (2000).

- [11] **A. Bouterfaia**, *Ceram Inter*, 27.pp 91. (2001).
- [12] **Fares Kahoul, Louanes Hamzioui, Zelikha Necira, Ahmed Bouterfaia**, Effect of sintering temperature on the electromechanical properties of $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3-x\text{Sm}(\text{Fe}_{3+0.5}, \text{Nb}_{5+0.5})\text{O}_3$ ceramics, *Energy Procedia* 36 . pp 1050 – 1059 (2013).
- [13] **L. Hamzioui, F. Kahoul, N. Abdessalem, Bouterfaia Ahmed**, Study of Dielectric and Piezoelectric Properties in the Ternary System $\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}_{0.5}^{3+}, \text{Ta}_{5-0.5}^{5+})_{0.02}]_{1-z}\text{Pz}]_3\text{O}_3$ Doping Effects, *Materials Sciences and Applications*, 3. pp 41-49. (2012).
- [14] **K. Bounab, Z. Necira, H. Menasra, S. Ameid, A. Maklid and A. Bouterfaia**, Perovskite Formation and Dielectric Responses in PZN Modified PMF-PZT Ceramics, *J. Chem. Chem. Eng.* 8 . pp 250-253, (2014).
- [15] **A.Sakri, A. Bouterfaia**, Microstructure and Dielectric Properties of PZS-PLZT Ceramics System, *Materials Sciences and Applications*, 4. pp 478-482.(2013).
- [16] **L .Benguigui**,*Solid state common*, 11(6) . pp 825. (1972).
- [17] **A. Isupov**, *Sov. Phys Solid State*. 12. pp 1084.(1970).
- [18] **N. uchida and T. Ikeda**, *J. Appl. Phys, Japan* .4. pp 867. (1965).
- [19] **A. I. Kingon, P. J. Terblanche and J. B. Clark**, *ceramics international*. 8. pp 108. (1982).
- [20] **H. Menasra**, Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: $\text{Pb}_{0.95}(\text{La}_{1-z}, \text{Biz})_{0.05}[(\text{Zr}_{0.6}, \text{Ti}_{0.4})_{0.95}(\text{Mn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$, Univ. biskra .Algérie.(2015).
- [21] **N. Vittayakorn · G. Rujjanagul · X. Tan · H. He ·M. A. Marquardt · D. P. Cann** Dielectric properties and morphotropic phase boundaries in the $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ pseudo-binary system, *J Electroceram*, 16, pp 141–149. (2006).
- [22] **A. Bouterfaia &S. E. Bouaoud**, Tetragonal and Co- Rhombohedral Phase existence in the System: $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5} \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$, *Ceramics International*. 22. pp. 281-286. (1996).

- [23] **K. Bounab**, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT. Univ. biskra, Algérie. (2015).
- [24] **O. Ohtaka, R. Von der muhl, J. Ravez**, *Journal of the American ceramic Society*. 78, (3), pp 805-808. (1995).
- [25] **A. I. Kingon, P. J. Terblanche et J. B. Clark**, *ceramics int.* 8. pp.108.(1982).
- [26] **Z.Khorsand, W. Majid**, Effet of solvent on structure and optical properties of PZT nanoparticles prepared by sol-gel method in infrared region, *Ceram Int.* 37. pp 753. (2011).
- [27] **K. Raju, P. Reddy**, Synthesis and characterization of microwave processed PZT material.,*curr Appl Phys* ,10. pp 31. (2010).
- [28] **O. Kribaa** , Etude des caractéristiques microstructurales et électriques de la solution solide : $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sm}_x\text{Nd}_y[(\text{Zr}_{0.55}\text{Ti}_{0.45})_{1-z}\text{Zr}_{2/3}\text{Mo}_{1/3}]_{1/2}\text{Zr}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}]_{1/2}\text{O}_3$ dans le système quaternaire, Univ. biskra .Algérie, (2015).
- [29] **A. Malika**, Synthèse, caractérisation et étude des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT: $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y[\text{Zr}_x\text{Ti}_z(\text{Mo}_{1/3}\text{In}_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y}$, Univ. Biskra. Algérie, (2013).

CHAPITRE IV

**ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES ET LA
SPECTROSCOPIE RAMAN DE LA SOLUTION SOLIDE
PZT-CNS AU VOISINAGE DE LA FRONTIERE
MORPHOTROPIQUE DE PHASE.**

CHAPITRE IV

ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES ET LA SPECTROSCOPIE RAMAN DE LA SOLUTION SOLIDE PZT-CNS AU VOISINAGE DE LA FRONTIERE MORPHOTROPIQUE DE PHASE.

IV.1.Introduction

Les céramiques piézoélectriques de type PZT représentent une catégorie des céramiques les plus utilisées dans l'industrie, à cause de leurs bonnes propriétés diélectriques et piézoélectriques et leurs point élevés de Curie. La majorité des auteurs ont signalé que les propriétés diélectriques et piézoélectriques des céramique de type PZT sont très prononcées dans une région de composition où les deux phases tétragonale et rhomboédriques coexistent.

Plusieurs méthodes sont employées pour localiser les compositions correspondantes à la frontière morphotropique de phase (FMP), parmi lesquelles l'étude des propriétés physiques en fonction de composition en Ti (la constante diélectrique, Facteur de dissipation, La résistivitéetc). L'étude de ces paramètres en fonction de la composition dans la solution solide $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ a montré que l'allure des courbes de chaque paramètre en fonction de la concentration de PZ ou PT présente une discontinuité à des compositions proches de la frontière morphotropique de phase [1].

Le composé PZT dopé d'un mélange d'oxydes (Cr_2O_3 , Sb_2O_3 , NiO) a été étudié structurellement dans le chapitre précédent (chap. III). Il nous a semblé intéressant de compléter cette étude par une caractérisation physique. Il est donc intéressant de voir la réponse diélectrique et spectroscopie Raman sous l'influence de certains paramètres comme le taux de dopage et la température. Nous présenterons également les résultats relatifs à cette étude en se basant sur les résultats d'analyse structurale des rayons X et les résultats des travaux antérieurs [2-3].

Ce chapitre est relatif à l'étude des propriétés diélectriques et physique dans le système Pb $[\text{Zr}_{0.46} \text{Ti}_x(\text{Cr}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})_{(0.54-x)}] \text{O}_3$ en fonction de la composition, la température de frittage, la température de mesure et la fréquence.

IV.2. Synthèse

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

Pour réaliser les mesures diélectriques, les pastilles obtenues après le frittage sont métallisées à l'aide d'une couche mince de la pâte d'argent sur les deux faces. Cette pâte est préparée selon la composition des constituants suivants [4] : Ag₂O (96.3%), Bi₂O₃ (1.5%), Colophane (2.2%), en ajoutant l'eau bi distillée. Après séchage à 60 °C pendant 45 minutes, les pastilles métallisées vont subir une calcination à 750°C pendant trente minutes pour assurer la fusion et l'accrochage de la pâte. Le contrôle de vitesse est nécessaire afin d'éviter le bullage, la carbonisation des composants organiques de la pâte d'argent et avoir des pastilles non poreuses.

IV.3. Résultats et discussion

IV.3.1. Etude des propriétés diélectriques

Une étude diélectrique a été réalisée pour une série de compositions de la solution solide PZT-CNS afin de déterminer l'effet d'excès de dopage sur l'évolution de la partie réelle de la permittivité relative.

Lorsqu'on prend uniquement en considération les propriétés diélectriques, l'échantillon est inséré dans une cellule de mesure entre deux électrodes cylindriques en cuivre électriquement isolées et situées à l'intérieur d'un tube en quartz. Celles-ci sont connectées à un pont d'impédance Agilent LCR mètre 4284 A qui permet des mesures électriques en fréquence allant de 20 Hz jusqu'à 1MHz

IV.3.1. 1. La permittivité diélectrique relative (ϵ_r)

▪ Permittivité et perte diélectrique à la température ambiante

Le Tableau IV.1 regroupe les valeurs de la constante diélectrique et des pertes diélectriques. Les mesures de ces valeurs ont été réalisées à une fréquence de 1 kHz sur tous les échantillons PZT-CNS à la température ambiante pour tous les échantillons frittés à 1100, 1150 et 1180°C.

La composition céramique à PZT-CNS (08/46/46) fritté à 1150 et 1180°C présente la valeur la plus élevée de la permittivité, cela peut être expliqué par la bonne condensation des matériaux élaborés

Tableau IV.1: Constante diélectrique et perte diélectrique des céramiques PZT-CNS à 1100,1150 et 1180 °C

Compositions CNS/Zr/Ti	Permittivité diélectrique			Perte diélectrique		
	1100 °C	1150 °C	1180 °C	1100 °C	1150 °C	1180 °C
12/46/42	1071.4947	845.3148	528.5458	0.02871	0.04623	0.03843
10/46/44	685.2294	991.1871	701.8624	0.01878	0.0216	0.03384
08/46/46	590.0563	1125.6241	1137.6849	0.01015	0.01268	0.02971
06/46/48	735.87705	579.2711	624.3641	0.00800	0.01155	0.03204
04/46/50	519.7964	740.0419	614.9404	0.00652	0.00913	0.03405

▪ Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température

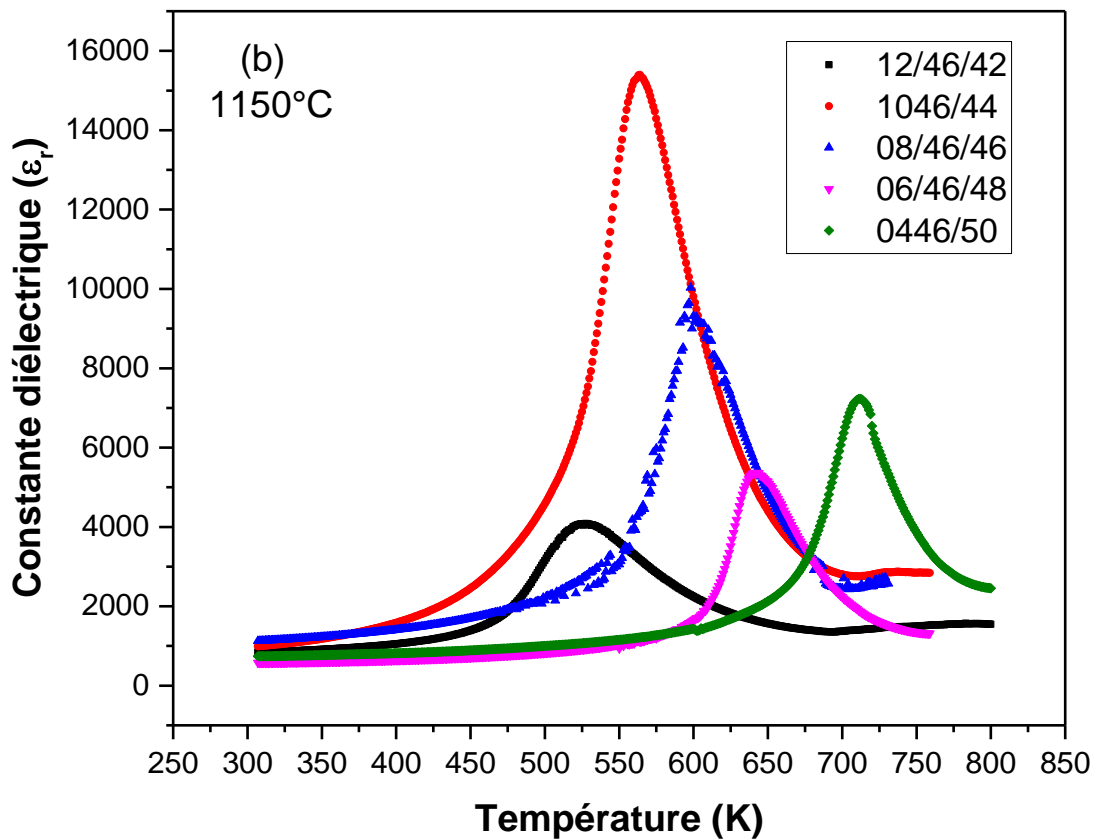
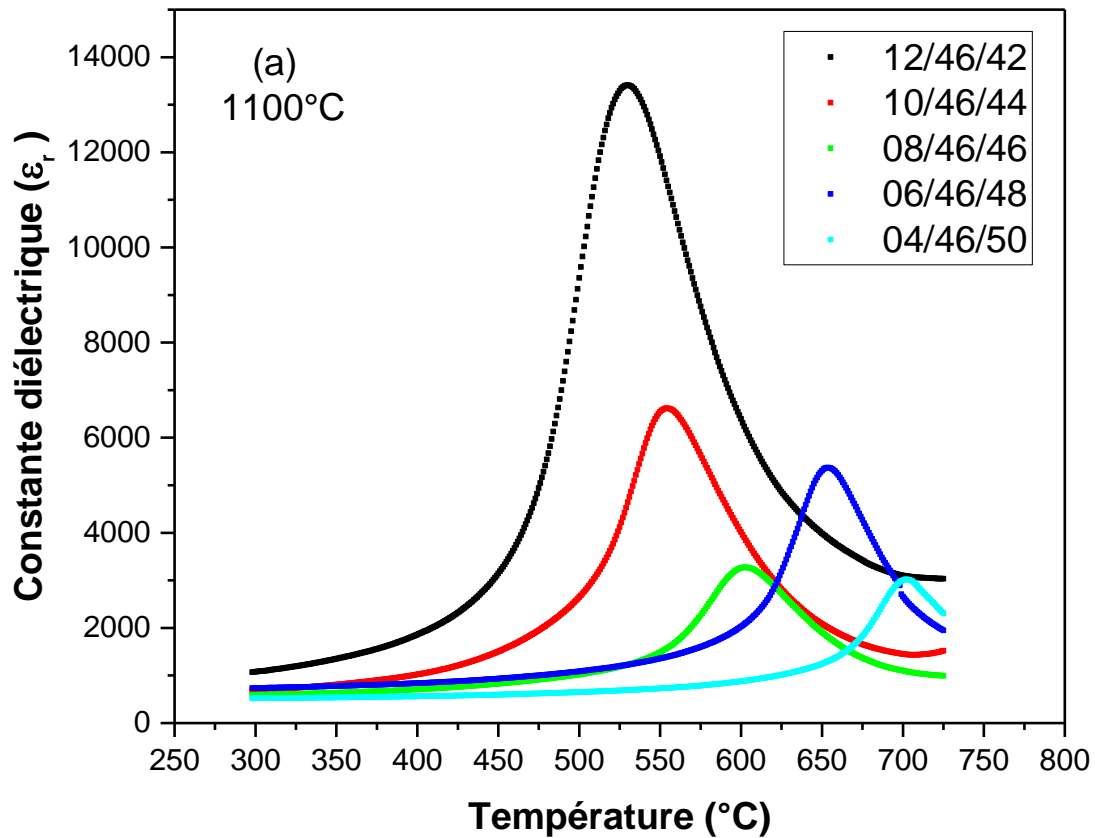
Les mesures de la variation de la constante diélectrique en fonction de la température ont pour principale objectif de : déterminer et comparer la température de transition ferroélectrique-paraélectrique pour les échantillons dopés.

Les figures IV. 1 (a, b, c) et IV. 2 donne l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour 1KHZ comme fréquence de mesure, les résultats sont donnés pour les températures de frittage 1100, 1150, 1180 °C. Les courbes ci-dessous montre que les différentes échantillons gardent pratiquement la même allure quelque soit la température de frittage.

La constante diélectrique ϵ_r augmente avec l'augmentation de la température dans le domaine ferroélectrique, elle passe par un maximum qui correspond à la température de curie (transition ferroélectrique - paraélectrique), puis décroît dans la zone où la céramique n'est plus ferroélectrique. Au de-là de la température de Curie les céramiques perdent tous leurs caractères ferroélectriques (phase de haute symétrie) ; ceci explique la décroissance de la permittivité diélectrique. On remarque aussi un décalage de la température de transition ferroélectrique T_c vers les hautes températures pour les compositions riches en titane. Ce comportement est attribué en partie à la diffusion de Ti dans la matrice pérovskite formant les céramiques au cours de l'étape de frittage [5].

Notons, que les compositions qui appartiennent à la zone morphotropique de phase présentent les grandes valeurs de la permittivité diélectrique à la température de frittage optimale 1180°C. L'échantillon N° 4(06/46/48), présente une valeur de la constante diélectrique allant jusqu'à 7242.25 et l'échantillon N°3 (08/46/46), sa constante diélectrique est de 17641.58.

Ce maximum d'activité diélectrique peut être expliqué par la présence de plusieurs directions de polarisation spontanée relative à l'existence des deux structures rhomboédrique et tétraгонаle



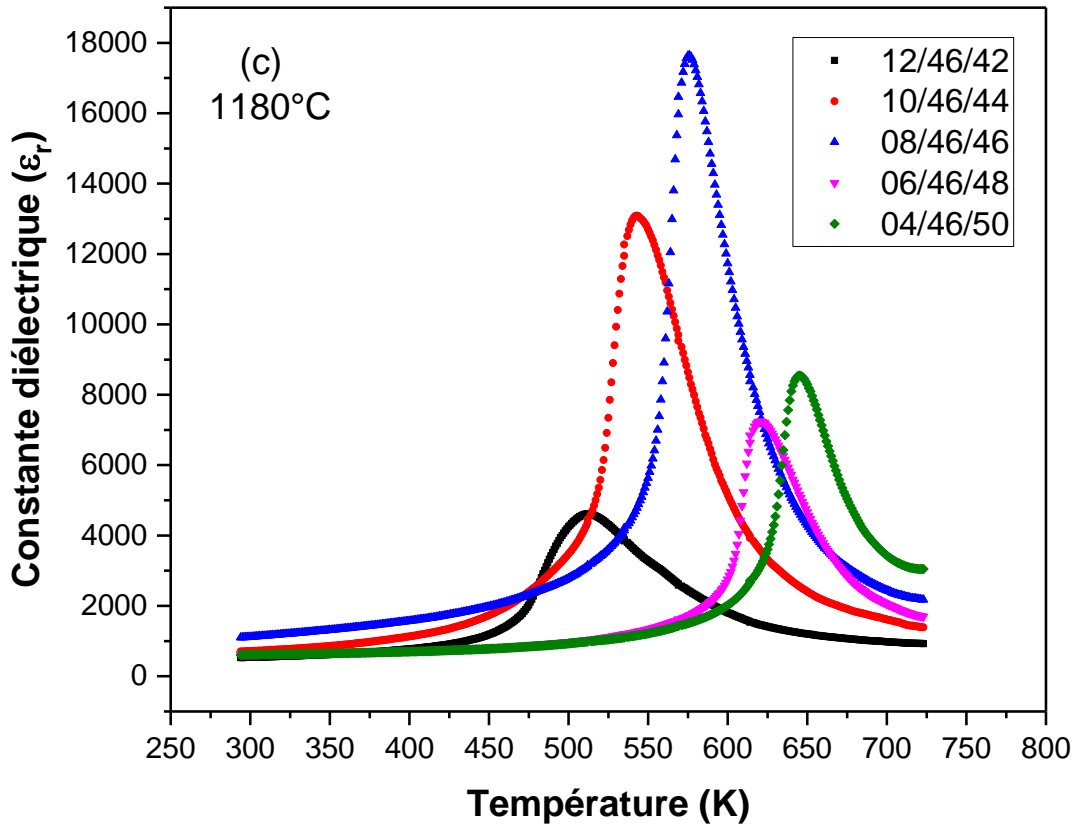


Figure IV. 1: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons : a) 1100 °C, b) 1150 °C, c) 1180 °C.

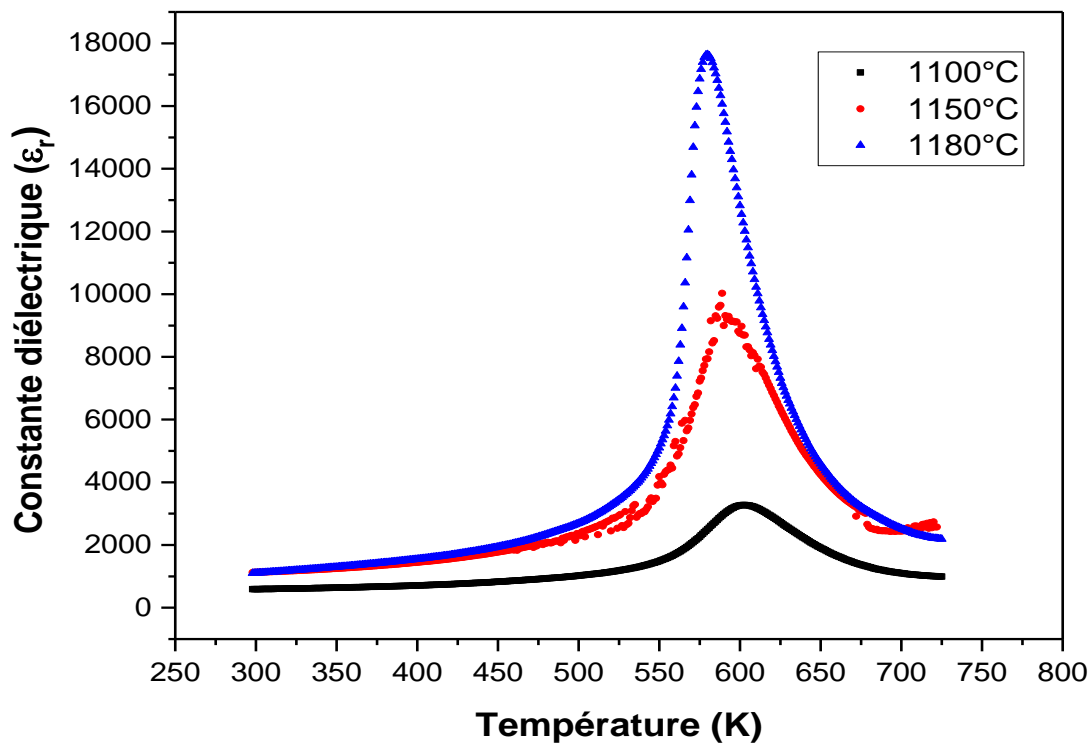


Figure IV. 2: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour l'échantillon N° 3 à différentes températures de frittage.

En dessous de la température de transition (T_c), la distorsion de la structure pérovskite sous l'influence de la température est accompagnée d'un déplacement relatif des ions. Ceci engendre la majeure partie de la polarisation spontanée à l'échelle de la maille. Ainsi, les ions Ti^{4+} , Zr^{4+} , et Pb^{2+} n'occupent plus respectivement le centre et les sommets de la maille, ils sont décalés dans l'une des directions principales du réseau cristallin. Ceci donne lieu à une polarisation spontanée de plus en plus importante jusqu'à atteindre une valeur maximale à T_c . Ces évolutions de la polarisation avec T_c permettent d'expliquer la valeur de ϵ_r à cette température.

La température de transition T_c correspond à la valeur maximale du pic de la constante diélectrique. La figure IV.3 donne l'évolution de la température de curie en fonction de la concentration de Ti (%) pour les trois températures de frittage. On observe que pour les trois températures de frittage 1100, 1150 et 1180 °C la température de curie augmente progressivement lorsque la concentration en Ti augmente et prend un maximum pour l'ensemble des échantillons N° 5 (Ti = 50 %).

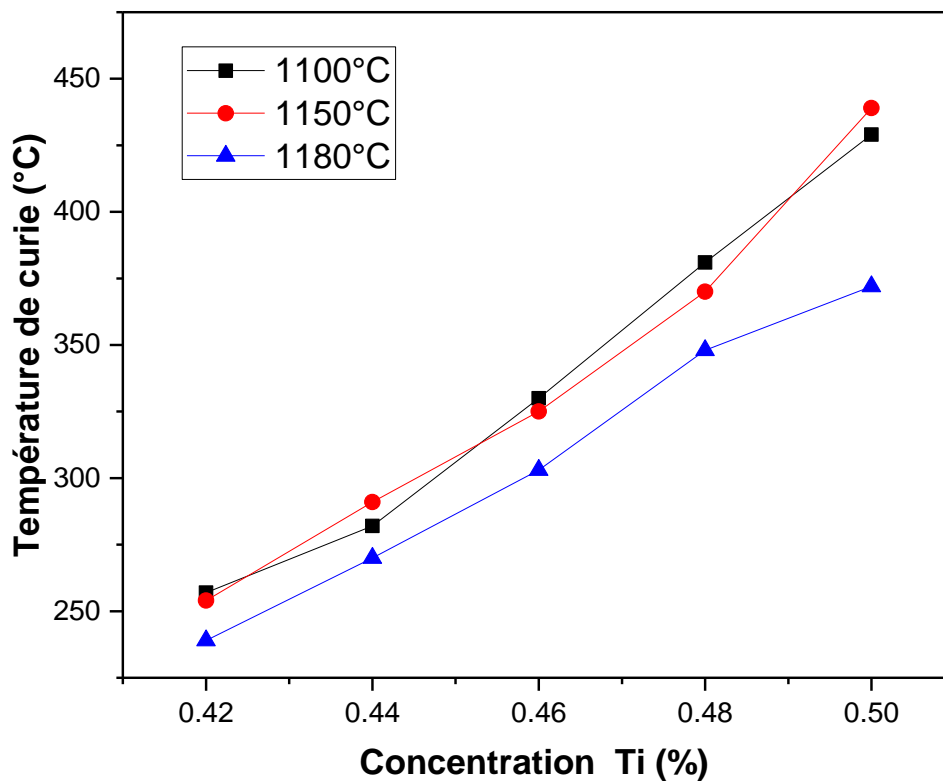


Figure IV. 3 : Evolution de la température de transition ferroélectrique- paraélectrique en fonction de la composition en Ti %

Le tableau IV.2 donne les valeurs de la température de Curie pour les échantillons inclus dans FMP à la fréquence de mesure de 1 KHz.

Tableau IV.2 : La température de Curie pour les compositions de la zone FMP.

Température de frittage	Echantillon	La température de Curie à la fréquence de mesure 1 KHz
1100 °C	N° 3	330 °C
	N° 4	381 °C
1150 °C	N° 3	325 °C
1180 °C	N° 3	301 °C
	N° 4	349 °C

▪ **Evolution de la constante diélectrique en fonction de la composition en Ti**

Le rapport Zr/Ti joue un rôle important sur les propriétés diélectrique des céramiques de type PZT, car au voisinage de la frontière morphotropique de phase, le constant diélectrique devient de plus en plus élevé [6]. La figure IV.4 présente la variation de la constante diélectrique en fonction de la composition en Ti aux températures de frittage 1100, 1150 et 1180 °C pour l'ensemble des compositions. Ces courbes montrent que la permittivité diélectrique relative augmente jusqu'à atteindre un maximum de 1137.0933 pour l'échantillon N° 3 (08/46/46) à la température 1180 °C et un maximum de 1125.6241 à la température 1150 °C pour les compositions incluses dans la FMP. Ce maximum d'activité diélectrique peut être expliqué par la présence de plusieurs directions de polarisation spontanée relative à l'existence des deux structures rhomboédrique et tétragonale [7-9]. Le tableau IV.3 donne les valeurs de la constante diélectrique pour les échantillons inclus dans FMP à la température ambiante et à la fréquence de mesure de 1 KHz.

Tableau IV.3 : la constante diélectrique pour les compositions de la zone FMP.

Température de frittage	Echantillon	Constante diélectrique (ϵ_r) à température ambiante et fréquence de mesure 1 KHz
1100 °C	N° 3	590.0563
	N° 4	735.8770
1150 °C	N° 3	1125.6241
1180 °C	N° 3	1137.6849
	N° 4	624.3641

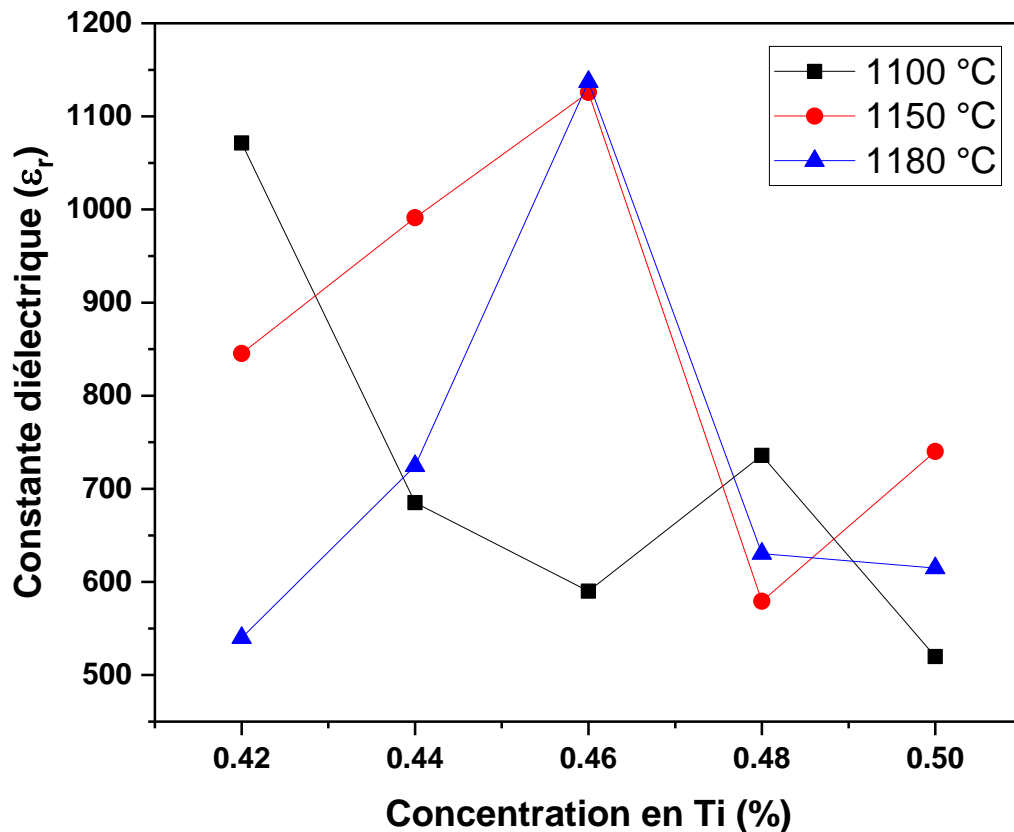
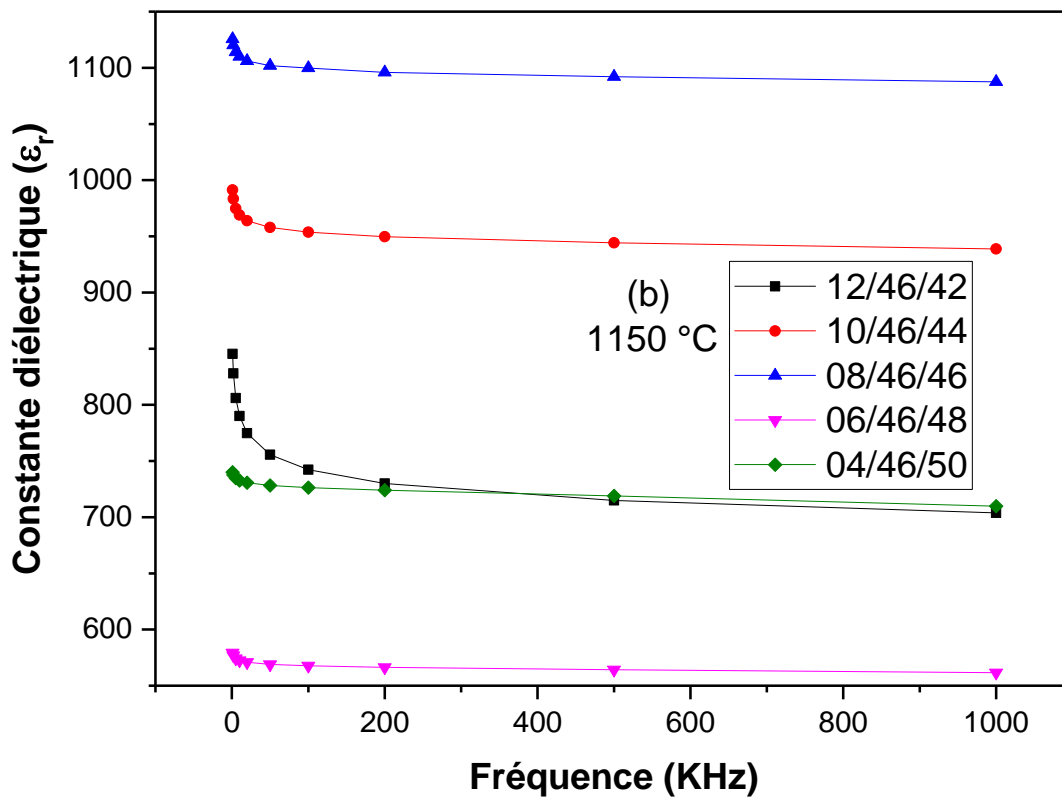
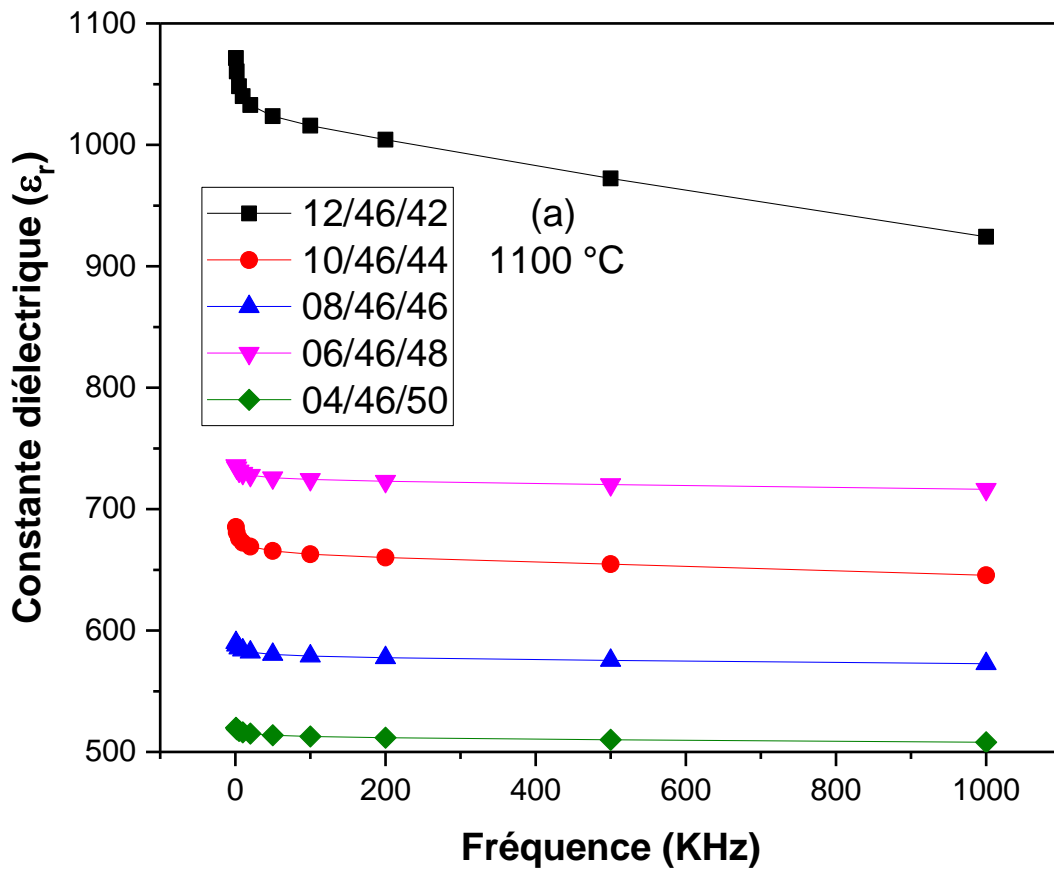


Figure IV. 4 : Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la composition en Ti aux différentes températures de frittage.

▪ Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence

Les courbes de la figure IV.5 (a.b.c) montrent la variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes températures de frittage (1100°C, 1150 et 1180°C). Sur les courbes $\epsilon_r = f(F)$, on constate que les différents échantillons gardent les mêmes allures à différentes températures de frittage, c'est-à-dire la constante diélectrique montre une diminution quand la fréquence augmente pour l'ensemble des échantillons. Certains auteurs [10,11] expliquent la valeur maximale de la constante diélectrique à température ambiante et à des valeurs faibles de fréquence par l'existence des différents types de polarisations.



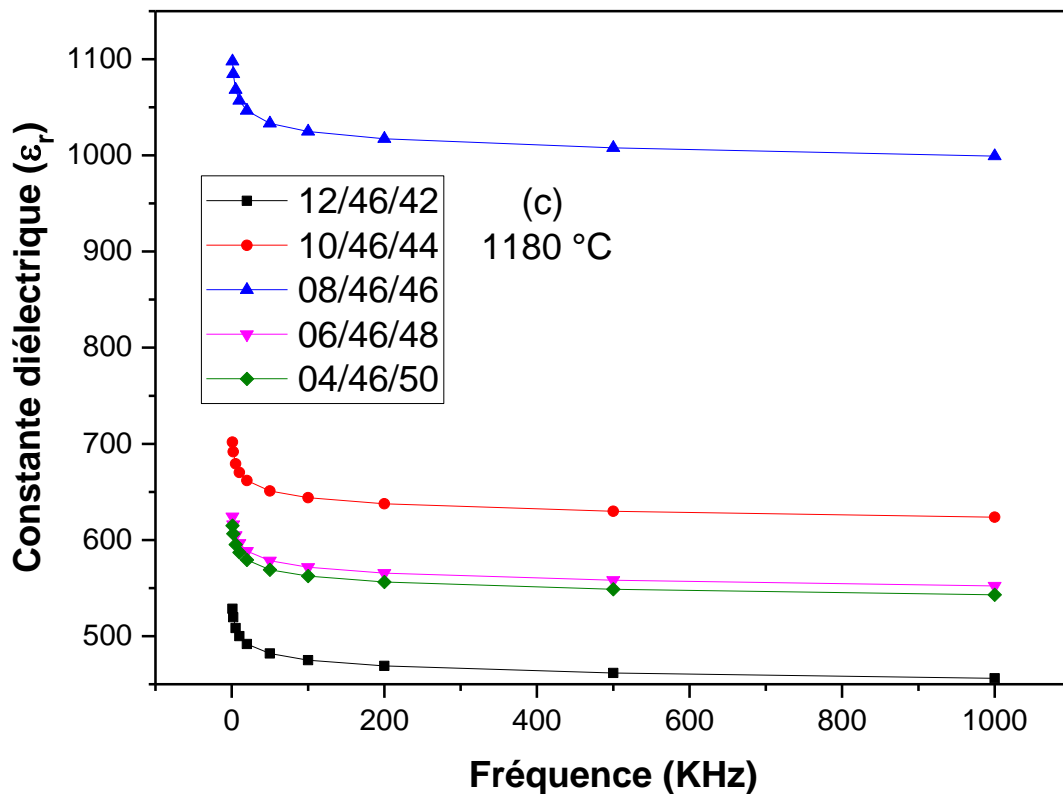


Figure IV. 5 : Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence aux différentes températures de frittage :a) 1100, b) 1150, c) 1180 °C

IV.3.1.2. Facteur de dissipation (pertes diélectrique $\text{tg}\delta$)

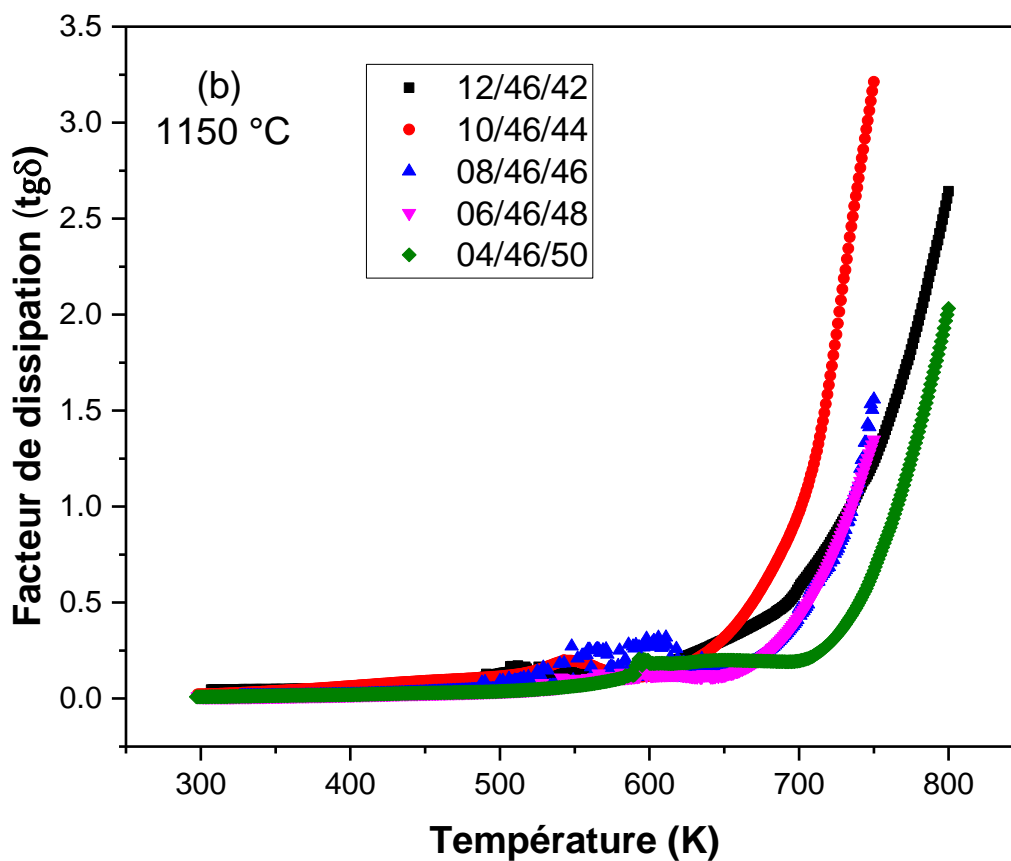
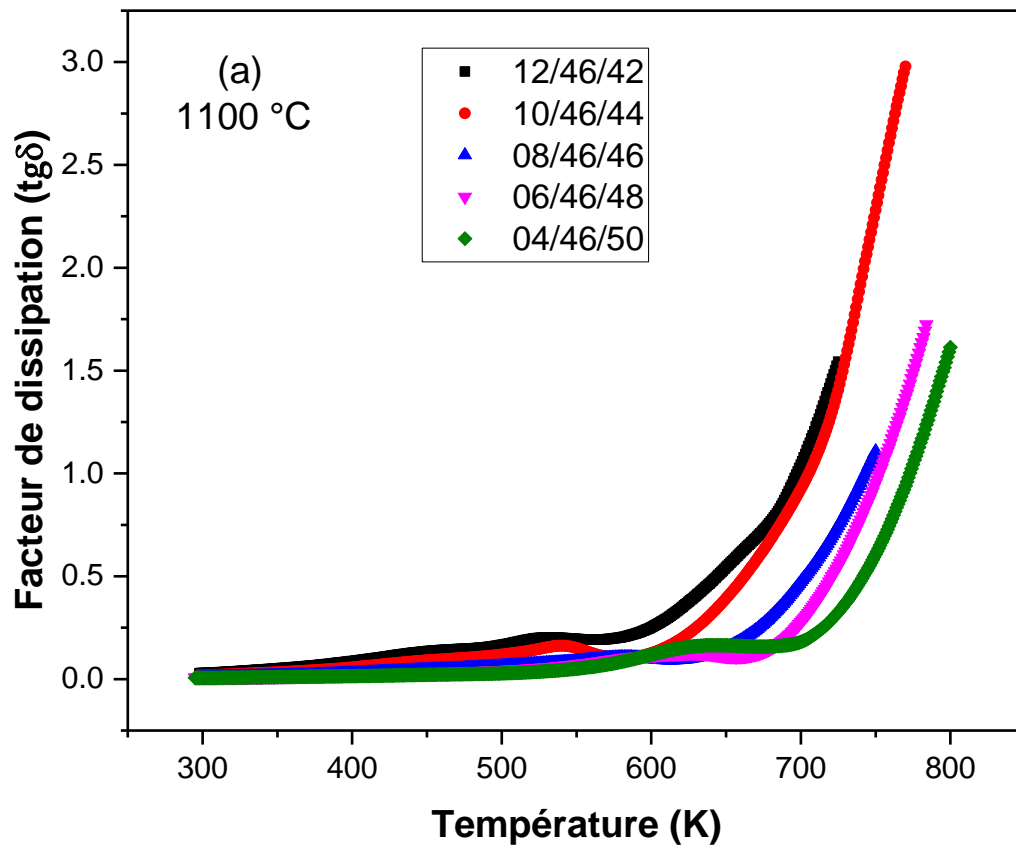
Lorsqu'un matériau ferroélectrique est sollicité électriquement ou mécaniquement, il apparaît au cours de la conversion de l'énergie des pertes diélectrique et mécanique.

▪ Evolution du facteur de dissipation en fonction de la température

Ce facteur qui varie selon la température et la fréquence, joue un rôle important particulièrement dans les circuits à hautes fréquences. Les courbes de la figure IV.6 (a, b, c) présente la variation du facteur de dissipation en fonction de la température pour tous les échantillons frittés aux différentes températures (1100, 1150 et 1180 °C) et à une fréquence de mesure constante de 1KHz. On observe que les pertes diélectriques obtenues sont faibles à la température ambiante pour tous les échantillons, ce qui justifie une bonne densification des céramiques et donc les céramiques obtenue dans notre cas contient moins de porosité et induit moins de conductivité.

Le changement des pertes diélectriques avec la température était très faible jusqu'à T_m mais après, l'augmentation est remarquable à des températures plus élevées. Ceci est relié à la

transition de phase Ferroélectrique – Paraélectrique (FE-PE) Le minimum dans la perte diélectrique coïncide avec le maximum dans la constante diélectrique.



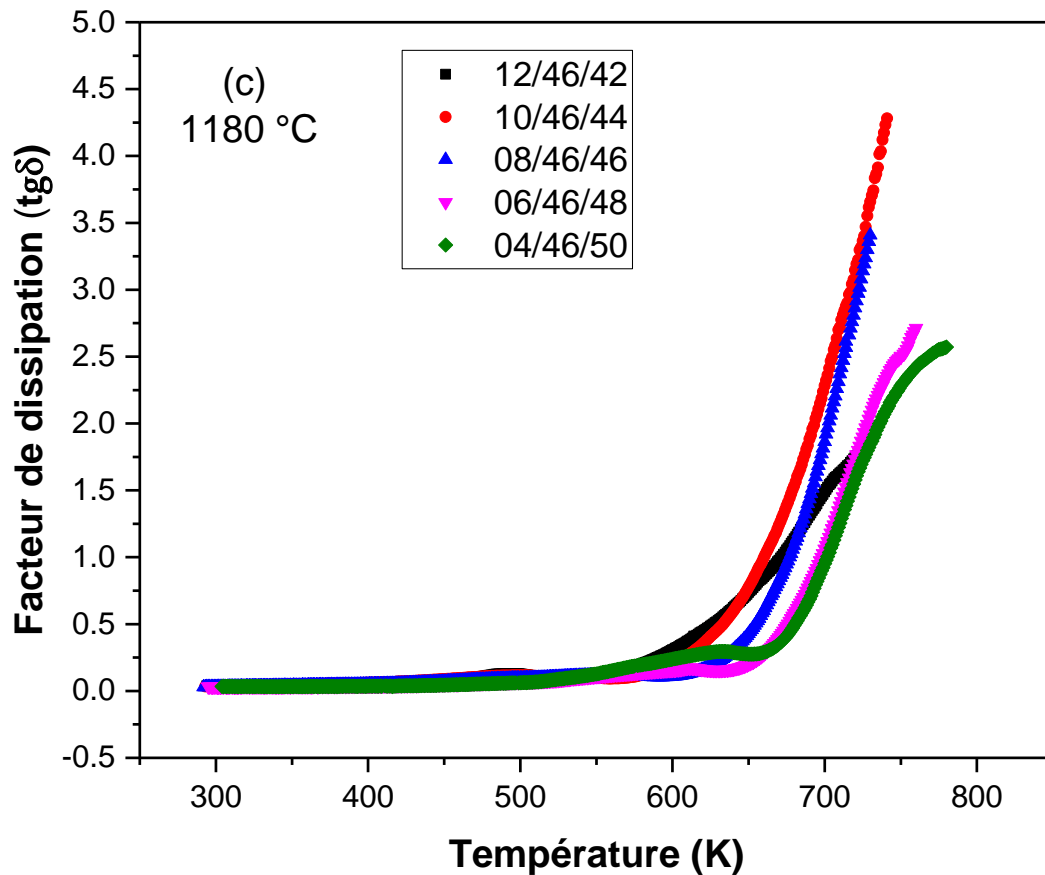


Figure IV.6: Variation du facteur de dissipation en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons frittés à: a)1100 °C, b)1150 °C, c)1180 °C

Les **Figures IV. 7** présentent respectivement l'évolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour l'ensemble des échantillons frittés à 1180 °C. On observe que les pertes diélectriques obtenues sont faibles à la température ambiante jusqu'à 500 K pour tous les échantillons, ce qui justifie une bonne densification des céramiques. Au-dessus de 500 K on observe une forte augmentation dans $\text{tg}\delta$ avec une amplitude proportionnelle à $1/f$. Impliquant une existence de conductivité due à une distribution des ions Cr, Ni, Sb sur le site B. L'origine de l'augmentation de $\text{tg}\delta$ peut également être due à la polarisation de charge d'espace due aux lacunes d'ions d'oxygène [14].

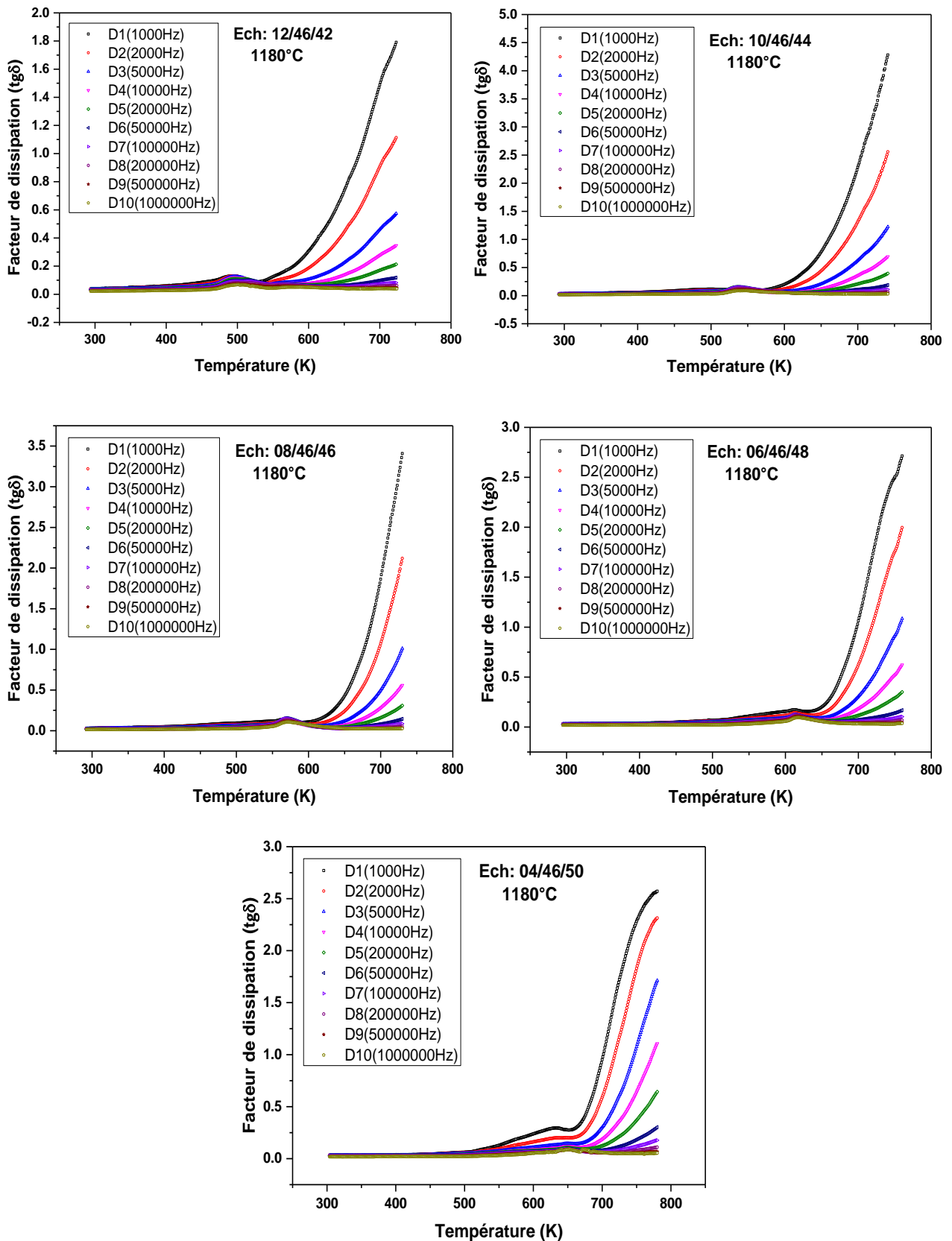


Figure IV.7: Variation du facteur de dissipation en fonction de la fréquence pour l'ensemble des échantillons frittés à 1180 °C

▪ Etude du facteur de dissipation en fonction de la composition en Ti

La figure IV. 8 montre l'évolution des pertes diélectrique en fonction du taux de Ti pour l'ensemble des échantillons frittés aux différentes températures (1100, 1150, 1180 °C) pour une fréquence de mesure de 1 KHz.

On constate que le facteur de dissipation décroît avec l'augmentation de la concentration en Ti jusqu'à atteindre des valeurs minimales. Pour la température 1180 °C on remarque qu'il ya une diminution des pertes diélectrique avec l'augmentation de la concentration en Ti jusqu'à atteindre des valeurs minimales au voisinage de la frontière morphotropique de phase puis augmentent progressivement.

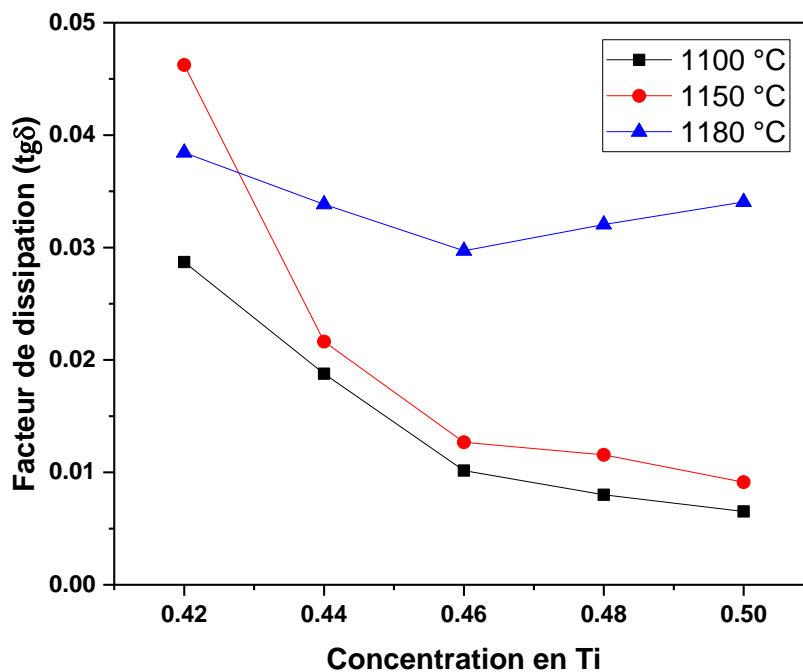


Figure IV. 8: Variation du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage.

IV.3.2. Etude du comportement relaxeur

Les Figures IV. 9 jusqu'à IV.13 présentent l'évolution de la permittivité relative, pour l'ensemble des échantillons PZT-CNS frittés a 1180 °C en fonction de la température à différentes fréquences (1 kHz jusqu'à 100 kHz).

Les courbes montrent une dispersion en fonction de la fréquence. La valeur de la permittivité diélectrique au maximum de la courbe décroît lorsque la fréquence de mesure augmente et la température à laquelle il se produit est déplacé vers les hautes températures. Ce comportement est du même type que celui observé dans les matériaux relaxeurs.

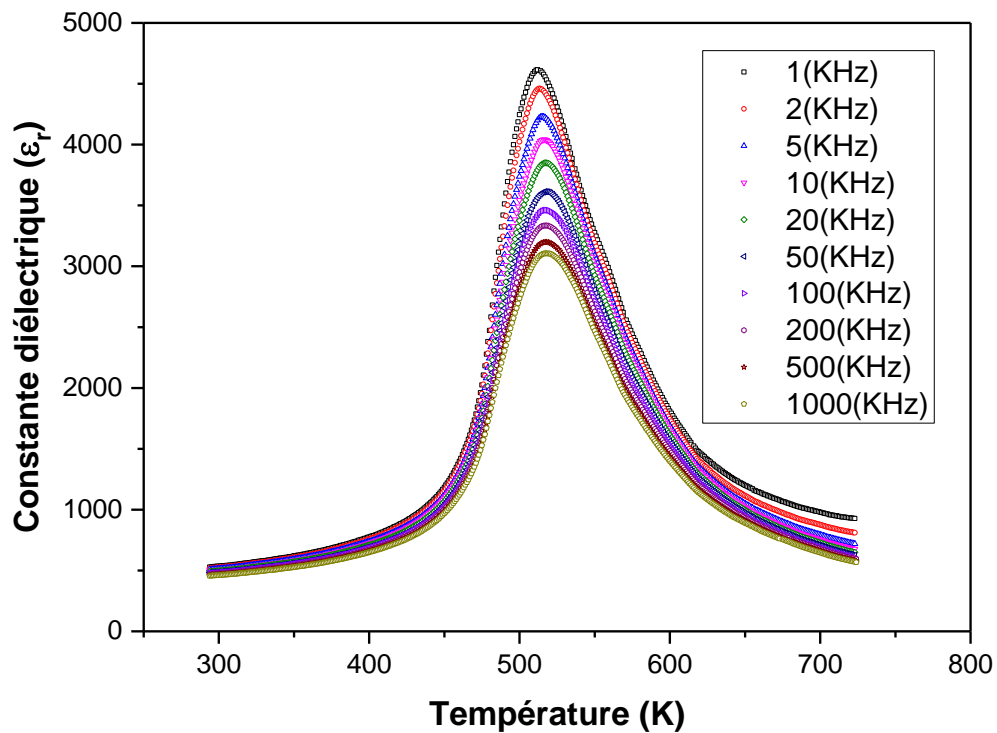


Figure IV. 9: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour la composition (12/46/42) frittée à 1180 °C et à différentes fréquences.

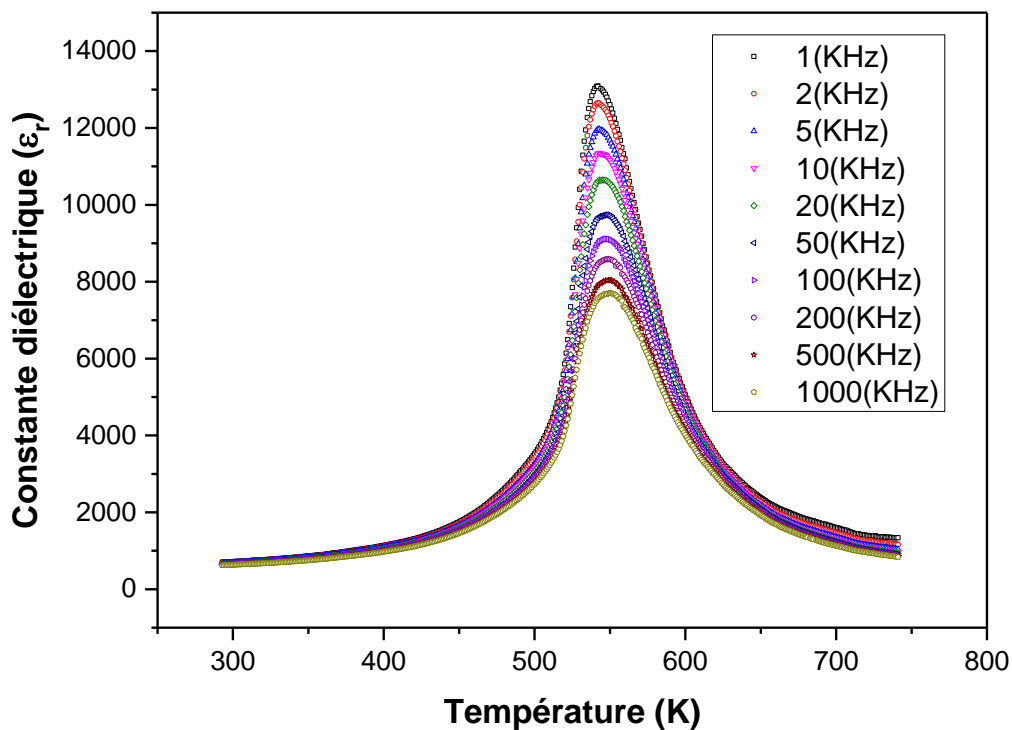


Figure IV. 10: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour la composition (10/46/44) frittée à 1180 °C et à différentes fréquences.

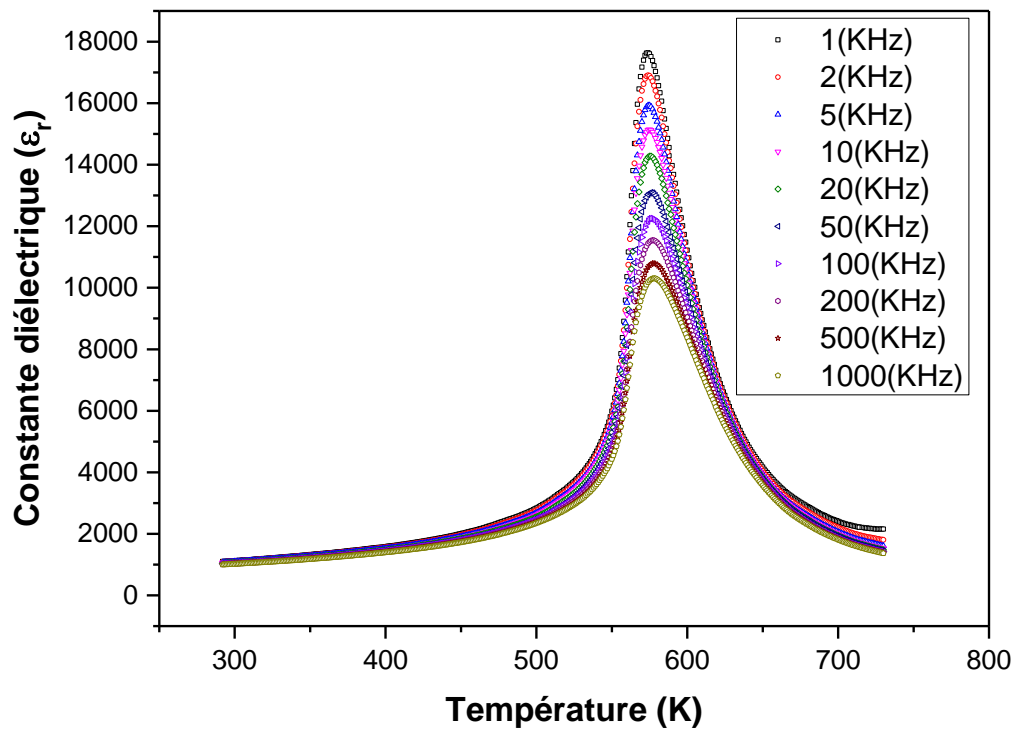


Figure IV. 11: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour la composition (08/46/46) frittée à 1180 °C et à différentes fréquences.

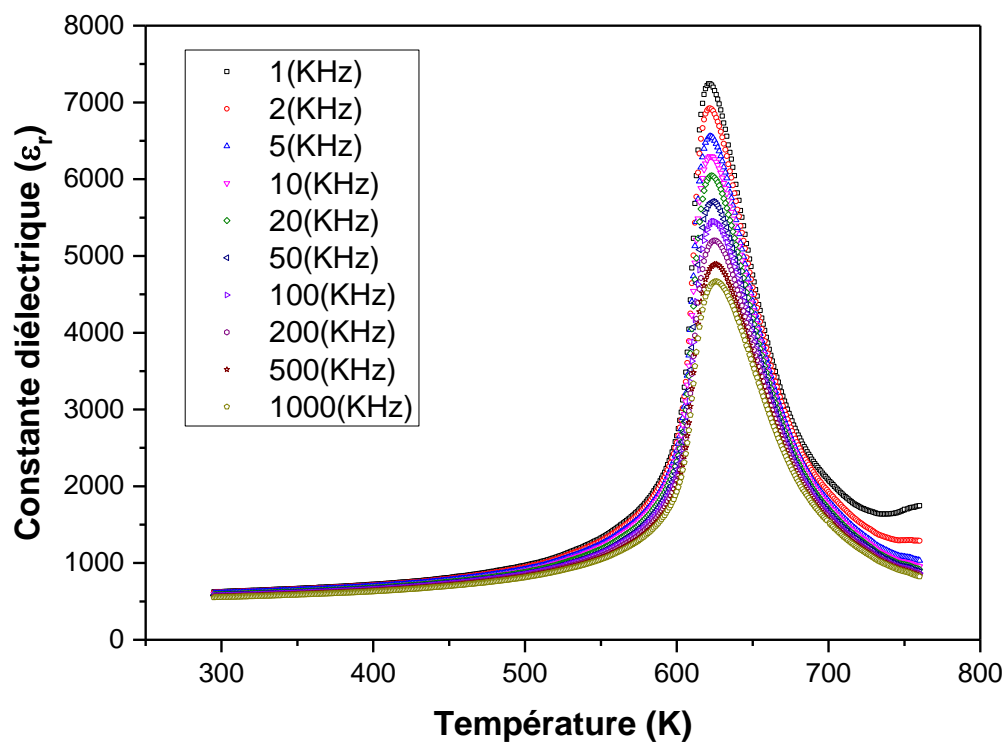


Figure IV. 12: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour la composition (06/46/48) frittée à 1180 °C et à différentes fréquences.

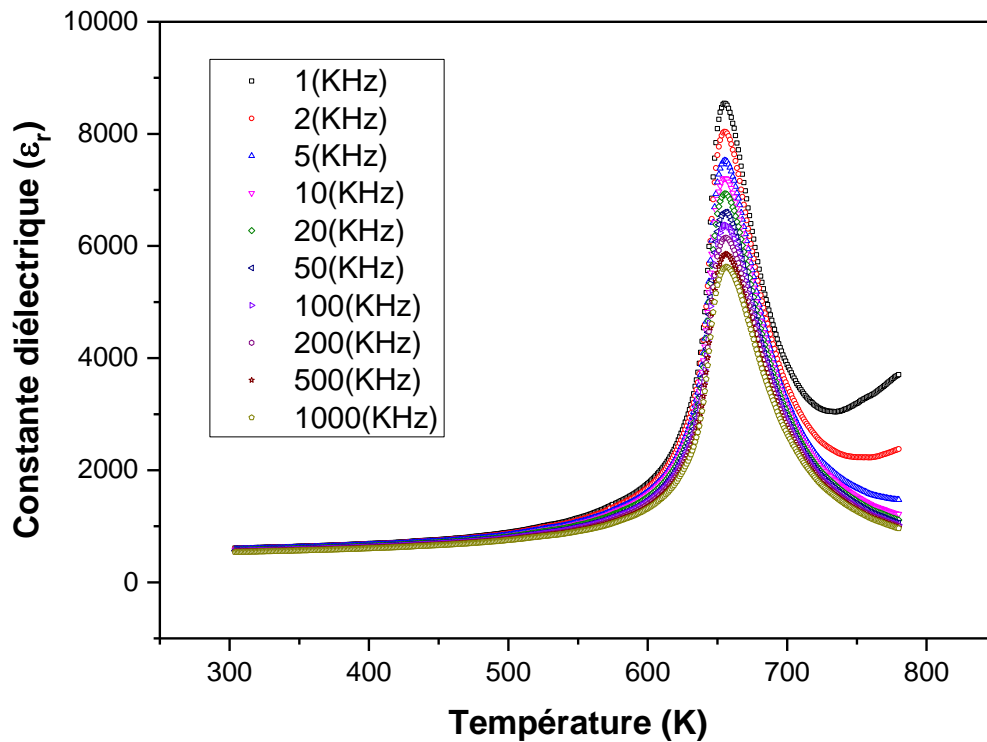


Figure IV. 13: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de la composition (04/46/50) frittée à 1180°C et à différentes fréquences.

La loi de Curie-Weiss modifiée est une expression empirique proposée par K. Uchino et Nomura pour caractériser également la dispersion diélectrique et la diffusivité de la transition de phase dans les matériaux ferroélectriques complexes [12]. Elle s'écrit sous la forme suivante [13]

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{T - T_c}{C} \quad \text{Eq. IV.1}$$

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \quad \text{Eq. IV.2}$$

Où γ , C et T_c sont respectivement les constantes et la température de Curie-Weiss. Le coefficient γ donne des informations sur la nature de transition de phase du matériau étudié ; Car

- $\gamma = 1$ représente un comportement de type ferroélectrique classique.
- $\gamma = 2$ décrit un comportement relaxeur.

La figure IV. 14 illustre la variation de l'inverse de la permittivité en fonction de la température pour tous les échantillons à 1 kHz. On constate que les courbes expérimentales

s'identifient à la loi Curie-Weiss et donc un comportement relaxeur. Mais le calcul de coefficient γ (la pente) va confirmer cette première déduction en traçant la courbe $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ en fonction de $\ln(T-T_c)$ à 1 kHz (Figure IV. 15)

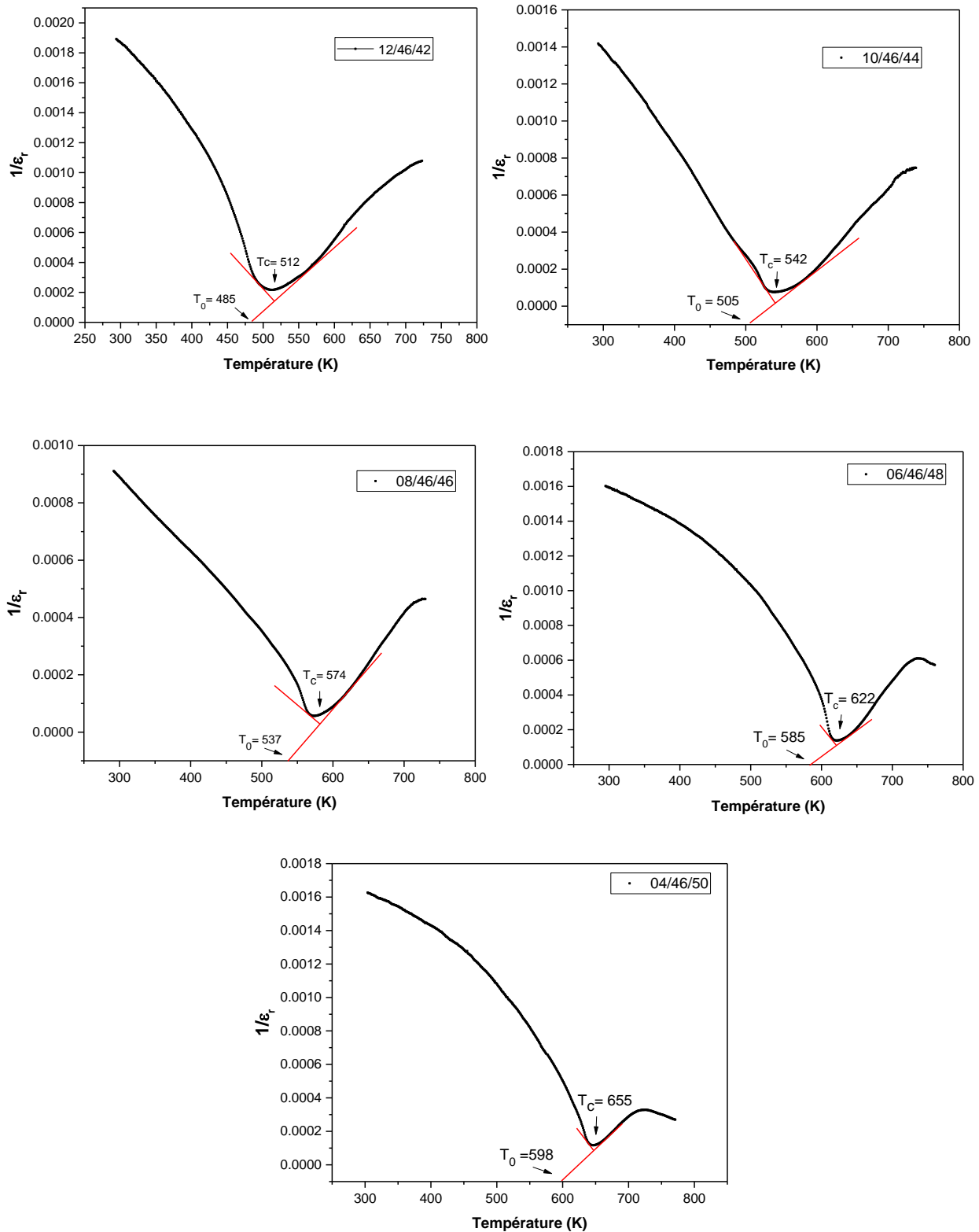
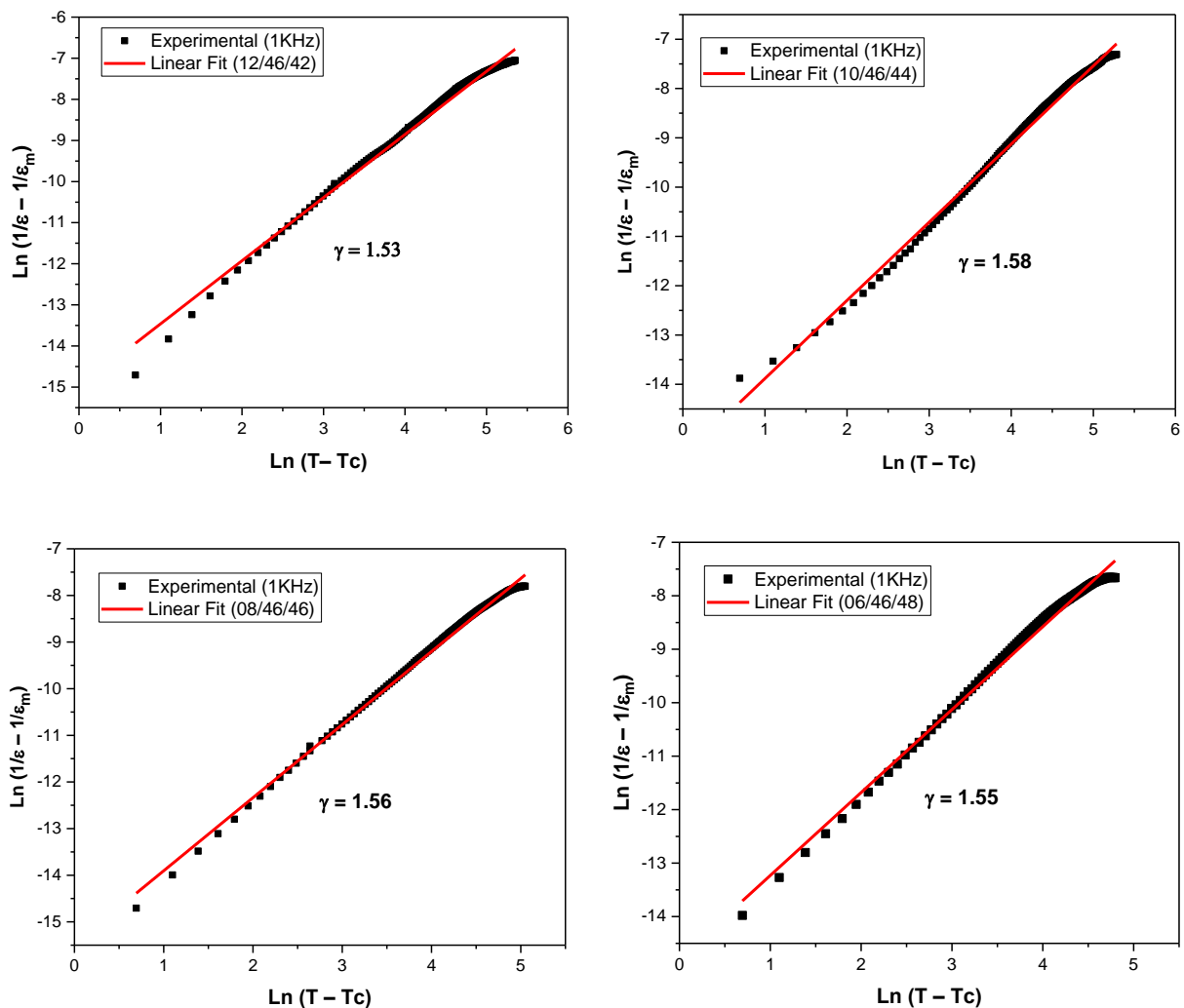


Figure IV. 14: Inverse de la permittivité relative en fonction de la température pour tous les échantillons frittés à 1180°C

La figure IV.15 présente l'évolution de $\text{Ln}(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ en fonction de $\text{Ln}(T-T_c)$ à 1 kHz dans le domaine de température $T > T_c$ température de maximum de permittivité, pour toutes les céramiques PZT-CNS. Une dépendance linéaire entre les deux quantités logarithmiques est évidente quelle que soit la composition. Les valeurs de γ sont systématiquement calculées à partir de la pente de chaque courbe et elles sont égales à 1.53, 1.58, 1.56, 1.55 et 1.2 pour $x=0.42, 0.44, 0.46, 0.48$ et 0.5 respectivement. Ainsi, les différentes solutions solides étudiées présentent une transition de phase diffuse qui s'approche du comportement relaxeur dans tous les échantillons. Le comportement diffus est attribué probablement à la distribution aléatoire des cations dans les sites A et/ou B de la structure pérovskite sans induire un déséquilibre de charge à cause de la substitution isovalente au niveau de chaque site.



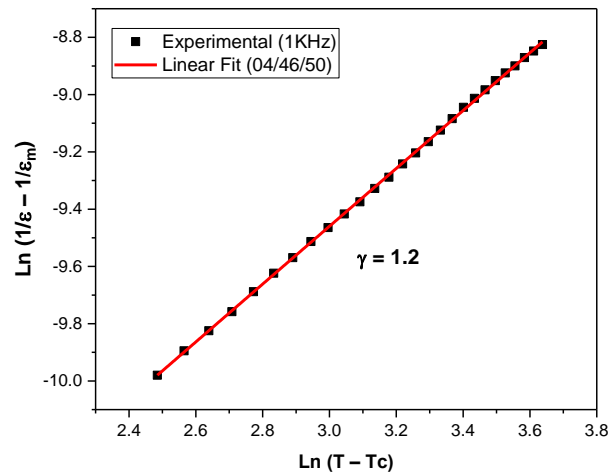


Figure IV. 15: Variation de $\text{Ln}(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ en fonction $\text{Ln}(T - T_c)$ pour toutes les compositions à 1 kHz

Les valeurs de γ de ces droites sont énumérées dans le Tableau IV.4. On note que ΔT_m c'est le degré de déviation de la loi de Curie –weiss (Eq IV.1) car elle est la différence entre la température maximale du ϵ_{max} et la température de curie -weiss

$$\Delta T_m = T_m - T_0 \quad \text{Eq.IV.3}$$

Tableau IV.4 : Les paramètres physiques des céramiques PZT-CNS frittées à 1180°C

Composition	12/46/42	10/46/44	08/46/46	06/46/48	04/46/50
ϵ_m	4614.9914	13092.6761	17641.5895	7242.2541	8545.4448
T_c (K)	512	542	574	622	655
T_0	485	505	537	585	598
ΔT_m (K)	27	37	37	37	57
γ	1.53	1.58	1.56	1.55	1.2

IV.3.3. Résistivité (ρ), Conductivité électrique (σ)

IV.3.3. 1. La résistivité

La mesure de la résistivité des échantillons dopés permet de mieux caractériser leurs qualités électriques. Rappelons que les composés diélectriques sont caractérisés par leurs mauvaises conductivités de l'électricité ($\sigma_{dc} = 1/\rho_{dc}$).

La figure IV.16 illustre l'évolution de la résistivité en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons frittés à 1100°C, 1150°C et 1180°C. On observe que plus la température augmente la résistivité diminue, car à haute température l'énergie thermique peut être suffisante pour rompre quelques liaisons ioniques ou covalentes et entraîne une certaine mobilité des ions.

La présence des dopants (Cr_2O_3 , NiO , Sb_2O_3) entraîne des effets sur la diminution de la résistivité du matériau et par conséquent augmente sa conductibilité. Ceci est dû à la non stœchiométrie du matériau après le dopage qui engendre l'apparition des sites vacants (en Pb ou en O). Ces sites vacants augmentent le nombre de charges dans le matériau ce qui décroît la résistivité du matériau.

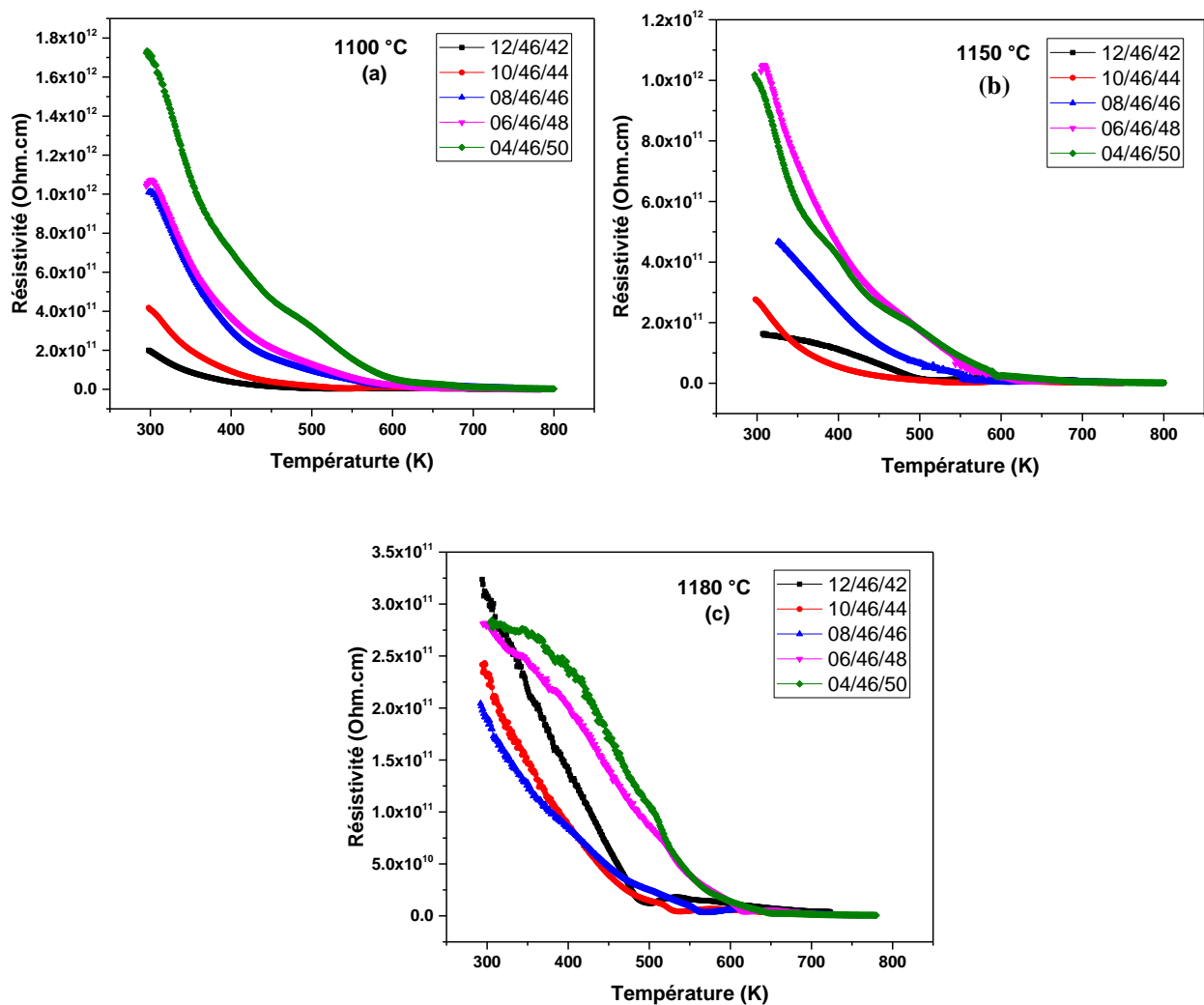


Figure IV. 16: Variation de la résistivité en fonction de la température : a) 1100 °C, b) 1150 °C, c) 1180 °C.

IV.3.3. 2. La Conductibilité

La conductivité a été calculée à partir des mesures effectuées de (R_p et C_p) et grâce à la déduction de la relation **Eq.IV.4** suivante [15].

$$R_p = \left(\frac{1}{\sigma_{dc}} \right) \times \left(\frac{e}{S} \right) \quad \text{Eq.IV.4}$$

Avec:

e : épaisseur de l'échantillon (cm)

S : surface de l'échantillon (cm²)

σ_{dc} : Conductivité électrique (Siemens. cm⁻¹)

R_p : Résistance mesurée (Farad)

$$R_p = \frac{1}{w \cdot tg\delta \cdot c_p} \quad \text{Eq.IV.5}$$

w : $2\pi f$ (f : fréquence utilisé Hz)

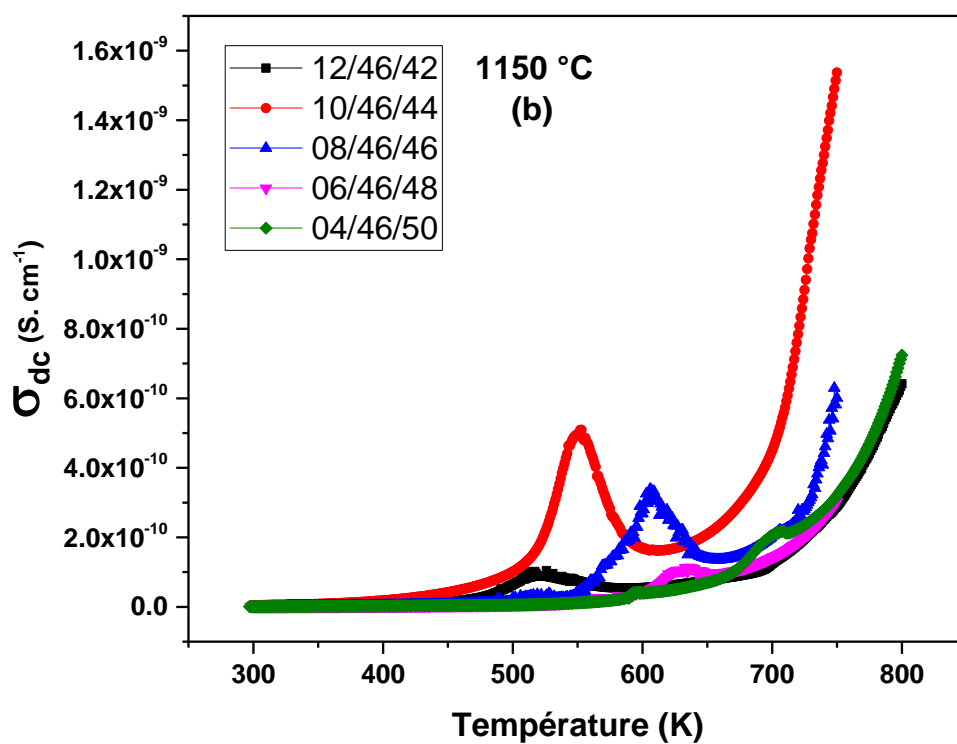
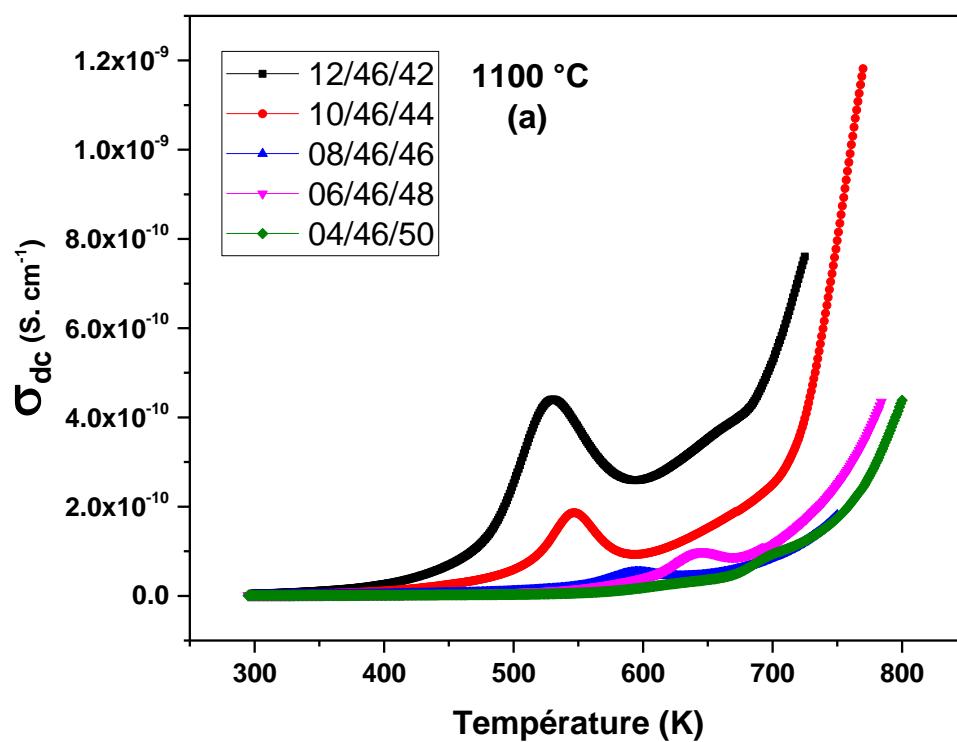
R_p : résistance du matériau (Ω).

C_p : capacité du matériau (Farad).

$$\sigma_{dc} = \left(\frac{e}{S} \right) \times (w \cdot c_p Tg\delta) \quad \text{Eq.IV.6}$$

σ_{dc} : Conductivité électrique (Siemens.cm⁻¹ ou S. cm⁻¹)

La figure IV. 17 illustre l'évolution de la conductivité en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons frittés à 1100°C, 1150°C et 1180°C, la conductivité électrique est l'inverse de la résistivité, donc il s'agit d'une croissance de ce grandeur physique avec l'augmentation de la température et cela aussi peut être expliqué par l'excitation thermique provoquée par l'effet du phénomène du transfert thermique par conduction à travers les couches du matériau (l'échantillon) qui cause une mobilité des ions résulte une conductivité du matériau plus importante [16].



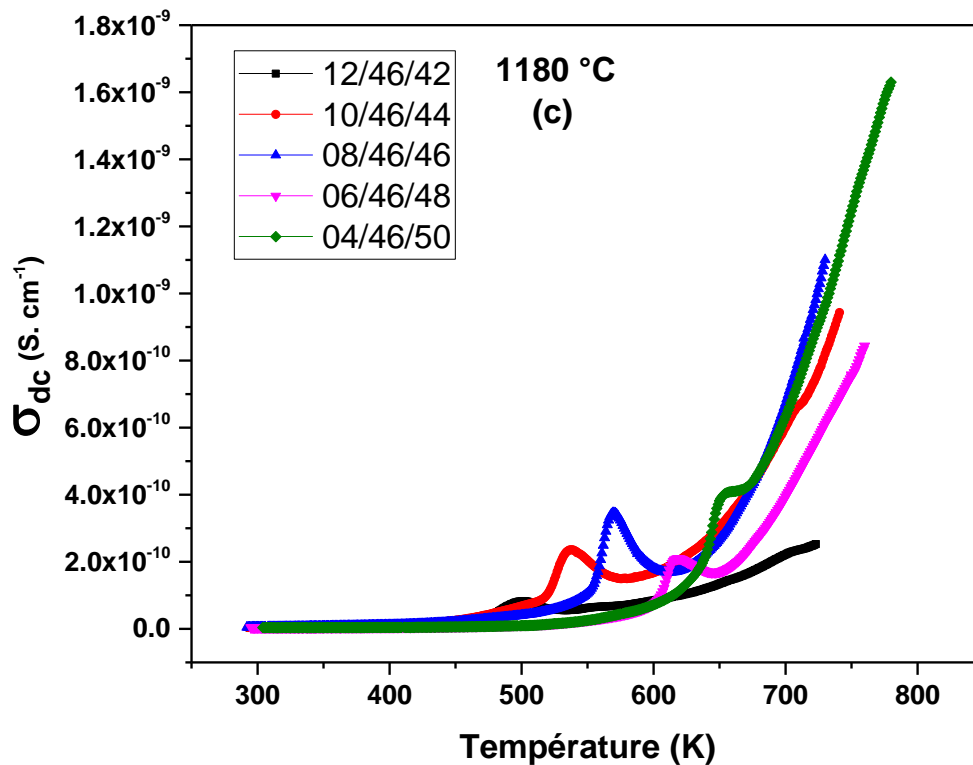


Figure IV. 17: Variation de la conductivité en fonction de la température : a) 1100 °C, b) 1150 °C, c) 1180 °C.

IV.3.3. 3. Etude du spectre vibrationnel par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est un outil puissant pour l'étude des matériaux ferroélectriques grâce au lien étroit entre la ferroélectricité et la dynamique du réseau cristallin. Elle est utilisée ici pour suivre l'évolution des modes de vibration en fonction de la composition et de la température et par conséquent, détecter les changements structuraux affectant les compositions PZT-CNS (une technique complémentaire avec la diffraction des RX sur poudre décrite ci-dessus). Elle permet également d'interpréter qualitativement les changements de la longueur de corrélations polaires, d'investiguer l'homogénéité chimique du matériau grâce à la résolution spatial sub-micrométrique de la sonde Micro-Raman et dans plusieurs cas d'estimer la présence des contraintes à l'échelle locale puisque les phonons en sont fortement dépendants [17].

Les spectres Raman sont enregistrés en fonction de la composition à l'aide d'un spectromètre Raman Labram HR800 (*simple monochromateur à filtre Notch*), muni d'un laser à Hélium ionisé faisant usage de la raie excitatrice rouge ($\lambda = 633$ nm). La radiation rétrodiffusée est collectée par l'objectif d'un microscope optique, dispersée ensuite par le spectrophotomètre et détectée enfin par un détecteur à couplage de charge (CCD pour charge-coupled device, qui

est un réseau bidimensionnel comportant jusqu'à six millions de petits détecteurs à photodiodes) La résolution spectrale est de l'ordre de 3cm^{-1} .

Pour comprendre les changements affectant les modes de vibration dans les compositions PZT-CNS, il est important de décrire le spectre vibrationnel dans le cas de la pérovskite prototype BaTiO_3 . Ce dernier adopte une symétrie cubique au dessus de 393 K. Pour $T < 393\text{K}$, il devient ferroélectrique de symétrie quadratique et transite encore vers une phase de symétrie orthorhombique et rhomboédrique à 278 K et 183 K respectivement. La phase paraélectrique permet 12 modes optiques qui ne sont pas actifs en Raman. 3 phonons possédant les représentations irréductibles ($A_1 + E$) apparaissent dans la phase ferroélectrique quadratique à partir de 3 modes F_{1u} , alors que le mode F_{2u} ('silent mode') se transforme en $B_1 + E$. Ces différents modes se décomposent d'avantage en des composantes longitudinales (LO) et transversales (TO) à cause de la longue portée des forces électrostatiques engendrée par l'ionicité de la maille cristalline [17].

Les modes F sont triplement dégénérés alors que Les modes (A_1 , B_1) et E sont simplement et doublement dégénérés respectivement. L'assignement des phonons en modes (LO et TO) dans la phase ferroélectrique est valide tant que la vibration s'effectue selon les axes de symétrie principaux du cristal. Sinon (dans le cas où la propagation des phonons se fait entre les axes principaux), un mélange de mode (A_1 et E) et des quasi- modes sont souvent permis dans le spectre [18].

Il faut noter que la forte substitution en site A et B de la pérovskite BaTiO_3 induit le décalage des fréquences des phonons et l'apparition des modes supplémentaires, ce qui complique par conséquent l'étude vibrationnelle du système PZT-CNS.

Les zircono-titanate de plomb PZT proches de la frontières morphotropique de phase (FMP) montre une structure de phase complexe: tétraédrique et rhomboédrique (la phase monoclinique M). [19,20]. PZT-CNS élaboré montré la coexistence de phase à différentes températures de frittage. à partir de spectroscopie Raman de $(0.54-x)\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3 - 0.46\text{PbZrO}_3 - x\text{PbTiO}_3$ avec x prend les valeurs 0.42; 0.44; 0.46; 0.48; 0.50 successivement, le rapport d'intensité relatif entre les modes R et T pourrait estimer l'évolution du pourcentage de deux phases en fonction de la température de frittage. Comme indiqué par le tableau IV.5, le pourcentage de la phase R dans PZT-CNS diminue linéairement avec la température de frittage et donc l'apparition de la phase (T+R) pour certains échantillons N° 3 et 4 fritté à la température de frittage optimale $1180\text{ }^\circ\text{C}$, La diminution de la contrainte de cisaillement (qui favorise la phase T et donc l'apparition de la phase (T+R)), dans tous les échantillons est responsable de ce phénomène.

Tableau IV.5 : Les principaux modes vibrationnels à différentes températures de frittage dans la gamme de 100-1000 cm^{-1} pour l'échantillon N° 3

mode Raman	1100 °C (cm^{-1})	1150 °C (cm^{-1})	1180 °C (cm^{-1})
A ₁ (3LO)	790.5	791.5	791.6
R _h	739.6	738.8	737.4
E (4LO)	705.1	705.7	706.6
A ₁ (3TO)	582.6	587.2	588.6
R ₁	559.1	558.5	557.9
E (4TO)	517.7	530.3	534.4
E (2LO)	427.4	431.3	431.6
A ₁ (2TO)	325.9	329.1	329.8
Silent E + B ₁	271.8	267.1	266.9
E(2TO)	207.7	204.2	203.4
A ₁ (1TO)	131.4	131.1	129.1

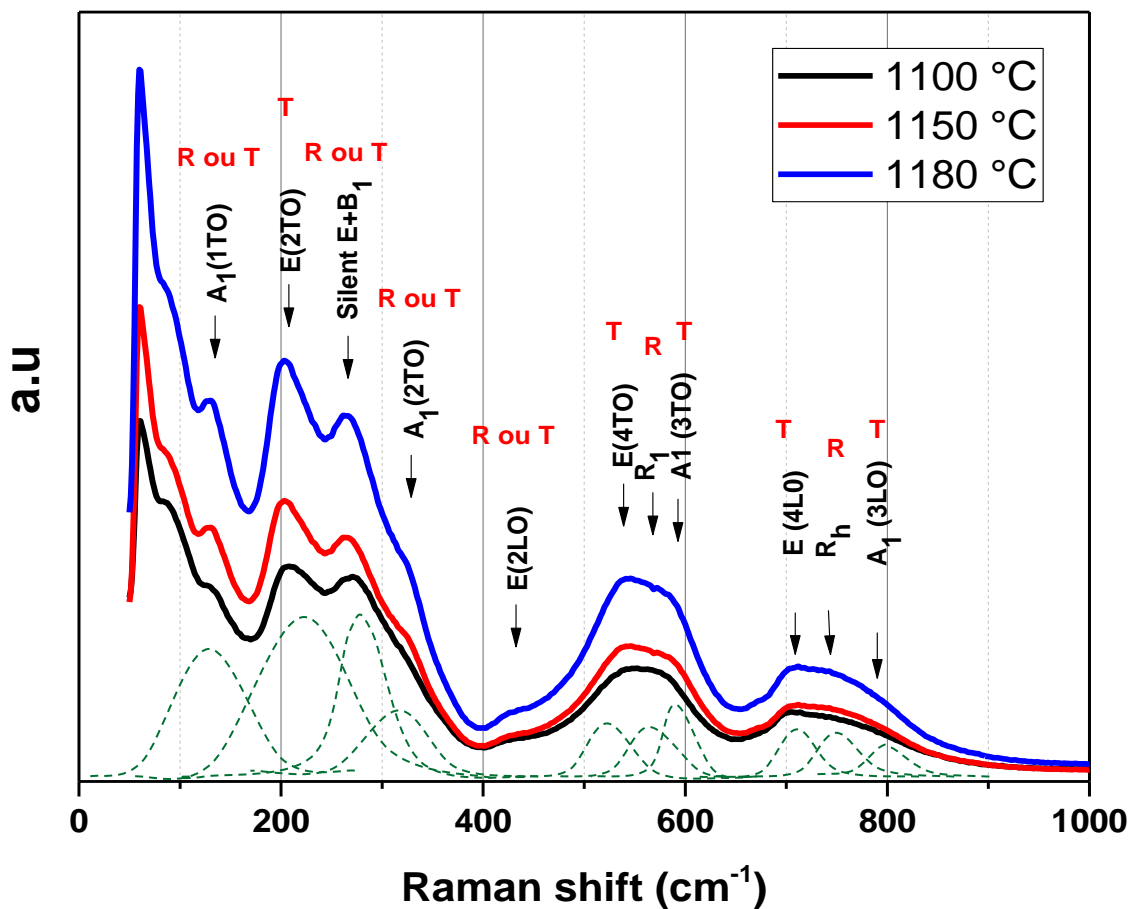


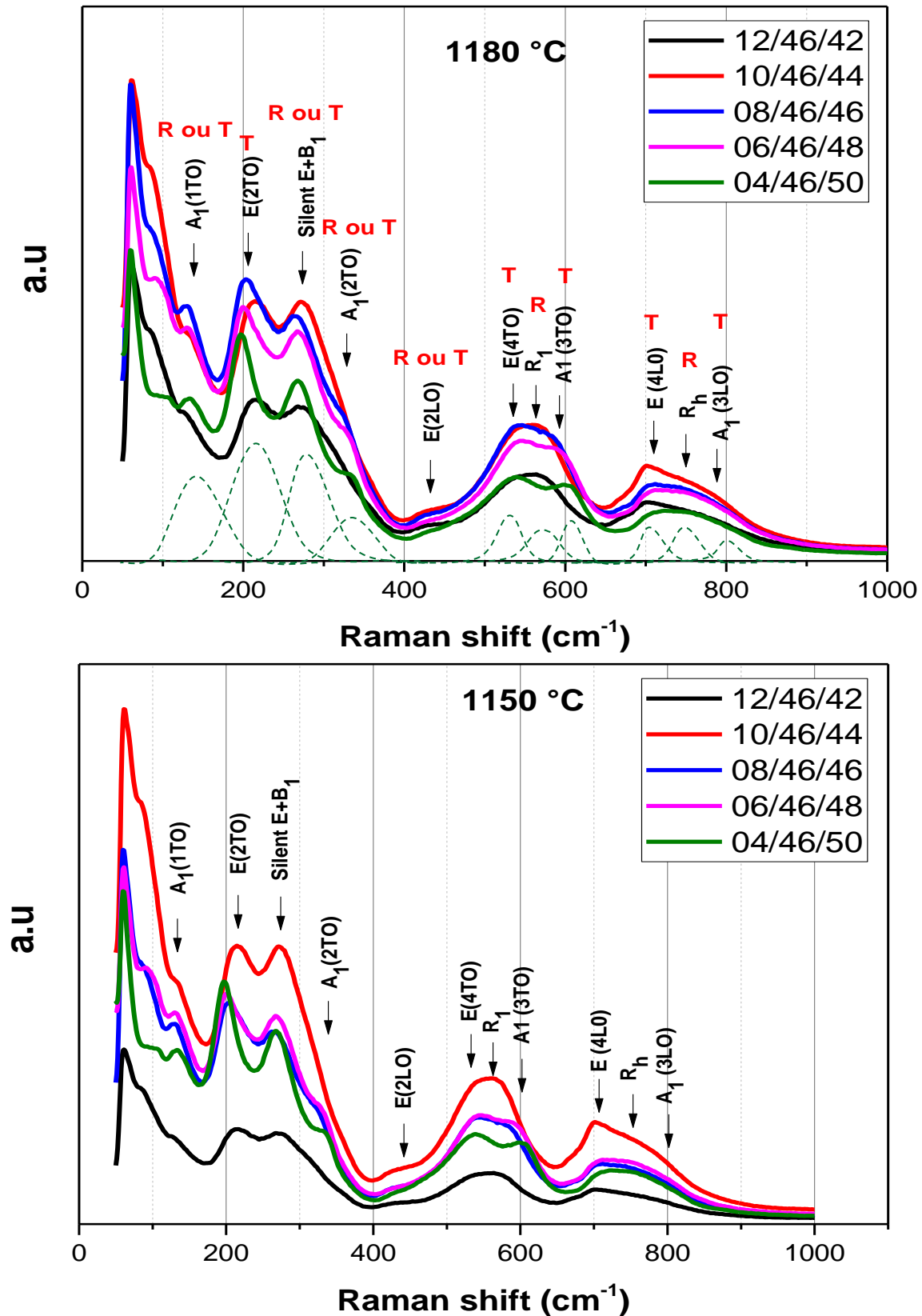
Figure IV. 18: Spectres de vibrations Raman enregistrés à différentes température pour Ech N° 3

Les figures IV.18 et IV.19 représentent les spectres Raman enregistrés à différentes températures de frittage pour $x = 0.42, 0.44, 0.46, 0.48$ et 0.50 . Ces spectres ressemblent à celui du $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ fritté à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ [21]. Comme on peut le voir sur cette figure, trois bandes larges, de $50\text{-}400$, $400\text{-}650$ et $650\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, respectivement, peuvent être observées dans la gamme mesurée $50\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Dans cette région mesurée, il y a 11 modes de vibration Raman, qui peuvent être ajustés de la région de gauche à faible nombre d'onde à la région droite de haut nombre d'onde.

Cependant, parmi eux, aucun changement radical des spectres Raman n'est observé avec la teneur croissante en Ti de l'échantillon N° 1 à N° 5. Pour la température de frittage optimale $1180\text{ }^\circ\text{C}$, le mode $E + B_1$ caractéristique de la symétrie quadratique est observée autour de 273 cm^{-1} dans le cas de $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ alors qu'il se déplace vers les basses fréquences et apparaît à $266.9\text{-}271.8\text{ cm}^{-1}$ pour les compositions PZT-CNS. Celui-ci correspond aux vibrations asymétriques Ti-O. Le mode A_1 (1TO) est détecté vers 120.1 cm^{-1} dans le spectre vibrationnel du $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$. Il est lié aux vibrations des atomes de Ti à l'opposé de la cage d'oxygène [19]. La fréquence de ce phonon est attendue autour $\approx 129.1\text{ cm}^{-1}$ suite à la substitution de Zr par Ti et se décale encore légèrement vers les hautes fréquences (entre 130.6 et 133.3 cm^{-1}) quand le taux de Cr, Ni et Sb augmente. Le mode A_1 (3TO) décrivant les vibrations symétriques O-Ti-O est caractérisé par une résonance qui varie également avec la forte substitution en site B de la structure pérovskite [5]. Le mode A_1 (2TO) augmente avec l'augmentation de la température de frittage. L'apparition du mode A_1 (2TO) soit due à la phase T car ce mode est en effet un signe clair de l'apparition de la phase T. Les six modes actifs en Raman dans les plages de $500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ peuvent être classés en deux groupes: les deux premiers modes, y compris le mode (R) R_1 situé à 557.9 cm^{-1} et mode (R) R_h à 737.4 cm^{-1} , peuvent être affectés à la structure rhomboédrique (R), tandis que les quatre autres modes, y compris le mode (T) A_1 (3TO) situé à 588.6 cm^{-1} , le mode (T) A_1 (3LO) à 791 cm^{-1} , le mode (T) E (4TO) à 534.4 cm^{-1} et le mode (T) E (4LO) à 706.6 cm^{-1} peuvent être affectés à la structure tétragonale (T).

Les intensités du mode tétragonal E (2TO) augmentent de l'échantillon N° 1 à N° 5, ce qui signifie que la transformation de la phase rhomboédrique à la phase tétragonale a lieu. En revanche, les intensités rhomboédriques R_h diminuent, ce qui témoigne également de la présomption de transformation de la phase rhomboédrique en phase tétragonale, alors que l'échantillon N° 3 et N° 4 indique la coexistence d'une phase tétragonale et d'une phase rhomboédrique par la concurrence E (2TO) et R_h avec des intensités modérées. Comme le montre la figure Figure .III.19. Les variations des bandes Raman pourraient s'expliquer par l'équilibre des énergies du réseau tétragonal induit par l'octaèdre $[\text{TiO}_6]$ et le réseau rhomboédrique induit

par l'octaèdre $[\text{ZrO}_6]$. Avec une teneur en PZ invariable, le nombre croissant d'octaèdres $[\text{TiO}_6]$ dans les sites B de la structure pérovskite de l'échantillon N° 1 à N° 5 entraînera des changements dans la distorsion de l'octaèdre, la stabilité de l'ion centré dans l'octaèdre d'oxygène et la symétrie du réseau de pérovskite [22,23].



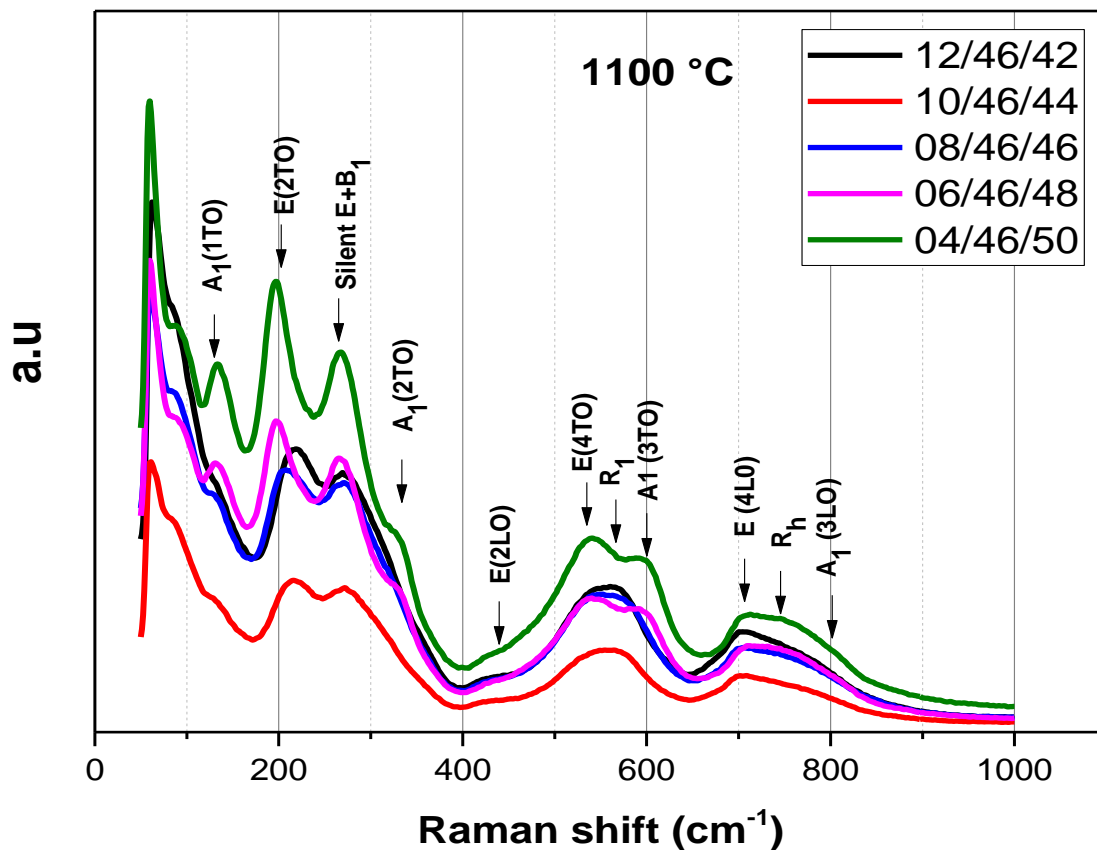


Figure IV. 19: Spectres de vibrations Raman enregistrés à différentes température pour tous les échantillons

IV.3.2. Caractéristiques piézoélectriques et électromécaniques

Les propriétés piézo-électriques qui englobent le facteur de couplage planaire k_p , la constante de charge piézoélectrique transversale d_{31} , le module de Young Y et la constante de tension piézoélectrique g_{31} peut être évaluées après l'opération de la polarisation des céramiques PZT-CNS à l'aide de la mesure des fréquences de résonance et anti-résonance. Mais malheureusement cette technique n'est pas disponible au niveaux de notre laboratoire.

IV.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons déterminé les caractéristiques physiques d'un nouveau matériau céramique de type PZT de formule chimique générale $Pb_{1-x} [Zr_{0.46} Ti_x (Cr_{1/5}, Ni_{1/5}, Sb_{3/5})_{(0.54-x)}] O_3$ avec $x + y + z = 100 \%$; $42 \leq x \leq 50$. Ces caractéristiques physiques ont été étudiées en fonction de plusieurs facteurs :

- La concentration en Ti (%).
- La température de frittage.
- La température.

➤ La fréquence.

Toutes les propriétés diélectriques sont aux maximums pour les compositions inclus dans la zone morphotropique de phase et à la température de frittage optimale (1180 °C).

L'étude de différents coefficients diélectriques, en fonction de la température montre une dépendance de ces coefficients avec l'évolution de la température. En fait, l'augmentation de la température implique d'une part l'augmentation de la constante diélectrique et les pertes diélectriques. D'autre part, elle implique la diminution de la résistivité

Pour l'effet de fréquence ; on conclure qu'aux hautes fréquences les pertes diélectriques et la constante diélectrique prennent des valeurs très basses.

Les résultats de mesure des propriétés physiques pour les compositions inclus dans la zone FMP et à la température de frittage optimale sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Gradeur physique	Ech N°3	Ech N°4
ϵ_r à 25 °C	1097.6849	624.3641
T_c °C	301	349
ϵ_r à T_c °C	17641.5895	7242.2541
tg δ (%)	2.971	3.204

Références bibliographiques

- [1] **M. Abba**, Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT: $\text{Pb}_{1-y} \text{La}_y [\text{Zr}_x \text{Ti}_z (\text{Mo}_{1/3} \text{In}_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y}$, Thèse de doctorat, Univ. biskra .Algérie, (2013).
- [2] **Xu. Y**, *Ferroelectric Materials and Their Applications*, North Holland, (1991).
- [3] **R. J. Cava**, Dielectric materials for applications in microwave communications, *J. Mater. Chem.* 11. pp 54-62. (2001).
- [4] **A. Boutarfaia**, « Etude de la ligne de transition de phase de la céramique de type Zirconte –Titanate de Plomb notée PZT dans le système : $x\text{PbZrO}_3$ - $y\text{PbTiO}_3$ - $z\text{Pb}(\text{Fe}^{3+}_{0.2}, \text{Ni}^{2+}_{0.2}, \text{Sb}^{5+}_{0.6}) \text{O}_3$ », Mémoire de Magister, Univ. Constantine (1992).
- [5] **F.Benabdallah**, Evolution des propriétés diélectriques,ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$ $x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ / Corrélations structures et propriétés, Thèse de doctorat .France, (2013).
- [6] **T. Takaashi, H. Yamamura and S. Shirasaki**, *Solid state communic* 24, pp.771, (1977).
- [7] **B. Guiffard**, Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluore. Thèse de doctorat, Lyon (1999).
- [8] **E. Boucher**, Elaboration et caractérisation de céramique PZT bi-substitues et modélisation non-lineaire de leur comportement en contrainte et en champélectrique. Thèse de doctorat, Lyon (2002).
- [9] **A.Tawfik, M. Barket**, counter current compensation of double doped $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}, \text{Ti}_x) \text{O}_3$ piezoelectric ceramics, *inte rcerm*, 40. (4), pp. 231, (1991).
- [10] **Z. He, J. MA, R. Z. T. Li**, *J. Eur. Ceram, Soc.* 23, pp1943-1947,(2003).
- [11] **K. Bounab**, Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT, Thèse de doctorat. Univ. biskra .Algérie, (2015).
- [12] **K. Uchino, S. Nomura**, *Ferroelectrics Lett*, 44, pp. 55-60, (1982).
- [13] **T. Badapanda, R. Harichandan, T. Bheesma Kumar, S. Parida, S. S. Rajput, P. Mohapatra, S. Anwar, R. Ranjan**, Improvement in dielectric and ferroelectric property of dysprosium doped barium bismuth titanate ceramic, *J, Mater, Sci*,(2016).

- [14] **H. Khelifi, M. Zannen, N. Abdelmoula, D. Mezzane, A. Maalej, H. Khemakhem, M. Es-Souni**, Dielectric and Magnetic properties of $(1-x)\text{BiFeO}_3$ $x\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ ceramics, *Ceram Inter*, 38, pp. 5993–5997, (2012).
- [15] **H. Menasra**, Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: $\text{Pb}_{0.95}(\text{La}_{1-z}, \text{Bi}_z)_{0.05}[(\text{Zr}_{0.6}, \text{Ti}_{0.4})_{0.95}(\text{Mn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$, Thèse de doctorat. Univ. biskra . Algérie, (2015).
- [16] **A. Sakri**, Etude du système : $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ $x\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.48}, \text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ Stabilité de la structure pérovskite et propriétés électromécaniques, Thèse de doctorat . Univ. biskra .Algérie, (2015).
- [17] **M. D. Domenico, Jr., S. H. Wemple, S. P. S. Porto and R. P. Buman**, *Phys. Rev.* 174, pp. 522, (1968).
- [18] **J. D. Freire and R. S. Katiyar**, *Phys. Rev. B* 37, pp. 2074, (1988).
- [19] **B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, S.-E. A Park**. monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution. *Applied Physics Letters*, 74, pp. 2059, (1999).
- [20] **B. Noheda, J. A Gonzalo, L. E Cross, R. Guo, S.-E Park, D. E Cox, G. Shirane**. Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$. *Physical Review B*, 61, pp. 8687, (2000).
- [21] **Y. Zhen, Z. Jinlong, Z. Shaopeng, W. Xiaohui, L. Longtu and J. Changqing**, Raman Spectroscopy Studies of Nanocrystalline Lead Zirconate Titanate as Functions of Particle Size and Pressure, *Spectroscopy Letters*, 48, pp.521–527, (2015).
- [22] **M.K. Zhu, P.X. Lu, Y.D. Hou, X.M. Song, H. Wang, H. Yan**, *J. Amer. Ceram. Soc.* 89, pp. 3739, (2006).
- [23] **D. Bauerle, A. Pinczuk**, *Solid State Commun.* 19 ,pp. 1169, (1976)

Conclusion générale

Le travail effectué durant ce présent thèse s'inscrit dans le cadre de l'étude des céramiques piézoélectriques de type PZT de la solution solide Pb (Zr_x, Tu_{1-x})O₃. Cette étude est réalisée tout en variant x et effectuant des substitutions en site B de la structure pérovskite par un mélange des dopants accepteurs et donneurs (NiO, Cr₂O₃, Sb₂O₃). Ainsi notre objectif est de synthétiser de nouveaux matériaux présentant des propriétés électriques intéressantes.

Cette étude traite donc, deux parties principales : la première partie concerne la synthèse des PZT-CNS à partir d'un mélange d'oxydes par un procédé classique. La deuxième partie est consacrée à l'étude morphologique, structurale et à la caractérisation physique (propriétés diélectriques) de système ternaire de formule générale : (0.54-x)Pb(Cr_{1/5},Ni_{1/5},Sb_{3/5})O₃-0.46PbZrO₃-xPbTiO₃ où x = 0.42; 0.44; 0.46; 0.48 ; 0.50. L'objectif essentiel est la détermination de la frontière morphotropique de phase (FMP) où coexistent les deux phases tétragonale et rhomboédrique. Plusieurs analyse sont utilisées pour l'identification morphologique et structurale telles que : la microscopie électronique à balayage , la diffraction des rayons X, l'analyse granulométrique laser, La spectroscopie Raman. des mesures électriques en fonction de plusieurs paramètres ont été réalisées par des méthodes simples directes mais précises.

du point de vue morphologique, structurale et a partir de l'analyse des spectres des RX, la frontière morphotropique de phase où coexistent les deux phases (T+R) pour les échantillons frittés à 1180 °C se trouve approximativement à x = 46 % – 48 %, la ligne de transition a tendu vers les régions riches en Titane.

L'effet de la température de frittage sur la densité et la porosité a été étudié afin d'atteindre la température de frittage optimale. Cette température (1180 °C) correspond à la valeur maximale de la densité, donc la valeur minimale de la porosité et correspond aussi au produit de meilleure qualité. Les paramètres de maille des deux structures tétragonale et rhomboédrique varient avec la température de frittage et la variation du rapport Zr/Ti dans la matrice.

Les mesures des propriétés diélectriques (permittivité diélectrique et pertes diélectriques) ont été effectuées après métallisation des deux faces des échantillons céramiques

monophasiques (à la température optimale) par la pate d'argent. L'évolution en fonction de la température a été effectuée entre 25°C et 550°C à différentes fréquences (1kHz - 1000kHz).

De point de vue physique, la réponse diélectrique en fonction des différents paramètres (taux de Ti, température et fréquence) des PZT-CNS est optimale pour les compositions incluses dans la zone morphotrope et à la température de frittage optimale.

Le comportement relaxeur est confirmé par le calcul du coefficient de diffusivité (δ) qui donne ces valeurs de 1,53 jusqu'à 1,58, indiquant le degré de désordre dans le système PZT dopé.

L'augmentation de la température implique une augmentation de la constante diélectrique.

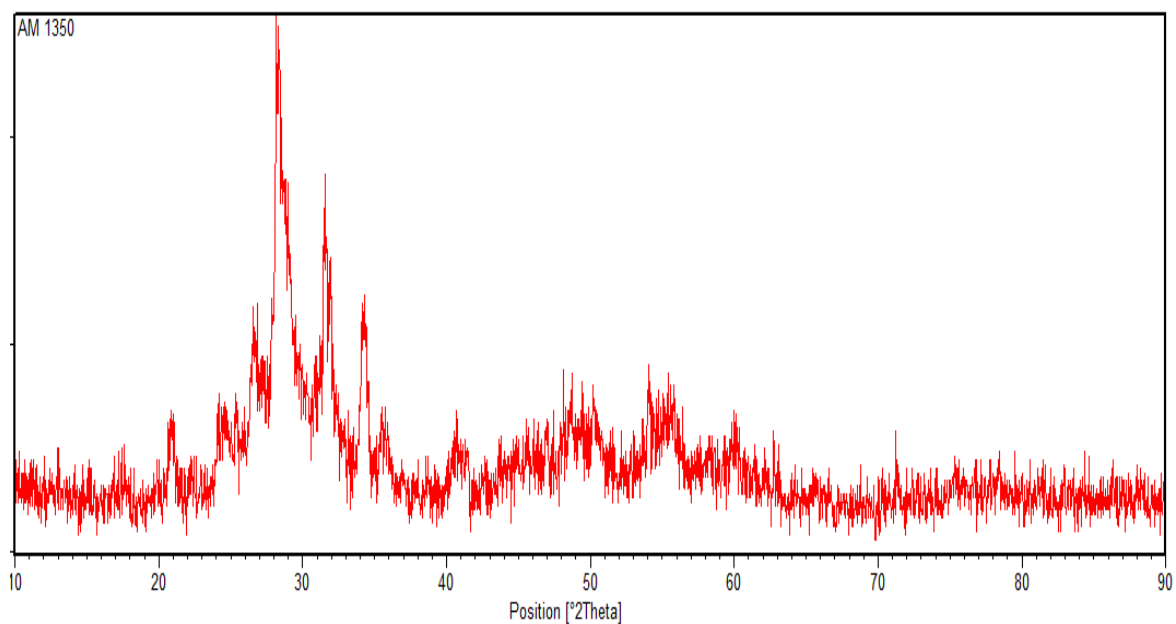
L'augmentation de la température provoque une diminution de la résistivité et une croissance de la conductivité. Cela est dû à l'excitation et la perturbation des molécules causée par le transfert de l'énergie thermique.

La constante diélectrique et les pertes diélectriques décroissent avec l'augmentation de la fréquence.

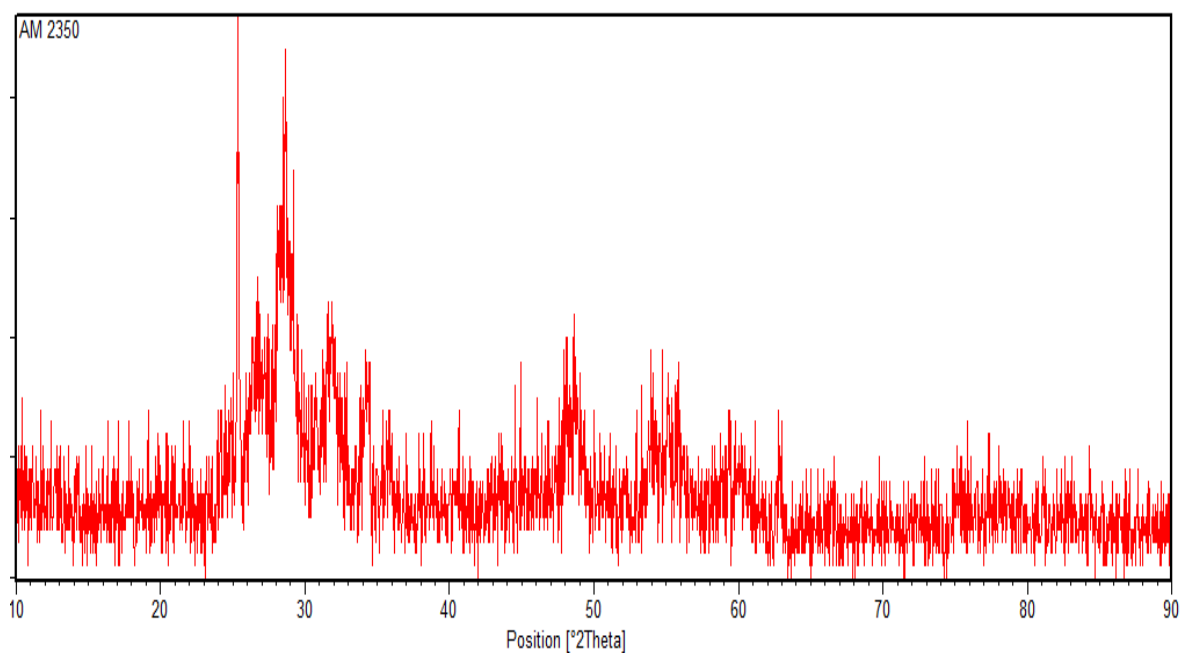
Les résultats de mesure à la température ambiante des différentes propriétés physiques de la composition N°3 (proche de la frontière morphotrope de phase) frittés à la température optimale 1180 °C sont résumés ci-dessous :

- Un faible facteur de distorsion de 0,9912.
- Forte densité de 7.151g/cm³ (74.1603 % de la densité théorique).
- Forte permittivité diélectrique (ϵ_r) de 17641.58 à la Température de curie Tc.
- permittivité diélectrique (ϵ_r) à la Température ambiante = 1097.6849.
- Température de curie Tc = 301 °C

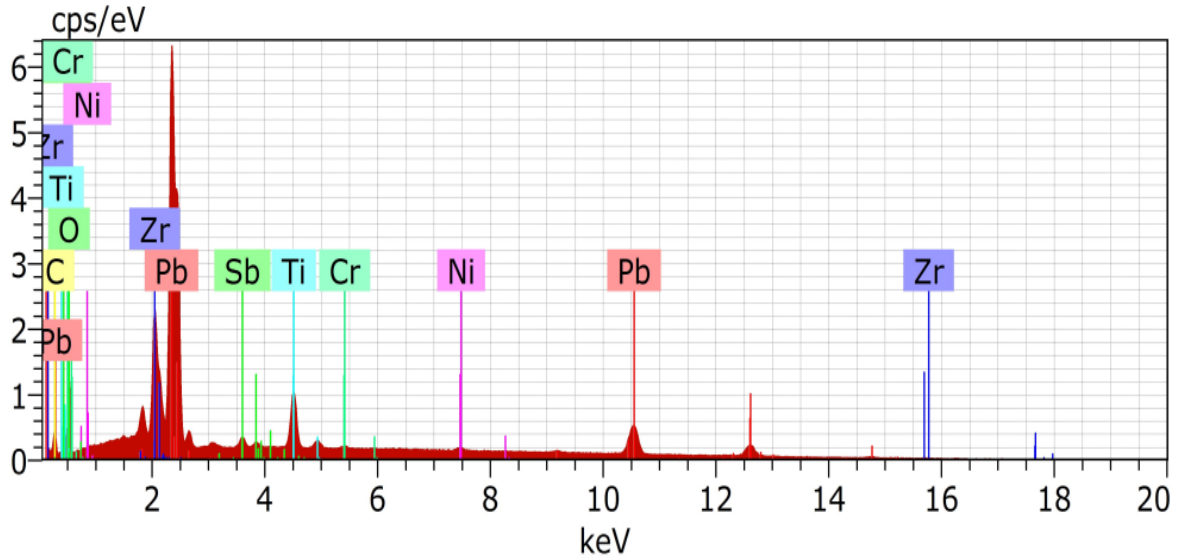
Annexe



diffractogramme de la composition PZT-CNS (6/46/48) calcinée à 900

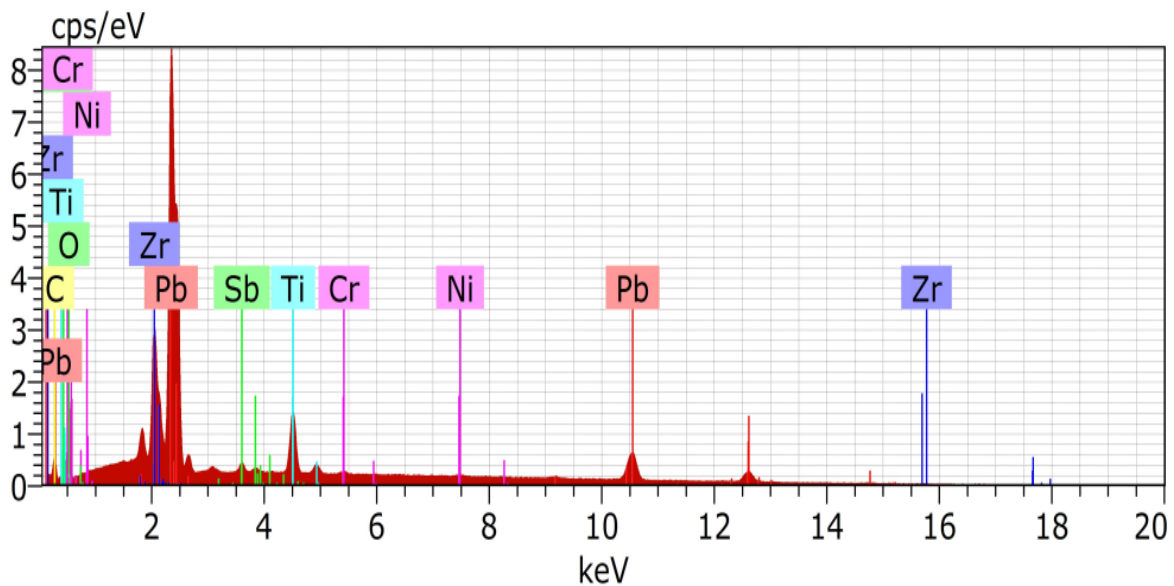


diffractogramme de la composition PZT-CNS (4/46/50) calcinée à 900



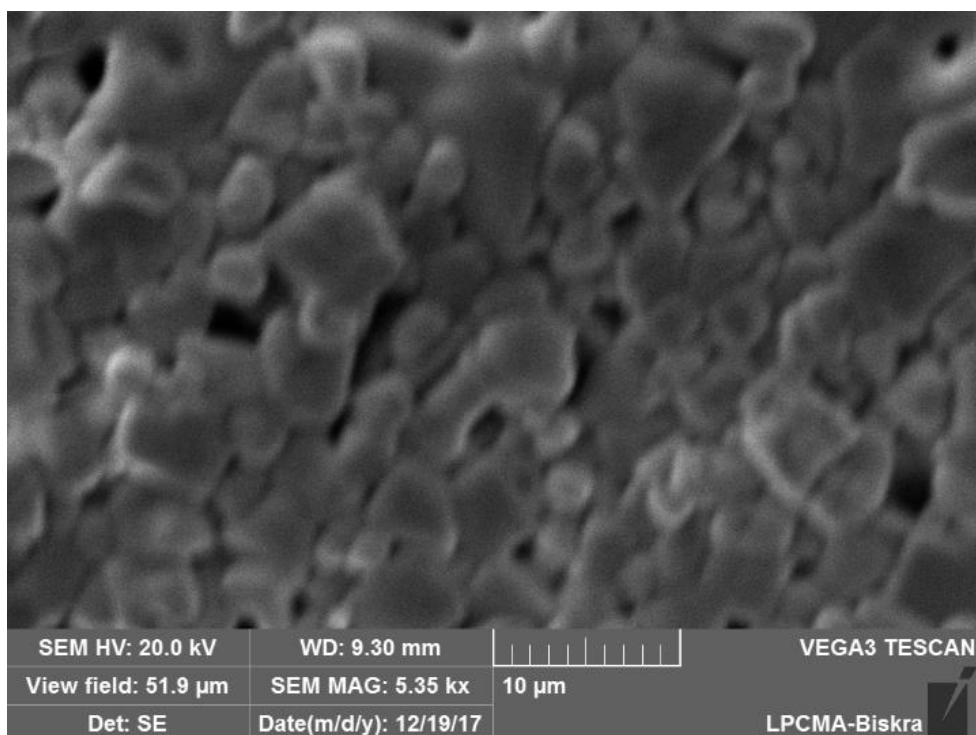
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Pb	82	L-series	47.19	61.81	18.54	1.46
Zr	40	L-series	9.65	12.64	8.61	0.39
O	8	K-series	8.29	10.86	42.19	1.13
Ti	22	K-series	6.30	8.26	10.72	0.20
C	6	K-series	2.63	3.44	17.80	0.45
Sb	51	L-series	1.48	1.93	0.99	0.07
Ni	28	K-series	0.51	0.67	0.71	0.04
Cr	24	K-series	0.28	0.37	0.45	0.04
Total:			76.34	100.00	100.00	

Spectre du X-EDS pour l'échantillon (6/46/48)

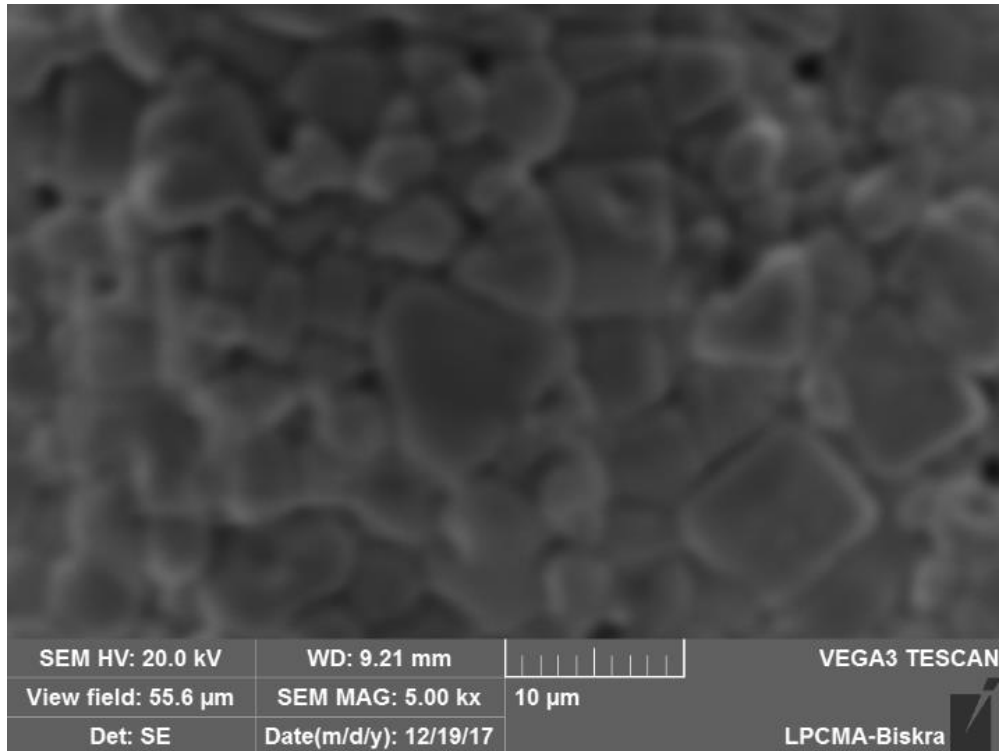


El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Pb	82	L-series	46.51	64.48	18.84	1.44
O	8	K-series	8.82	12.23	46.28	1.19
Zr	40	L-series	8.14	11.28	7.49	0.34
Ti	22	K-series	5.40	7.49	9.47	0.18
C	6	K-series	2.43	3.37	16.97	0.42
Ni	28	K-series	0.39	0.55	0.56	0.04
Sb	51	L-series	0.34	0.47	0.23	0.04
Cr	24	K-series	0.10	0.14	0.16	0.03
Total:			72.12	100.00	100.00	

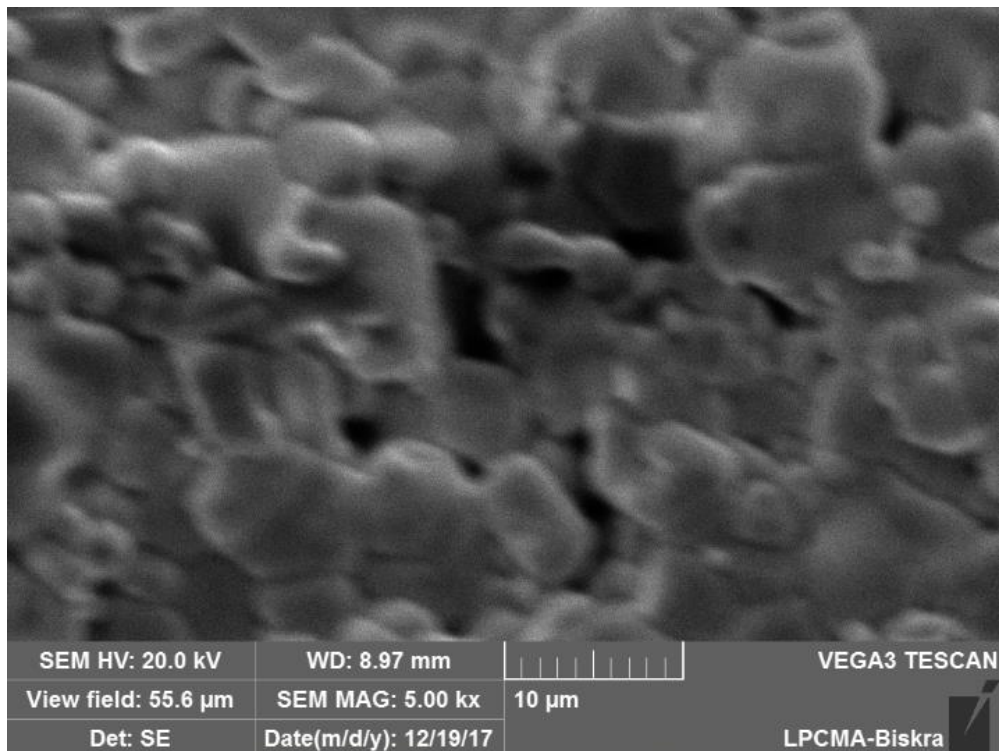
Spectre du X-EDS pour l'échantillon (4/46/50)



Ech N°3 à 1100°C



Ech N°3 à 1150°C



Ech N°4 à 1100°C