



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 de 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

**Zelikha NECIRA**

*Thème :*

**Étude de système quaternaire  $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}$   
 $z\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$   
près de la frontière morphotropique de phase(FPM)**

Soutenu le: 16 / 12 / 2018

Devant le jury composé de :

Mr. A. MEGHEZZI	Professeur, Univ. Biskra	Président
Mr. A. BOUTARFAIA	Professeur, Univ. Biskra	Rapporteur
Mr. C. BOUDAREN	Professeur, Univ. Constantine	Examineur
Mr. M. BOUDRAA	Professeur, Univ. Constantine	Examineur
Mr. M. OMARI	Professeur, Univ. Biskra	Examineur
M <sup>elle</sup> . F. Z. SRITI	Maître de Conférences, Univ. Biskra	Examinatrice

# *Remerciements*

Une thèse n'est pas seulement une occasion de se former à la recherche, c'est également la possibilité de rencontrer des personnes formidables qui m'ont parfois accompagné, parfois arrêté et parfois même relancé. Qu'il me soit permis de témoigner toute ma gratitude envers celles et ceux qui m'ont aidé et soutenu tout au long de ce travail.

Ce travail de thèse s'est déroulé à l'Université de Biskra, aux laboratoires ; de Chimie, du département des Sciences de la Matière et Chimie Appliquée (LCA) au sein de l'équipe Céramiques et Verres.

Je commencerai évidemment par remercier mon directeur de thèse Monsieur le Prof. Ahmed BOUTARFAIA, Recteur de l'Université de Biskra, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe céramiques et verres et pour m'avoir donné la possibilité de travailler durant ces années de thèse sur ce sujet passionnant «les PZT». Je le remercie doublement pour son soutien permanent, malgré un emploi du temps extrêmement chargé, pour sa confiance, qui m'a permis d'explorer les différentes techniques exposées dans ce manuscrit avec une totale liberté de recherche. Je lui exprime ici toute ma gratitude et mon profond respect.

Je reste fort reconnaissante envers Monsieur Ahmed MEGHEZZI, Professeur à l'Université Biskra et Directeur du LCA, pour la multitude de services rendus. Sa grande expérience, son efficacité et ses conseils qui m'ont été d'une aide précieuse et m'ont permis de mener à bien ce travail. Je le remercie pour sa rigueur mais également sa bonne humeur. Je le remercie aussi pour m'avoir fait l'honneur de présider le Jury.

J'adresse également mes respectueux remerciements aux membres de jury, Monsieur Mahmoud OMARI, Professeur à l'Université de Biskra, Messieurs Chaouki BOUDARNE et Mohamed BOUDRAA, Professeurs à l'Université de Constantine 1, pour le temps passé à l'examen de cette thèse et l'intérêt porté à ces travaux.

Je souhaite de plus, remercier chaleureusement Docteur Fatma Zohra SRITI, maître de conférences à l'Université de Biskra, pour avoir accepté de participer à ce jury mais également pour son partage de connaissances scientifiques au cours de ces années de travail. Je la remercie aussi et surtout pour sa spontanéité, sa légendaire gentillesse et ses nombreuses qualités humaines pour qui je garde une sincère et profonde estime. Je lui dois beaucoup et lui serai toujours reconnaissante.

Ce travail est également le fruit d'une collaboration avec des groupes de recherche du laboratoire des Matériaux Ferroélectriques (LMF) du côté Tunisien et du Laboratoire des Matériaux Photoniques (LMP) du côté Français. Je tiens à remercier le Professeur Hamadi KHEMAKHEM, Directeur du laboratoire LMF de l'Université de Sfax/Tunisie, pour m'avoir accueilli plusieurs fois dans son laboratoire au sein duquel les mesures diélectriques et les analyses RAMAN ont été réalisés pour mes échantillons.

Je tiens également à remercier le Professeur Marcel POULAIN, Directeur de LMP de l'université Rennes 1, par le biais de M<sup>elle</sup> Malika NOUADJI, Docteur à l'université Biskra, qui m'ont assurés les caractérisations physico-Chimiques et mécaniques (DRX, MEB et Ultra-Sonore) pour mes échantillons. Qu'ils reçoivent, par ces quelques mots, l'expression de toute ma reconnaissance.

Que Mr.Brahim GASMI, Ingénieur Responsable du laboratoire DRX et MEB à l'université Biskra, trouve ici toute ma gratitude pour la réalisation préliminaire des diffractogrammes et photographies MEB pour mes échantillons. Merci pour sa patience et sa gentillesse.

Je n'aurais jamais pu mener à bien ce travail sans l'aide précieuse de certains enseignants collègues chimistes. Un tout grand merci à Dr. Rachid MAKHLOUFI pour les fiche ASTM de mes diffractogrammes. Qu'ils reçoivent ici toute ma sincère gratitude. Merci également à Dr. Lynda DJOUDI, pour les histogrammes (par GRANULOMÉTRIE LASER) de mes poudres.

Le laboratoire est une grande famille dans laquelle j'ai vécu d'agréables moments d'échanges tant scientifiques qu'amicaux. Je remercie tous ceux qui ont su dépasser le cadre du travail et m'ont prêté main forte quand j'en avais besoin. Je remercie, plus particulièrement, Hayet BENMACHICHE et Saida SEGHIROU, Ingénieures responsables du laboratoire chimie/ Physique, sur qui j'ai pu (et pourrai toujours) compter à tout moment, je ne pouvais rêver de meilleurs amitiés. Et j'aurais toutefois une pensée particulière pour Wanassa DJEDI pour tout le soutien qu'elle m'a apportée et pour sa constante bonne humeur. Aussi à, Ghania, Zahira et AbedAllatif.

Je remercie également mes collègues qui sont aussi mes coéquipiers dans le laboratoire céramiques et verres et qui m'ont apporté leur soutien et leur confiance depuis bien des années. Je remercie, plus particulièrement, Hayet MENASRA, Malika ABBA, Noura ABDESSALEM, Karima BOUNEB, Abdelhek MEKLID, Feres KAHOUL et Louanes HAMZIOUI.

Je n'oublie pas aussi tous mes autres collègues chimistes, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler, je citerai Fayza LEHRAKI, Assma FETAH, Nadia NEBBACHE, Yousef BOUMEDJEN, Faysal DJANI, Nadjib MELKMI et bien d'autres ..... Merci pour votre soutien moral pendant ces longues années.

J'associe à ces remerciements tout le personnel de différents services de la Faculté des Sciences Exactes et SNV de l'université Biskra: les Laboratoires, la Bibliothèque, la Gestion et les Secrétariats pour leur aide et leur disponibilité.

Et toutes les personnes non citées ici et qui, par leurs discussions, leur savoir-faire, leur aide et leur encouragement, ont contribué à l'accomplissement de ce travail, qu'ils sachent que je leur en suis à chacun reconnaissant.

Enfin j'aurais une pensée pour ma famille qui m'a incité à aller jusqu'au bout. Je tiens à remercier du fond du cœur ma Mère sans qui, sans elle, je ne pourrais vivre et m'enrichir de toutes les expériences qui font de la vie ce qu'elle est. À elle et à ce remerciement, vient s'ajouter, celui, qui est, malheureusement parti trop tôt «Allahouma non objection», a été ma source d'énergie, mon Père Mammar qui a tant espéré voir ce jour. Je les remercie également, ainsi que mes Sœurs et mes Frères, surtout Sassia, qui m'a supporté (dans tous les sens du terme!) au cours de ces années de travail et qui a toujours demandé 'à quand la fin?', mes Nièces et mes Neveux, en particulier ma préférée Soltana et mon adorable, le petit, Mammar (mimou🤗), pour tout le bonheur qu'ils m'apportent.

Merci à vous tous,  
Sincèrement,  
Zelikha NECIRA

# Dédicace

*Je dédie ce travail .....*

*À la mémoire de mon défunt Père ;*

*À l'Algérie;*

*mon pays que j'aime tant et pour toujours.*

*É. Necira* 

## الملخص

في هذا العمل البحثي اهتمنا بتصنيع وتوصيف السيراميك الفيروالكترىك في نظام رباعي:  $Pb_{1-x}M_x[Zr_{0.50}Ti_{0.48}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.01}(Ni_{1/3}Sb_{2/3})_{0.01}]O_3$  ، مختصر باسم  $PZTMNNS-Mx$  ، بالقرب من  $MPB$  . تمت إضافات في الموقع  $A$  من هيكل البيروفسكيت ، بمعدل ثابت  $x = 2\%$  بواسطة بعض الإضافات الخاصة  $Gd : M_x : Eu : Ca : Sr$  على هذا النظام .  
الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو رؤية تير هذه الإضافات الجديدة وارتباطها بكل المعايير البنيوية والمادية . لهذا ، تم إعداد أربعة تركيبات  $PZTMNNS-Gd : PZTMNNS-Eu : PZTMNNS-Ca : PZTMNNS-Sr$  بواسطة طريقة تصنيع المواد صلبة .  
في مرحلة اولى ، أجريت دراسة مفصلة عن الروف الحرارية (درجة الحرارة ومعدل التسخين ووقت الاحتفاظ) لتحسين المخطط الحراري لتشكيل طور بيروفسكيت  $PZT$  لمركباتنا . سمحت لنا هذه الدراسة باقتراح الشكل الحراري  $T_{cal} = 900^\circ C$  ؛  $V = 2^\circ/min$  ؛  $t = 6h$  لتتشكل جميع المركبات .

في رحلة ثانية ، تمت دراسة مفصلة عن تأثير كل كاتيون مختار على الخصائص الهيكلية والعازلة والميكانيكية للنظام الأساسي . تم استخدام تقنيات توصيف مختلفة لهذه الدراسة . من أجل التوصيف الهيكلي  $pycnometry$  الهليوم ، قياس الحبيبات بالليزر ،  $SEM$  ،  $EDS$  ،  $DRX$  ،  $RAMAN$  ولتحديد العزل الكهربائي: جسر المقاومة والتوصيف الميكانيكي: الموجات فوق الصوتية .  
أظهرت النتائج التي تحصلنا عليها أن الأنظمة الأربعة تتبلور في طور  $MPB$  ، وبنيتها مستقرة عند درجة حرارة تليد  $1180$  درجة مئوية ، وهو ما أكدته دراسة رامان . يمكن اعتبار هذه النظم سيراميك لينة . أظهرت استجابة كهربائية قوية على نطاق واسع من درجات الحرارة والترددات خاصة النظامين  $PZTMNNS-Gd$  و  $PZTMNNS-Eu$  . أظهر النظام  $PZTMNNS-Sr$  سلوكًا مريحًا مقارنة بنظام  $PZTMNNS-Gd$  الذي أظهر سلوكًا عاديًا متعلق بالعازل الكهربائي . هذه الخصائص تجعل موادنا مفيدة في مجالات مختلفة .

**الكلمات المفتاحية:  $PZT$  ، البيروفسكيت ، النظام الرباعي  $PZT-PMN-PNS$  ،  $MPB$  ، إضافات ،  $DRX$  ،  $MEB$  ،  $RAMAN$  ، الموجات فوق الصوتية ، إرخاء .**

# Summary

---

In this research work we are interested in the development and characterization of ferroelectric ceramics in a quaternary system  $\text{Pb}_{1-x} \text{M}_x [\text{Zr}_{0.50}, \text{Ti}_{0.48} (\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{0.01} (\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.01}] \text{O}_3$ , abbreviated as PZTMNNS-Mx, near MPB. Doping, in site A of the perovskite structure, with a fixed rate:  $x = 2\%$  by some additives Mx: Gd; Eu; Ca; Sr was made on this system.

The main objective of this study is to see the effect of this new doping and its correlation with all the structural and physical parameters. For this, four compositions (PZTMNNS-Gd; PZTMNNS-Eu; PZTMNNS-Ca and PZTMNNS-Sr) were prepared by the solid state synthesis method.

Firstly, a detailed study on the thermal conditions (temperature, heating rate and holding time) was conducted to optimize the thermal profile of the formation of the perovskite phase PZT, for our compounds. This study allowed us to suggest the thermal profile:  $T_{\text{cal}} = 900^\circ \text{C}$ ;  $V = 2^\circ / \text{min}$ ;  $t = 6\text{h}$  for the synthesis of all compositions.

In a second step, a detailed study on the influence of each selected cation on the structural, dielectric and mechanical characteristics of the basic system was realized. Different characterization techniques were used for this study. For structural characterization: helium pycnometry, laser granulometry, SEM, EDS, DRX, RAMAN and for dielectric characterization: an impedance bridge and for mechanical characterization: ultrasonic ultrasound. The results thus obtained revealed to us that the four systems crystallize in the MPB phase, and their structure is stable at a sintering temperature of  $1180^\circ \text{C}$ , which was confirmed by the Raman study. These systems can be considered as soft ceramics. They showed a strong electrical response over a wide range of temperatures and frequencies by specifying both PZTMNNS-Gd; PZTMNNS-Eu systems. The PZTMNNS-Sr system showed relaxer behavior compared to the PZTMNNS-Gd system which showed normal ferroelectric behavior. These properties make our materials useful in different fields.

***Key words:*** *PZT, Perovskite, Quaternary System PZTMNNS, MPB, Aditives, DRX, SEM, RAMAN, Ultrasonic Ultrasound, Relaxer.*

# Résumé

---

Dans ce travail de recherche nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation des céramiques ferroélectriques dans un système quaternaire  $Pb_{1-x} M_x [Zr_{0,50}, Ti_{0,48} (Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{0,01} (Ni_{1/3}, Sb_{2/3})_{0,01}] O_3$ , abrégée PZTMNNS- $M_x$ , près de la MPB. Un dopage, en site A de la structure pérovskite, avec un taux fixe :  $x=2\%$  par certains aditifs  $M_x$ : Gd ; Eu ; Ca ; Sr a été réalisé sur ce système.

L'objectif principal de cette étude est de voir l'effet de ce nouveau dopage et sa corrélation avec tous les paramètres structuraux et physiques. Pour cela, quatre compositions (PZTMNNS-*Gd* ; PZTMNNS-*Eu* ; PZTMNNS-*Ca* et PZTMNNS-*Sr*) ont été préparées par la méthode de synthèse à voie solide.

Dans un premier temps, une étude détaillée sur les conditions thermiques (température, vitesse de chauffe et temps de maintien) a été menée pour optimiser le profil thermique de la formation de la phase pérovskite PZT, pour nos composés. Cette étude nous a permis de suggérer le profil thermique :  $T_{cal}=900^{\circ}C$  ;  $V=2^{\circ}/min$  ;  $t=6h$  pour la synthèse de toutes les compositions.

Dans un second temps, une étude détaillée sur l'influence de chaque cation choisi sur les caractéristiques structurales, diélectriques et mécaniques du système de base, a été réalisée. Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour cette étude. Pour la caractérisation structurale : la Pycnométrie à Hélium, la Granulométrie Laser, le MEB, le EDS, le DRX, le RAMAN et pour la caractérisation diélectrique : un pont d'impédance et pour la caractérisation mécaniques : l'échographies ultrasonore. Les résultats ainsi obtenus nous ont révélés que, les quatre systèmes cristallisent dans la phase MPB, et leur structure est stable à une température de frittage de  $1180^{\circ}C$ , ce qui a été confirmé par l'étude Raman. Ces systèmes peuvent être considérés comme des céramiques douces. Ils ont montré une forte réponse électrique dans une large gamme de température et de fréquences en spécifiant les deux systèmes PZTMNNS-*Gd* ; PZTMNNS-*Eu*. Le système PZTMNNS-*Sr* a montré un comportement relaxeur comparant au système PZTMNNS-*Gd* qui a montré un comportement ferroélectrique normal. Ces propriétés rendent nos matériaux utiles dans différents domaines.

***Mots clés*** : PZT, Pérovskite, Système quaternaire PZTMNNS, La MPB, Aditifs, DRX, MEB, RAMAN, Echographies ultrasonore, Relaxeur.

# Sommaire

**LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SYMBOLES**

**LISTE DES FIGURES**

**LISTE DES TABLEAUX**

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Références bibliographiques 4

## CHAPITRE I

### **BIBLIOGRAPHIE:**

#### **RAPPELS SUR LES CERAMIQUES FERROELECTRIQUES PZT**

I.1 Introduction	6
<b><u>I.2. Partie A: Définitions fondamentales et propriétés fonctionnelles</u></b>	6
I-A.1. Les isolants diélectriques	6
I-A.1.1. Caractéristiques diélectriques: <i>Permittivité relative, Permittivité relative complexe et perte diélectrique</i>	7
I-A.1.2. Les différents processus de polarisation	12
<i>a) Polarisation électronique</i>	12
<i>b) Polarisation ionique (ou atomique ou vibrationnelle)</i>	13
<i>c) Polarisation dipolaire (ou d'orientation)</i>	14
<i>d) Polarisation interfaciale (ou de charge d'espace ou d'électrode)</i>	14
I-A.1.3. Influence des différents types de polarisation sur $\epsilon'$ et $\epsilon''$	15
I-A.1.4. Fiabilité des diélectriques	16
<i>a) Propriétés électriques (rigidité diélectrique)</i>	16
<i>b) Propriétés thermiques</i>	16
<i>c) Propriétés mécaniques</i>	17
<i>d) Propriétés chimiques</i>	17
I-A.2. Les matériaux piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques	17
I-A.2.1. Polarisation d'un matériau ferroélectrique: <i>Domaines ferroélectriques et Cycle d'hystérésis</i>	18
I-A.2.2. Distinction entre matériau ferroélectrique, antiferroélectrique et paraélectrique	20
I-A.3. Transition de phases dans les matériaux ferroélectriques	21

I-A.3.1. La température du Curie-Point en ferroélectrique ( $T_c$ )	21
I-A.3.2. Aspects de transitions de phases ferroélectriques	22
a) Aspects cristallographiques des transitions de phases	22
- <i>Type ordre-désordre</i>	22
- <i>Type displacif</i>	23
a) Aspects thermodynamiques des transitions de phases	24
➤ <i>Transition du 1<sup>er</sup> ordre</i>	24
➤ <i>Transition du 2<sup>ème</sup> ordre</i>	24
I-A.4. Les matériaux ferroélectriques normal et relaxeur	26
<b><u>I.3. Partie B: État de l'art sur le matériau actuel: Le PZT</u></b>	28
I-B.1. Structure du PZT: origine de la ferroélectricité	28
I-B.1.1. Critères de stabilité de la structure pérovskite	29
a) <i>Ionicité des liaisons anions-cations</i>	30
b) <i>Facteur de tolérance de Goldschmidt (<math>t</math>)</i>	30
c) <i>Electro-neutralité de la structure</i>	32
I-B.2. Microstructure du PZT	33
I-B.3. Solutions solides de $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ : <i>Diagramme de phase de PZT</i>	33
I-B.4. Polarisation et domaines ferroélectriques des PZT	38
I-B.5. Contributions intrinsèque et extrinsèque à la réponse électrique dans les PZT	41
I-B.6. Dopage des PZT	42
I-B.7. Propriétés des PZT	45
➤ <i>Influence de la composition</i>	45
➤ <i>Influence de la microstructure (la taille des grains)</i>	47
➤ <i>Influence du dopage</i>	49
I-B.8. Points sur les travaux antérieurs	50
I-B.9. Applications des PZT	51
I.4. Conclusion	53
Références bibliographiques	54

## CHAPITRE II

### PROCÉDE DE SYNTHÈSE ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE CARACTERISATION

II.1 Introduction	66
II.2. Choix des matériaux et des dopants	66
II.3 Procédé expérimentale d'élaboration	68
II.3.1 Produits de départ	68
II.3.2 Synthèse des poudres et des céramiques massives par voie solide	71
II.3.2.1 Partie ❶- Etapes de formation des poudres de PZT	71
(a) <b>Mélange et broyage</b>	71
(b) Calcination	72
II.3.2.2 Partie ❷- Frittage des céramiques massives de PZT	73
II.3.2.2.1 Description du mécanisme de frittage	73
II.3.2.2.2 Paramètres influençant le frittage	75
II.3.2.2.3 Préparation des échantillons pour frittage	75
(a) broyage	76
(b) Mise en forme	76
(c) Frittage	77
II.4. Techniques expérimentales de caractérisation : Analyses et Appareillages	78
II.4.1. Analyse thermique ATD-ATG	78
a. Principe de l'analyse	78
b. Dispositif expérimental	78
II.4.2 Analyses de la morphologie et la microstructure	79
II.4.2.1. Masse volumique (ou Densité) et Porosité	79
II.4.2.2. Analyse granulométrie Laser	81
a. Principe de l'analyse	81
b. Dispositif expérimental	81
II.4.2.3. Analyse par MEB et EDS	82
a. Principe de l'analyse	82
b. Dispositif expérimental	83
II.4.3 Analyse de la structure cristalline par DRX	84
a. Principe de l'analyse	84
b. Dispositif expérimental	86

II.4.4 Analyses spectroscopiques	87
II.4.4 1 Analyse par FTIR	87
a. Principe de l'analyse	87
b. Dispositif expérimental	87
II. 4.4.2. Analyse par Spectroscopie RAMAN	88
a. Principe de l'analyse	89
b. Dispositif expérimental	91
II.4.5 Mesures diélectriques	92
a. Préparation des Echantillons	92
b. Cellule et dispositif de mesure	95
II.4.6. Mesures mécaniques: Mesure des modules d'élasticité par Échographie Ultrason	97
a. Principe de la mesure	97
b. Dispositif expérimental	99
c. Calculs des modules élastiques	100
II.5 Conclusion	101
Références Bibliographiques	102

### **CHAPITRE III**

## **ÉTUDE DES CONDITIONS THERMIQUES DE FORMATION DES SOLUTIONS SOLIDES PZT PURE ET DOPÉE**

III.1 Introduction	107
III.2 Compositions choisies pour l'étude	108
III.3 Caractérisation des poudres calcinées de PZT : Résultats et discussions	
III.3 .1 Caractérisation des phases par ATD-TG	109
III.3 .2 Caractérisations des phases par FTIR	110
III.3 .3 Caractérisation de la structure des phases par DRX	111
III.3 .4 Caractérisation de la morphologie des phases par MEB	115
II.5 Conclusion	118
Références Bibliographiques	119

**CHAPITRE IV****PARTIE A**

**ÉTUDE DE L'EFFET DE L'ADDITION DE CERTAINS ADITIFS  
(Gd<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>) SUR LES CARACTERISTIQUES  
MORPHOLOGIQUES ET STRUCTURALES DU SYSTEME PZTMNNS**

IV-A.1 Introduction	122
IV-A.2. Caractérisation morphologique et microstructurale des composés PZTMNNS- $M_x$	122
IV-A.2.1. Masse volumique (ou Densité) et Porosité	122
IV-A.2.2. Caractérisation par granulométrie Laser	125
IV-A.2.3 Caractérisation par MEB et EDS	126
IV-A.3. Caractérisation structurale des composés PZTMNNS- $M_x$ par DRX	130
IV-A.3.1. Identification des phases de PZTMNNS- $M_x$	130
IV-A.3.2. Paramètres de maille des composés PZTMNNS- $M_x$	132
IV-A.4. Caractérisation spectroscopique des composés PZTMNNS- $M_x$ par micro- RAMAN	134
IV-A.5. Conclusion	138
Références bibliographiques	139

**PARTIE B**

**ÉTUDE DE L'EFFET DE L'ADDITION DE CERTAINS ADITIFS  
(Gd<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>) SUR LES CARACTÉRISTIQUES  
DIÉLECTRIQUES ET MÉCANIQUES DU SYSTÈME PZTMNNS**

IV-B.1 Introduction	143
IV-B.2. Caractérisation diélectrique des composés PZTMNNS- $M_x$	143
IV-B.2.1. Permittivité ( ) et angle de perte (tan ) diélectriques	143
IV-B.2.2. Résistivité ( ) et conductibilité électrique ( )	150
IV-A.2. Caractérisation mécanique des composés PZTMNNS- $M_x$	155
IV-B.3. Conclusion	157
Références bibliographiques	158

**CONCLUSION GÉNÉRALE**

<b>PERSPECTIVES</b>	162
---------------------	-----

**ANNEXE**

## Liste des Figures

N°	Figure	Page
I-A.1	Schéma explicatif de l'application d'une tension sur un condensateur plan comportant : (a) du vide (b) un matériau diélectrique.	8
I-A.2	(a) Condensateur contenant un matériau soumis à un champ électrique sinusoïdal, (b) Diagramme de Fresnel d'un diélectrique imparfait.	11
I-A.3	Polarisation électronique.	13
I-A.4	Polarisation ionique ou atomique.	13
I-A.5	Polarisation dipolaire (ou d'orientation).	14
I-A.6	Polarisation interfaciale ou de type MW.	14
I-A.7	Mécanismes de polarisation dépendants de la fréquence : influence des différents types de polarisation sur la permittivité relative $\epsilon'$ et l'indice de pertes $\epsilon''$ .	15
I-A.8	Diagramme montrant la relation étroite existant entre la classe cristalline et certaines propriétés d'un matériau. Les PZT se trouvent dans la classe des matériaux ferroélectriques.	18
I-A.9	(a) orientation de la polarisation dans les domaines ferroélectriques, (b) Courbe $P = f(E)$ d'un matériau ferroélectrique : Cycle d'hystérésis.	19
I-A.10	(1) Cycle d'hystérésis d'un matériau antiferroélectrique et orientations des dipôles élémentaires, (2) Modèle structural d'un antiferroélectrique à base de $PbZrO_3$ illustrant le déplacement antiparallèle des cations $Pb^{2+}$ d'après; la zone rouge représente la maille orthorhombique.	20
I-A.11	Variation de la polarisation en fonction du champ électrique dans un matériau paraélectrique.	21
I-A.12	Transition de phase d'un matériau typique sous l'effet de la température: (a) Polarisation spontanée en fonction de la température pour un cristal de $BaTiO_3$ d'après MERZ (1953), (b) constante diélectrique en fonction de la température.	22
I-A.13	Schéma d'une transition para/ferroélectrique du type ordre-désordre.	23
I-A.14	Déplacement atomique dans la maille $BaTiO_3$ au cours d'une transition displacive.	23
I-A.15	Variation de la polarisation spontanée ( $P_s$ ), l'inverse de la permittivité ( $1/\epsilon'$ ) en fonction de la température et de l'énergie libre en fonction de la polarisation pour un matériau ferroélectrique typique lors d'une transition (a) du 1 <sup>er</sup> ordre (b) du 2 <sup>ème</sup> ordre.	25
I-A.16	Comparaison des propriétés diélectriques (variations de $\epsilon'$ en fonction de la température à différentes fréquences) d'un ferroélectrique:(a) normal (ex : $BaTiO_3$ ) et (b) relaxeur (ex: PMN ( $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ).	26
I-A.17	Structure pérovskite du PZT :(a) Site octaédrique pour B (Zr ou Ti) de coordinance 6 et site cubooctaédrique pour A (Pb) de coordinance 12. (b) Réseau tridimensionnel d'octaèdres d'oxygène $BO_6$ .	28
I-B.2	Structure cristalline quadratique de $PbTiO_3$ .	29
I-B.3	Microstructure typique d'une surface céramique PZT polie.	33
I-B.4	Diagramme de phase du système binaire $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ d'après Woodward et al.	34
I-B.5	Diagramme de phase des solutions solides PZT; P(cub): paraélectrique cubique, FR( HT, LT) : ferroélectrique rhomboédrique (HT: haute température) (LT: basse température), FT: ferroélectrique quadratique, A: antiferroélectrique, M: phase monoclinique.	35

<b>I-B.6</b>	<i>(a) Diagramme de phase de PZT proposé par Noheda et al.: mise en évidence de l'existence de la phase monoclinique dans la région morphotropique, (b) rotation continue du vecteur de polarisation de la phase monoclinique dans le plan (110) entre les deux phases quadratique et rhomboédrique : celle-ci est à l'origine des propriétés colossales du PZT au voisinage de MPB.</i>	<b>36</b>
<b>I-B.7</b>	<i>Diagramme représentatif comparant le comportement des paramètres de maille en fonction de la concentration (%) : (a) dans une zone de transformation morphotropique (MPB) et (b) dans une zone biphasée normale.</i>	<b>38</b>
<b>I-B.8</b>	<i>Polarisation d'une céramique PZT.</i>	<b>38</b>
<b>I-B.9</b>	<i>Mouvement des parois de domaines ferroélectriques et ferroélastiques dans une maille quadratique. Les domaines à 180° sont uniquement ferroélectriques et les domaines à 90° sont ferroélectriques et ferroélastiques.</i>	<b>39</b>
<b>I-B.10</b>	<i>Exemples de modélisation des murs de domaines à 90°. a) YAKUNIN et al. b) CAO et CROSS.</i>	<b>40</b>
<b>I-B.11</b>	<i>Images de la structure de domaine typique rencontrée dans la série PZT. (a) <math>x = 0,4</math>; domaines tétraogonaux parallèles à <math>\{001\}_p</math>. b) <math>x = 0,5</math>; domaines observés proches de MPB parallèles à <math>\{001\}_p</math>. c) <math>x = 0,6</math>; domaines rhomboédriques parallèles à <math>\{001\}_p</math>. d) <math>x = 0,95</math>; domaines observés près de la limite AFE-FE parallèles à <math>\{110\}_p</math>.</i>	<b>40</b>
<b>I-B.12</b>	<i>Evolution des pics de diffraction XRD pour PZT de composition <math>x = 0,56</math> de structure rhomboédrique sous l'effet du champ électrique: (a) Décalage de pic (200) traduit la déformation de la maille pérovskite. (b) Changement des intensités des pics (111)/(-111) corrélé au mouvement des murs des domaines ferroélastiques (rotation de polarisation différente de 180° lors du croisement du mur de domaine). <math>E_c = 0,8 \text{ kV/mm}</math> et <math>E_{max} = 4 \text{ kV/mm}</math>.</i>	<b>41</b>
<b>I-B.13</b>	<i>Éléments chimiques pouvant occuper des sites (A et B) de la structure pérovskite <math>ABO_3</math>.</i>	<b>42</b>
<b>I-B.14</b>	<i>Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par : (a) des ions accepteurs (à gauche) (b) des ions donneurs (à droite).</i>	<b>44</b>
<b>I-B.15</b>	<i>Variation de la constante diélectrique en fonction de la température pour différentes compositions PZT de rapport Zr/Ti: 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25, 65/35, et 55/45.</i>	<b>46</b>
<b>I-B.16</b>	<i>Permittivité diélectrique (mesurée à 100 kHz et à l'ambiante) de céramiques PZT frittées à 1250 °C pour 2h et 16 h respectivement en fonction de la composition. <math>x_1</math> et <math>x_2</math> sont les largeurs des MPB de céramiques PZT.</i>	<b>46</b>
<b>I-B.17</b>	<i>Variation de <math>k_p</math>, <math>d_{31}</math> et <math>Y</math> avec la composition (<math>x</math>) pour les solutions solides PZT-PFNSb.</i>	<b>47</b>
<b>I-B.18</b>	<i>Corrélation entre : a) constante diélectrique, b) facteur de couplage électromécanique, c) constante piézo-électrique, et la température de frittage, pour trois poudres de PZT.</i>	<b>47</b>
<b>I-B.19</b>	<i>Evolution de la constante diélectrique et pertes diélectriques en fonction de la température de la température pour trois tailles de grain.</i>	<b>48</b>
<b>I-B.20</b>	<i>Micrographie MEB d'échantillons de PZT frittés à 1200 °C : pendant (a) 1h (97,08%), (b) 2h (99,06%), (c) 3h (93,93%).</i>	<b>49</b>
<b>I-B.21</b>	<i>Dispositifs en céramique PZT intégrés dans quelques applications industrielles.</i>	<b>51</b>
<b>I-B.22</b>	<i>Comparaison des propriétés électriques entre le matériau PZT et les piézoélectriques sans plomb : a) Propriétés diélectriques; (b) propriétés piézoélectrique ; (c) Propriétés électromécaniques, en fonction de la température de Curie.</i>	<b>52</b>
<b>II.1</b>	<i>Diffractogrammes des poudres : (a) <math>PbO</math>, (b) <math>ZrO_2</math> et (c) <math>TiO_2</math> à température ambiante.</i>	<b>70</b>
<b>II.2</b>	<i>Principales étapes de formation et de caractérisation de la phase pérovskite des poudres de PZT non dopée et dopée par voie solide.</i>	<b>72</b>
<b>II.3</b>	<i>Four programmable et Schéma de cycle de calcination.</i>	<b>73</b>

<b>II.4</b>	<i>Succession schématique des différentes étapes de frittage d'une céramique massive.</i>	<b>74</b>
<b>II.5</b>	<i>Principales étapes de préparation des échantillons de PZT pour frittage.</i>	<b>75</b>
<b>II.6</b>	<i>Presse hydraulique utilisé pour la mise en forme des pastilles et schéma du moule de pressage.</i>	<b>76</b>
<b>II.7</b>	<i>Dispositif de frittage.</i>	<b>77</b>
<b>II.8</b>	<i>Dispositif d'analyse thermique ATD-ATG.</i>	<b>79</b>
<b>II.9</b>	<i>Pycnomètre à Hélium, AccuPyc1330.</i>	<b>79</b>
<b>II.10</b>	<i>Granulomètre à diffusion laser (Mastersizer -2000).</i>	<b>82</b>
<b>II.11</b>	<i>Microscope électronique à balayage JEOL JSM- 6400, Schéma de pénétration du faisceau d'électron dans un échantillon en MEB.</i>	<b>83</b>
<b>II.12</b>	<i>Diffractomètre à compteur BRUKER-AXE- D8, Principe du diffractomètre à poudre (Bragg-Brentano).</i>	<b>85</b>
<b>II.13</b>	<i>Principe de détermination de la grandeur cristallites.</i>	<b>86</b>
<b>II.14</b>	<i>Diffractogrammes typiques des phases: (a) rhomboédrique (R), (b) tétragonale (T) et (c) la phase tétragonale-rhomboédrique (T+R).</i>	<b>87</b>
<b>II.15</b>	<i>Spectrophotomètre FTIR-8400S SHIMADZU.</i>	<b>88</b>
<b>II.16</b>	<i>Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman.</i>	<b>90</b>
<b>II.17</b>	<i>Correspondance entre fréquence et nombre d'onde.</i>	<b>90</b>
<b>II. 18</b>	<i>Spectromètre Raman HR800.</i>	<b>91</b>
<b>II.19</b>	<i>Informations qualitatives et quantitatives fournies par une raie Raman.</i>	<b>92</b>
<b>II.20</b>	<i>Pulvérisateur cathodique.</i>	<b>93</b>
<b>II.21</b>	<i>Représentation du vecteur complexe Z dans le diagramme d'impédance.</i>	<b>94</b>
<b>II.22</b>	<i>Principe de fonctionnement d'un pont de mesure d'impédance manuel.</i>	<b>95</b>
<b>II.23</b>	<i>Dispositif de la cellule porte échantillon pour mesures diélectriques.</i>	<b>96</b>
<b>II.24</b>	<i>Pont d'impédance et cellule de mesures diélectriques de type HP/Agilent 4284A.</i>	<b>96</b>
<b>II.25</b>	<i>Propagation et polarisation des ondes longitudinales et transversales.</i>	<b>98</b>
<b>II.24</b>	<i>a) Dispositif expérimental de mesure des vitesses longitudinales et transversales :b) un écho-gramme obtenu à partir de l'oscilloscope de l'échantillon.</i>	<b>99</b>
<b>III.1</b>	<i>Étapes principales de formation d'une solution solide de PZT utilisant les poudres: PbO, ZrO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>.</i>	<b>107</b>
<b>III.2</b>	<i>Courbe de l'ATD-TG de la poudre de mélange à température ambiante et une vitesse de chauffe 5°/min : (a) poudre non dopée ; (b) poudre dopée.</i>	<b>109</b>
<b>III.3</b>	<i>Spectres de FTIR des échantillons calcinés aux températures indiquées (2° C/min ; 2h) (a) P1 non dopée et (b) P2 dopée.</i>	<b>110</b>
<b>III.4</b>	<i>Diffractogrammes des poudres calcinées à 700°C avec 2° /min pendant 2h : (a) P1 et (b) P2.</i>	<b>112</b>
<b>III.5</b>	<i>Diffractogrammes des poudres PZT non dopées (P1) calcinées à 700, 800 et 900°C aux: (a) : v = 2° /min et t = 2h ; (b) : v=10°/min et t = 2h ; (c) : v = 2°/min et t =6h.</i>	<b>113</b>
<b>III.6</b>	<i>Diffractogrammes des poudres PZT dopées (P2) calcinées à 700, 800 et 900 °C aux : (a) : v = 2° /min et t = 2h ; (b) : v =10°/min et t = 2h ; (c) : v = 2°/min et t = 6h.</i>	<b>114</b>
<b>III.7</b>	<i>Micrographes de MEB : (a) P1 (PZT non dopé) et (b) P2 (PZT dopé) calcinés à : 700, 800 et 900°C à des temps de maintien : t =2h et t = 6h.</i>	<b>116</b>

<b>III.8</b>	<i>Micrographes de MEB: (a) P1 (PZT non dopé) P2 (PZT dopé). calcinés à : 700, 800 et 900°C à des vitesses de chauffe : <math>v=2^\circ/\text{min}</math> et <math>v = 10^\circ/\text{min}</math>.</i>	<b>117</b>
<b>IV-A.1</b>	<i>Évolution de la densité du composé PZTMNS-Gd en fonction de la température de frittage.</i>	<b>123</b>
<b>IV-A.2</b>	<i>Distribution granulométrique des particules des poudres frittées à 1180°C de: (P2) PZTMNNS-Gd, (P3) PZTMNNS-Eu, (P4) PZTMNNS-Ca et (P5) PZTMNNS-Sr.</i>	<b>125</b>
<b>IV-A.3</b>	<i>Micrographies MEB et spectres EDS des compositions frittées à 1180°C : PZTMNNS-Gd, (b) PZTMNNS-Eu, (c) PZTMNNS-Ca, (d) PZTMNNS-Sr.</i>	<b>127</b>
<b>IV-A.4</b>	<i>Diffractogrammes références des compositions de PZT :(a)Rhomboédrique, (b)Tétragonale , (c) MPB d'après les données cristallographiques tirées du logiciel X'Pert High Score Plus.</i>	<b>130</b>
<b>IV-A.5</b>	<i>Diffractogrammes de poudres frittées à 1180°C correspondant aux compositions : PZTMNNS, PZTMNNS-Gd, PZTMNNS-Eu, PZTMNNS-Ca et PZTMNNS-Sr.</i>	<b>131</b>
<b>IV-A.6</b>	<i>Évolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction de la composition PZTMNNS-<math>M_x</math> (<math>M_x</math>: <math>Gd^{2+}</math> ; <math>Eu^{3+}</math> ; <math>Ca^{2+}</math> ; <math>Sr^{2+}</math>) près de MPB.</i>	<b>133</b>
<b>IV-A.7</b>	<i>Spectres Raman de la céramique <math>PbZr_{1-x}Ti_xO_3</math> à 300K .</i>	<b>135</b>
<b>IV-A.8</b>	<i>Spectre micro-Raman du système PZTMNNS près de MPB analysé à température ambiante.</i>	<b>136</b>
<b>IV-A.9</b>	<i>Spectres micro-Raman des systèmes PZTMNNS-<math>M_x</math> (<math>M_x</math>: Gd ; Eu ; Ca ; Sr avec <math>x = 2\%</math>) analysés à température ambiante.</i>	<b>136</b>
<b>IV-B.1</b>	<i>Evolution de la permittivité ( ) et l'angle de perte (<math>\tan \delta</math>) diélectrique des différentes compositions : PZTMNNS-(2%)<math>M_x</math> (<math>M_x</math>: Gd ; Eu ; Ca ; Sr)frittées à 1180 °C et près de la MPB.</i>	<b>144</b>
<b>IV-B.2</b>	<i>Courbes <math>\ln(1/\sigma - 1/\sigma_m)</math> en fonction de <math>\ln(T - T_m)</math> à 1kHz pour les compositions : (a) PZTMNNS-Gd, (b) PZTMNNS-Eu, (c) PZTMNNS-Ca, (d) PZTMNNS-Sr.</i>	<b>149</b>
<b>IV-B.3</b>	<i>Evolution de la résistivité électrique ( ) en fonction de la température et la fréquence pour les composés : P2(Gd), P3(Eu), P4(Ca) et P5(Sr).</i>	<b>152</b>
<b>IV-B.4</b>	<i>Evolution de la conductibilité électrique ( <math>\sigma_{ac}</math>) en fonction de la température et la fréquence pour les composés : P2(Gd), P3(Eu), P4(Ca) et P5(Sr).</i>	<b>152</b>

## Liste des Tableaux

N°	Tableau	Page
I-B.1	<i>Liaisons dans la pérovskite <math>Pb(Zr,Ti)O_3</math> avec leurs caractères ioniques (d'après Pauling)</i>	30
I-B.2	<i>Les deux composés pérovskites et leurs facteurs de tolérance</i>	32
I-B.3	<i>Propriétés diélectriques et piézoélectriques de trois types de PZT (P, HP, SP)</i>	44
I-B.4	<i>Propriétés ferroélectriques et diélectriques pour diverses compositions de PZT</i>	45
I-B.5	<i>Comparaison de <math>\epsilon'</math>, <math>\tan \delta</math>, <math>T_c</math> et <math>d_{33}</math> de compositions PRZT</i>	50
II.1	<i>Rayon ionique effectif des ions</i>	67
II.2	<i>Formule chimique, désignation et facteur de tolérance des différentes compositions.</i>	67
II.3	<i>Caractéristiques des produits utilisés</i>	69
III.1	<i>Formule chimique et désignation des compositions choisies</i>	108
III.2	<i>Conditions de traitement thermique pour calciner des PZT pure et dopée.</i>	111
IV-A.1	<i>Récapitulatif des valeurs des masses volumiques (expérimentales et théoriques), de la compacité et de la porosité des différents échantillons frittés à 1180°C.</i>	124
IV-A.2	<i>Distribution granulométrique des poudres de différentes compositions (P2, P3, P4 et P5) frittées à 1180°C: Valeurs des diamètres: minimal, moyen et maximal</i>	126
IV-A.3	<i>Taille moyenne des cristallites des compositions: P2, P3, P4 et P5.</i>	128
IV-A.4	<i>Microanalyse chimique (EDS) des compositions: PZTMNNS-Gd (P2), PZTMNNS-Eu (P3), PZTMNNS-Ca (P4) et PZTMNNS-Sr (P5).</i>	129
IV-A.5	<i>Région de coexistence des phases tétragonale-rhomboédrique et l'indexation des plans correspondants</i>	131
IV-A.6	<i>Valeurs des paramètres de maille et du rapport de distorsion des compositions : PZTMNNS-Gd, PZTMNNS-Eu, PZTMNNS-Ca, PZTMNNS-Sr.</i>	133
IV-A.7	<i>Déplacements et modes Raman en <math>Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O_3</math> dans la gamme de fréquence de 200–1000 <math>cm^{-1}</math></i>	134
IV-B.1	<i>Permittivité diélectrique (<math>\epsilon'</math>) à 298 K des différentes compositions dans la gamme de fréquence de 1kHz à 1MHz</i>	145
IV-B.2	<i>Angle de perte diélectrique (<math>\tan \delta</math>) à 298 K des différentes compositions dans la gamme de fréquence de 1kHz à 1MHz</i>	145
IV-B.3	<i>Caractéristiques diélectriques des différentes compositions à <math>T_c</math>: Permittivité relative (<math>\epsilon'</math>) et Angle de perte (<math>\tan \delta</math>).</i>	145
IV-B.4	<i>Variation du coefficient de diffusivité des différents systèmes à 1 kHz.</i>	150
IV-B.5	<i>Résistivité (<math>\rho</math>) de différentes compositions à T donnée pour une fréquence 1 kHz.</i>	153
IV-B.6	<i>Conductibilité électrique (<math>\sigma</math>) de différentes compositions près de <math>T_c</math> à 1kHz et 1MHz.</i>	154
IV-B.7	<i>Caractéristiques mécaniques (E, G et <math>\nu</math>) des différentes compositions à température ambiante</i>	156

## Liste des Abréviations et Symboles

Abréviation et Symbole	Désignation
PZT	Titanate Zirconate de plomb ( $\text{PbZrTiO}_3$ )
PT	Titanate de plomb ( $\text{PbTiO}_3$ )
PZ	Zirconate de plomb ( $\text{ZrTiO}_3$ )
FE	Ferroélectrique
AF	Anti-ferroélectrique
PE	Para-électrique
T	Tétraгонаle
R	Rhomboédrique
FWHM	Full width at half maximum (en anglais): la largeur à mi-hauteur
MPB ou FMP	Morphotropic Phase Boundary (en anglais) ou Frontière morphotropique de phase
MC	Méthode conventionnelle
DRX	Diffraction des Rayons X
JCPDS	Joint committee on powder diffraction standards (en anglais)
MEB	Microscope électronique à balayage
FTIR	Fourier Transform Infrared (en anglais)
ATD	Analyse thermique différentiel
ATG	Analyse Thermogravimétrique
PVA	Polyvinyl alcohol
$t$	Facteur de tolérance
$r$	Permittivité relative
$\epsilon_0$	Permittivité du vide ( $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ ) F/m
tan	Angle de perte
$T_c$	Température de Curie
	Coefficient de diffusivité
	Résistivité électrique ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
	Conductivité électrique ( $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ )
	Coefficient de Poisson
$E$	Module de Young ( $\text{GPa}$ )

Les titanates zirconates de plomb PZT

Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics\*  
B. JAFFE, R. S. ROTH, AND S. MARZULLO  
National Bureau of Standards, Washington, D. C.  
(Received March 3, 1954)  
J. Appl. Phys. 25, 809 (1954)

Très forte activité piézoélectrique  
Large gamme de température 450 °C  
Facile à polariser  
Propriétés versatiles

Céramiques PZT  
(www.fujicera.co.jp)

Hans Jaffe

" La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi !."

" Je n'ai pas échoué. J'ai trouvé dix mille moyens qui ne fonctionnent pas. "

*Albert EINSTEIN*



# INTRODUCTION GÉNÉRALE

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis un demi-siècle et jusqu'à nos jours, une activité de recherche importante a été dédiée aux matériaux qui possèdent une polarisation spontanée, en l'absence de champ électrique. Parmi eux, se trouvent la famille des oxydes complexes ferroélectriques dérivés de la structure pérovskite  $ABO_3$ , démontrant la richesse de cette famille. Un tel matériau peut être modifiée par dopage chimique et peut contenir à la fois différents cations en sites A et en sites B ;  $((A,A')(B,B')O_3)$  et; ce sont la nature et les proportions de ces cations qui gouvernent les propriétés structurale et électrique du matériau. La facilité avec laquelle cette structure peut être modifiée confère à ces matériaux fonctionnels des champs d'applications très divers : on les retrouvent par exemple aussi bien dans les condensateurs (propriétés diélectriques DE), les mémoires non-volatiles (propriétés ferroélectriques FE), les détecteurs infrarouges (propriétés pyroélectriques PE), les capteurs et actionneurs (propriétés piézoélectriques PE), .....etc. De tels matériaux peuvent même assurer plusieurs fonctions, quelquefois simultanément; on les qualifient alors de matériaux multifonctionnels [1-12].

Dans ce domaine, les premières études et les premières applications, faisant appel aux propriétés piézoélectriques ont été assurées avec des composés pérovskites complexes à base de Plomb dont les plus connus sont les PZT ( $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ). En particulier, les compositions situées dans la zone morphotropique de phase appelée MPB (sigle de Morphotropic Phase Boundary), où coexiste les deux phases ferroélectriques; rhomboédrique ( $PbZrO_3$  antiferroélectrique (AFE)) et tetragonale ( $PbTiO_3$  ferroélectrique (FE)) (MPB,  $x \approx 0,5$ ), dépendant du rapport Zr/Ti, possèdent des caractéristiques ; di-, pyro-, ferro- et piézoélectriques remarquables. Leur utilisation sous forme massive a permis des avancées spectaculaires dans tous les domaines technologiques cités précédemment [13-20].

Chaque domaine d'application des piézocéramiques PZT nécessite une combinaison particulière de propriétés électriques. Ces dernières sont généralement, modulées par l'incorporation de petites quantités de cations (dopage) (typiquement 0,5-2 mol%). Il existe deux catégories principales de dopants: les dopants donneurs (adoucisseurs); qui sont des substituants de valence plus élevée et dopants accepteurs (durcisseurs); qui sont des substituants de valence inférieure. Par conséquent, divers types de modifications peuvent être possible par des substitutions appropriées de cations simples ou multiples sur les sites A et/ou B entraînant un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés microstructurale et électrique en fonction de la nature

chimique et électronique des substituants [21-30]. La recherche et la compréhension des propriétés électriques des PZT fascinent ainsi les chimistes et physiciens, et reste à nos jours un sujet important dans la science des matériaux pour des raisons non seulement d'études fondamentales, mais également d'études en vue de l'amélioration et l'exploitation de leurs propriétés.

Il est intéressant de noter, bien que récemment certaines recherches sont orientées, pour des raisons environnementales, vers la synthèse et la caractérisation de matériaux sans Plomb, les matériaux PZT, du fait de la présence au sein de la structure cristalline de l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  (qui porte un doublet électronique non lié dans la couche de valence 6s fortement polarisable)<sup>[31]</sup>, ne sont toujours utilisés ; que parce qu'on n'a pas actuellement trouvé de matériaux qui présentent des propriétés supérieures à celles des PZT [32-34]. C'est ce qui nous a motivés à travailler plus sur ces fascinants composés.

Ce travail de recherche s'inscrit dans la continuité des travaux que nous avons effectués sur un des dérivés de PZT près de la FMP ; le système quaternaire  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,48}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{0,01}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0,01}]\text{O}_3$  nommé PZTMNNS. Les résultats estimables obtenus sur ce système, ont également motivé notre étude en réalisant un nouveau dopage en site A avec un taux fixe de 2% d'aditifs choisis, dans le but de stabiliser ou améliorer les performances de ce système.

Ainsi, comment plusieurs choix d'additifs s'offraient potentiellement à nous, notre choix s'est convenablement fixé, selon des critères d'iso-encombrement et d'iso-valence, sur deux cations de la famille des terres rares:  $\text{Gd}^{+3}$  ;  $\text{Eu}^{+3}$  et deux autres d'alcalins terreurs:  $\text{Ca}^{+2}$  ;  $\text{Sr}^{+2}$ . Cette fois, le site 'A' de la structure pérovskite du système PZTMNNS- $M_x$  (avec  $x = 2\%$ ), va être modifié, chaque fois, par un de ces cations choisis.

Cette thèse s'articule autour de quatre chapitres principaux:

Le *Premier Chapitre*, composé de deux parties, est un rappel bibliographique des notions essentielles à connaître pour aborder ce travail de recherche. La première partie, rassemble des définitions fondamentales relatives aux propriétés fonctionnelles (diélectriques, piézoélectriques, ferroélectriques, ...etc., des matériaux étudiés. La deuxième partie, est un état d'art sur le matériau PZT. Dans cette partie, la structure pérovskite, ainsi que les propriétés qui en découlent seront détaillées. Une attention toute particulière sera portée sur les rôles des substituants, en sites A et/ou en sites B de la structure pérovskite, sur la structure cristalline elle-même, sur les transitions de phases induites et sur les diverses caractéristiques de ce

matériau. Ce chapitre présente également, les applications les plus répandues de ce matériau multifonctionnel.

Le *Deuxième Chapitre* revient sur le procédé de synthèse et décrit les principales techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des poudres et des céramiques élaborées.

Le *troisième chapitre* présente une étude visant à optimiser le profil thermique du procédé de calcination (températures, vitesses de chauffe et temps de maintien) pour une meilleure formation de la phase pérovskite  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti}) \text{O}_3$ , de nos deux composés ; pur et dopé correspondant respectivement à la formulation suivante :  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52} \text{Ti}_{0,48}) \text{O}_3$  ; et  $\text{Pb}_{0,98} \text{Gd}_{0,02} [\text{Zr}_{0,50} \text{Ti}_{0,48} (\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{0,01} (\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0,01}] \text{O}_3$ . L'évolution de la cristallisation de nos échantillons a été suivi principalement par diffraction des rayons X.

Le *Quatrième Chapitre* de deux parties, est consacré à l'étude de l'influence de la substitution par:  $\text{Gd}^{+3}$  ;  $\text{Eu}^{+3}$  ;  $\text{Ca}^{+2}$  ;  $\text{Sr}^{+2}$  en site A de la structure pérovskite sur les caractéristiques morphologiques, structurales électriques et mécaniques du système PZTMNNS-Mx. Dans un premier temps (*première partie*), nous discuterons des résultats obtenus par DRX, MEB, Granulometrie laser et RAMAN. Dans un second temps (*deuxième partie*), des caractéristiques diélectriques et mécaniques de ces nouveaux composés seront défini.

Pour terminer, une *Conclusion Générale* résume l'essentiel de notre travail et propose des perspectives pour d'éventuel développement de ce système.

## Références bibliographiques

1. **ROBERT S. ROTH.** (1957), *Classification of Perovskite and Other  $ABO_3$ -Type Compounds*, Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol. 58, No.2, p.75-88.
2. **FRANCIS S. GALASSO.** (1969), *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds*, International Series of Monographs in Solid State Physics, Vol. 5 Paperback.
3. **TEJUCA, L. G., FIERRO, J. L. G.** (1993), *Properties and applications of perovskite-type oxides*, CRC Press-Taylor & Francis.
4. **G. H. HAERTLING.** (1999), *Ferroelectric Ceramics: History and Technology*, Journal of American Ceramic Society, vol. 82, No14, p. 797–818.
5. **A.S. BHALLA · RUYAN GUO · RUSTUM ROY.** (2000), *The perovskite structure -a review of its role in ceramic science and technology*, Mat Res Innovat, Springer-Verlag, 4:3-26.
6. **LINES, M. E. AND GLASS A. M.** (2004), *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*, Oxford.
7. **ULRICH MULLER.** (2006), *Inorganic Structural Chemistry*, Second Edition John Wiley & Sons, Ltd.
8. **MATS JOHNSON AND PETER LEMMENS.** (2007), *Crystallography and Chemistry of Perovskites*, Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials.
9. **ZUO-GUANG YE.** (2008), *Handbook of dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials, Synthesis, properties and applications*, W. P. L. Cambridge England.
10. **KENJI UCHINO.** (2010), *Advanced piezoelectric Materials Science and technology*, Oxford W.P.
11. **YUANBING MAO, HONGJUN ZHOU, STANISLAUS S. WONG.** (2010), *Synthesis, Properties, and Applications of Perovskite-Phase Metal Oxide Nanostructures*, Material Matters, 5.2, 50.
12. **ALEXANDRA NAVROTSKY., DONALD J. WEIDNER.** (2013), *Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science*, Geophysical Monograph Series, Volume 45.
13. **B. JAFFE, R. S. ROTH AND S. MARZULLO.** (1955), *Piezoelectric properties of lead zirconate–lead titanate solid solution ceramic ware*, J. Res. Nat. Bur. Stand, 55(5), pp. 239-254.
14. **G. H. HAERTLING.** (1986), *Ceramics materials for electronics: Processing, Properties and Application*, New York, p.139.
15. **S. UEHA and Y. TOMIKAWA.** (1993), *Ultrasonic motors theory and applications*, Oxford, New York.
16. **A. BOUTARFAIA and E. BOUAOUD.** (1996), *Tetragonal and rhombohedral phase co-existence in the system:  $PbZrO_3$ – $PbTiO_3$ – $Pb(Fe_{1/5}, Ni_{1/5}, Sb_{3/5})O_3$* . Ceram. Int., 22, pp. 281-286.
17. **R. GUO, L. E. CROSS, S. E. PARK, B. NOHEDA, D. E. COX and G. SHIRANE.** (2000), *Origin of the High Piezoelectric Response in  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$* , Phys. Rev. Lett., vol. 84, pp. 5423-5426.
18. **A. G. MOULSON AND J. M. HERBERT.** (2003), *Electroceramics*, Second ed., John Wiley & Sons, Chichester.
19. **ABDELMGID BENAYAD.** (2005), *Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique : élaboration, caractérisation et application*, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de LYON.
20. **HAERTLING GH, LAND CE.** (1971), *Hot-Pressed (Pb, La)(Zr, Ti)  $O_3$  Ferroelectric*

- Ceramics for Electrooptic Applications.*, J Am Ceram Soc. 54:1-11.
21. **N. ABDESSALEM, A. BOUTARFAIA. (2007)**, *Effect of composition on the electromechanical properties of  $Pb [Zr_x Ti_{(0.9-x)}(Cr_{1/5}, Zn_{1/5}, Sb_{3/5})_{0.1}]O_3$  ceramics*, Ceramics International, 33, 293–296.
  22. **PRABU M, BANU IS, GOBALAKRISHNAN S, et AL. (2013)**, *Electrical and ferroelectric properties of undoped and La-doped PZT (52/48) electroceramics synthesized by sol–gel method.*, J Alloy Compd.,551:200-207.
  23.  **TSAI C-C, CHU S-Y, JIANG J-S, et AL. (2014)**, *The phase structure, electrical properties, and correlated characterizations of (Mn, Sb) cotuned PZMnNS–PZT ceramics with relaxation behavior near the morphotropic phase boundary.* Ceram Int., 40:11713-11725.
  24. **TIWARI V, SRIVASTAVA G. (2015)**, *The effect of  $Li_2CO_3$  addition on the structural, dielectric and piezoelectric properties of PZT ceramics*, Ceram Int.;41:2774-2778.
  25. **QIMING M. ZHANG, MEMBER, IEEE, and JIANZHONG ZHAO. (1999)**, *Electromechanical Properties of Lead Zirconate Titanate Piezoceramics Under the Influence of Mechanical Stresses*, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, vol. 46, no. 6, pp1518-1526.
  26. **SHENG-YUAN CHU, TE-YI CHEN, I-TA TSAI, WALTER WATER. (2004)**, *Doping effects of Nb additives on the piezoelectric and dielectric properties of PZT ceramics and its application on SAW device*, Sensors and Actuators, A 113 198–203.
  27. **MAXIM MOROZOV. (2005)**, *Softening and Hardening Transitions in Ferroelectric  $Pb(Zr,Ti)O_3$  Ceramics*, Thèse de Doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Univ. Electrotechnique d'Etat de St. Pétersbourg, Russie.
  28. **HUI He. (2007)**, *Phase transitions in Sn-modified lead zirconate titanate antiferroelectric ceramics*, Thèse de Doctorat, Iowa State University -Ames, Iowa, United States.
  29. **SALWA MANSOUR, AHMED EID, LAMYAA ABD EL-LATIF, MOHAMED RASHAD, MOHAMED AFIFI, JOSEPH TURNER. (2017)**, *Dielectric and piezoelectric performance of Gadolinium-doped Lead Lanthanum Zirconate Titanate*, Int J Appl Ceram Technol. 1-9.
  30. **XIAO LUO, JIANGTAO ZENG, , XUE SHI, LIAOYING ZHENG, KUNYU ZHAO, ZHENYONG MAN, GUORONG LI. (2018)**, *Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of  $MnO_2$ -doped  $Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - $Pb(Zr,Ti)O_3$  ceramics*, Ceramics International.
  31. **ROY ROUKOS. (2015)**, *Transitions de Phases dans des Oxydes Complexes de Structure Pérovskite Cas du Système  $(1-x)Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3 - xCaTiO_3$* , Thèse de Doctorat, Univ. de BOURGOGNE (France).
  32. **S. J. ZHANG, R. XIA, and T. R. SHROUT. (2007)**, *Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT?*, Journal of Electroceramics, 19, 251-257.
  33. **YEON SOO SUNG AND MYONG HO KIM. (2010)**, *Effects of B-site Donor and Acceptor Doping in Pb-free  $(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO_3$  Ceramics*, Ferroelectrics, ISBN 978-953-307-439-9.
  34. **SEBASTIEN QUIGNON. (2013)**, *Synthèse et caractérisations de couches minces de matériaux piézoélectriques sans plomb*, Thèse de Doctorat, Univ. de Valenciennes.
  35. **Z. NECIRA. (2005)**, *Etude structurale et physique des céramiques à base d'oxydes*, Thèse de Magister, Univ. de Biskra.

# CHAPITRE I

**Bibliographie:**

**Rappels Sur Les Céramiques  
Ferroélectriques PZT**

## I.1. Introduction

Ce premier chapitre, de deux parties, est un rappel bibliographique des notions essentielles à connaître pour aborder ce travail.

La première partie (A) rassemble des définitions fondamentales et des informations basiques relatives aux propriétés fonctionnelles (diélectriques, piézoélectriques, ferroélectriques, ...etc., des matériaux étudiés. Au cours de cette partie, nous présentons également les distinctions entre matériaux ferroélectrique, antiferroélectrique et paraélectrique, ainsi que les principales transitions de phases observées dans ces matériaux. Puis, nous abordons quelques notions sur les relaxeurs et donnons les éléments de comparaison qui permettent de distinguer les *ferroélectriques normaux* et les *relaxeurs*.

La deuxième partie (B) est consacrée aux matériaux étudiés: les titano-zirconates de Plomb (*PZT*) et leurs dérivés. Dans cette partie, nous décrivons d'une manière détaillée la structure pérovskite, correspondant à nos composés chimiques de formule générale  $ABO_3$  ( $A^{2+}B^{4+}O_3$ ), ainsi que les propriétés qui en découlent. Une attention toute particulière est portée aux rôles des substituants, en sites A et/ou en sites B de la structure pérovskite, sur la structure cristalline elle-même, sur les transitions de phases induites et sur les diverses caractéristiques de ces matériaux.

Enfin, dans ce même chapitre nous présentons les applications les plus répandues pour ces matériaux multifonctionnels.

## I.2. Partie A: Définitions fondamentales et propriétés fonctionnelles

### I-A.1. Les isolants diélectriques

Un isolant électrique est un matériau ayant la faculté d'empêcher le passage du courant. Un milieu diélectrique est un isolant, qui en réalité, peut avoir une faible conductivité. Il peut être décrit dans le modèle des bandes par des électrons localisés dans la bande de valence et par un gap (différence d'énergie entre la bande conduction et de valence), supérieur à au moins 3eV (les PZT sont classés dans les isolants;  $E_g = 3,4\text{eV}$ ) [1]. Leur résistivité électrique est typiquement supérieure à  $10^{10}$  . m.

Les matériaux diélectriques sont généralement caractérisés par leur permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) et leurs pertes diélectriques ( $\tan \delta$ ). Un bon diélectrique possède une forte permittivité et de faibles pertes diélectriques.

### I.A.1. 1.Caractéristiques diélectriques: *Permittivité relative, Permittivité relative complexe et perte diélectrique*

#### ↳ *Permittivité diélectrique relative ( $\epsilon_r$ )*<sup>[2-7]</sup>

La permittivité diélectrique, ou encore constante diélectrique, se définit comme la réponse d'un milieu donné à un champ électrique appliqué aux niveaux macroscopiques et microscopiques. Cette réponse est due au déplacement des charges liées, faisant apparaître ainsi des moments dipolaires électriques microscopiques, conduisant à la notion macroscopique de polarisation du matériau. Cette dernière est définie comme la densité volumique de moments dipolaires électriques ou moment dipolaire électrique par unité de volume.

Le déplacement électrique ou la densité de flux électrique  $D$  représente le déplacement d'une charge lorsqu'elle est soumise à une force de coulomb induite par un champ électrique  $E$ . Dans le vide, les deux grandeurs sont proportionnelles et reliées par la permittivité du vide  $\epsilon_0$ . En présence d'un matériau diélectrique, il faut rajouter la polarisation du matériau ( $P$ ).

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (eq.A.1)$$

Les variations locales de la polarisation sont alors issues d'une densité de charge dipolaire. La relation entre le déplacement électrique  $D$  et le champ électrique  $E$  est souvent linéaire et peut être exprimée avec un simple coefficient de proportionnalité  $\epsilon_r$ :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad (eq.A.2)$$

La constante  $\epsilon_r$  est appelée *permittivité relative*. Elle décrit les propriétés diélectriques du milieu (entre les plaques du condensateur). En insérant (eq.A.2) dans (eq.A.1), nous obtenons :

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \vec{E} \quad (eq.A.3)$$

La quantité  $\epsilon_r - 1$  est appelée coefficient de polarisation du matériau ou susceptibilité diélectrique. On note que dans le vide  $\epsilon_r = 1$ , il n'y a pas de polarisation et  $\vec{P} = 0$ .

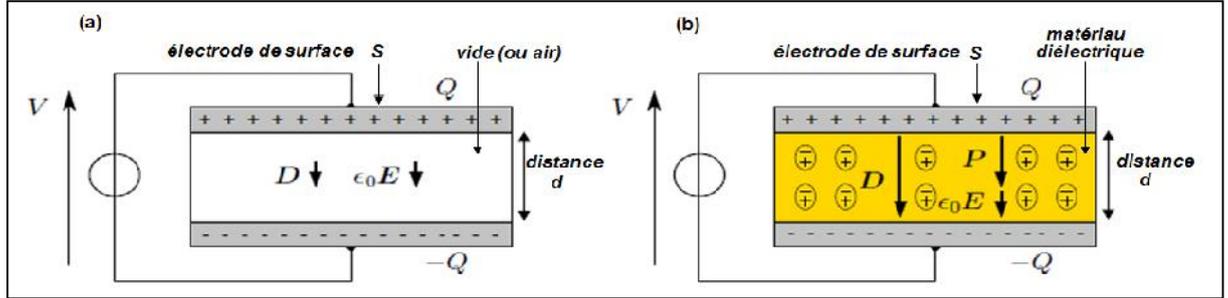
L'étude diélectrique est un modèle physique qui peut être illustré par l'exemple d'un condensateur plan (Fig.I-A.1)<sup>[4]</sup>. Le condensateur dans le vide est construit de deux électrodes métalliques parallèles d'une surface  $S$  séparées par la distance  $d$  (Fig. A.1-(a)). L'application d'une différence de potentiel  $V$  aux bornes du condensateur permet l'accumulation des charges de surface  $+SQ$  et  $-SQ$  sur les plaques opposées. La capacité est exprimée comme étant

le rapport de la charge à la surface sur la différence de potentiel:

$$C_0 = \frac{SQ}{V} \quad (eq.A.4)$$

Une densité de flux électrique uniforme  $D_0$  résultante de la densité de charge  $+Q$  est directement proportionnelle au champ électrique appliqué  $E$  :

$$D_0 = \epsilon_0 E \quad (eq.A.5)$$



**Figure I-A.1** : Schéma explicatif de l'application d'une tension sur un condensateur plan comportant : (a) du vide (b) un matériau diélectrique [4].

Où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide ( $\epsilon_0 = \frac{1}{36\pi} \text{ (nC/m)} = 8,85 \text{ (pF/m)}$ ) [5].

Comme  $E = V/d$  la formule (eq.A.4) peut être écrite comme :

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 S}{d} \quad (eq.A.6)$$

En remplaçant l'espace vide entre les deux électrodes par un matériau diélectrique (Fig.I-A.1-(b)), la densité de charge totale au niveau de chaque électrode devient  $(Q+P)$ , en raison de la polarisation des dipôles du matériau. La capacité du nouveau système peut être déduite à partir de (eq.A.4) :

$$C = \frac{S(Q+P)}{V} = \frac{\epsilon S}{d} \quad (eq.A.7)$$

L'augmentation de la densité de charge totale conduira à une augmentation de la densité de flux (ou Vecteur de déplacement électrique) :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon \vec{E} \quad (eq.A.8)$$

Dans les écrits, on parle souvent de la *constante diélectrique relative*  $\epsilon_r$ . Dans un champ électrique statique la *constante diélectrique relative* (réelle) peut être définie comme le rapport entre la densité de flux dans le diélectrique et dans le vide, ou le rapport des constantes diélectriques correspondantes.

Aussi, la constante diélectrique relative peut être déduite à partir du quotient de la capacité  $C$  du matériau par la capacité  $C_0$  de la même configuration d'électrodes dans le vide, la relation est donnée à partir des équations (eq.A.5), (eq.A.6), (eq.A.7) et (eq.A.8):

$$\epsilon_r = \epsilon' = \frac{D}{D_0} = \frac{\epsilon}{\epsilon_r} = \frac{C}{C_0} \quad (\text{eq.A.9})$$

Où  $\epsilon_r$  est la constante diélectrique du matériau.

Selon la littérature, la majorité des références utilisent souvent «*la permittivité diélectrique relative*», désignée par  $\epsilon'$  ou  $\epsilon_r$ , au lieu de la *constante diélectrique relative*. Aussi, quelques auteurs utilisent toujours le paramètre traditionnel  $K'$ . En outre, les termes «*constante diélectrique relative* » et «*permittivité relative* » sont identiques [2].

#### **Permittivité relative complexe ( $\epsilon_r^*$ ) et perte diélectrique ( $\tan \delta$ )** [8-19]

En général, la permittivité complexe  $\epsilon_r^*$  est une grandeur composée de la permittivité  $\epsilon_r'$  et de la caractéristique diélectrique de pertes  $\epsilon_r''$  (ou  $\tan \delta$ ). Ces caractéristiques conditionnent l'intensité du champ électrique et l'ampleur des pertes diélectriques.

En partant du principe particulièrement évident qu'aucun matériau ne peut répondre instantanément à une consigne (seul le vide peut répondre instantanément), on comprend pourquoi la réponse d'un diélectrique dépend toujours du temps et donc de la fréquence.

En appliquant cette constatation à un condensateur plan, comme celui de la Figure I-A.1, la densité de courant traversant le matériau diélectrique en présence d'un champ électrique sinusoïdal [2,8] sera la somme de deux contributions. La première est la contribution instantanée du vide et la seconde, la polarisation qui dépend du temps. On a ainsi la relation :

$$D(t) = \epsilon_0 E + P(t) \quad (\text{eq.A.10})$$

Afin de calculer la polarisation, la fonction de réponse diélectrique  $f(t)$  est introduite. Cette fonction caractérise la réponse du matériau diélectrique pour une excitation électrique donnée. En intégrant cette fonction et le champ électrique, on obtient alors la polarisation.

$$P(t) = \epsilon_0 \int_0^t f(t-\tau) E(\tau) d\tau \quad (\text{eq.A.11})$$

Le calcul de la transformée de Fourier de cette équation permet d'obtenir la polarisation en fonction de la fréquence :

$$P(\xi) = \epsilon_0 \chi^*(\xi) E(\xi) \quad (\text{eq.A.12})$$

où  $\chi^*$  est appelée la susceptibilité, une fonction complexe qui permet d'obtenir l'amplitude et l'argument de la polarisation.

On peut l'écrire sous la forme :

$$t^*(\check{S}) = t'(\check{S}) - i \cdot t''(\check{S}) = \int_0^{\infty} f(t) e^{-i\check{S}t} dt \quad (eq.A.13)$$

' : représente l'amplitude de la polarisation en phase avec le champ électrique  $E(\check{S})$ .

'' : représente quant à elle l'amplitude de la polarisation en quadrature avec le champ électrique  $E(\check{S})$ .

$$t'(\check{S}) = \int_0^{\infty} f(t) \cos(\check{S}t) dt \quad (eq.A.14)$$

$$t''(\check{S}) = \int_0^{\infty} f(t) \sin(\check{S}t) dt \quad (eq.A.15)$$

Il est alors possible de calculer à nouveau la densité de charge totale induite aux électrodes dans le domaine fréquentiel.

$$D(\check{S}) = v_0 \{1 + t'(\check{S}) - i \cdot t''(\check{S})\} E(\check{S}) \quad (eq.A.16)$$

En introduisant la fonction  $v^*(\check{S})$  ( ) comme étant la permittivité complexe:

$$v^*(\check{S}) = \frac{D(\check{S})}{E(\check{S})} \quad (eq.A.17)$$

On trouve alors :

$$v^*(\check{S}) = v_0 \left\{ 1 + \sum_n t'_n(\check{S}) - i \sum_n t''_n(\check{S}) \right\} \quad (eq.A.18)$$

Les sommes proviennent du fait que plusieurs types de polarisation peuvent apparaître dans un diélectrique : électronique, ionique, dipolaire, macroscopique, interfaciale (ou du type Maxwell - Wagner) [13], spontanée ; celles-ci peuvent coexister ou apparaître séparément [14]. Chacune de ces polarisations a un temps d'établissement  $t$  (s) qui lui est propre. Les différents types de polarisation diélectrique seront évoqués un peu plus tard.

La permittivité complexe est donc la somme de ces différentes polarisations. Il est alors possible de calculer la permittivité relative complexe:

$$v_r^*(\check{S}) = \frac{v^*(\check{S})}{v_0(\check{S})} \quad (eq.A.20)$$

et en décomposant  $v_r^*$  en une partie réelle  $v'$  et une imaginaire  $v''$  on obtient :

$$v_r^*(\check{S}) = v'(\check{S}) - i v''(\check{S}) \quad (eq.A.21)$$

$$v'(\check{S}) = 1 + \sum_n t'_n(\check{S}) \quad (eq.A.22)$$

$$v''(\check{S}) = \sum_n t''_n(\check{S}) \quad (eq.A.23)$$

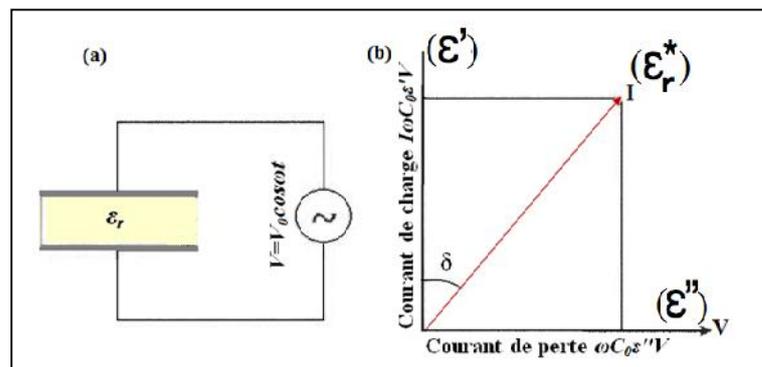
- ✓  $\epsilon'(\omega)$ : appelé permittivité réelle ou permittivité relative  $\epsilon_r$ , elle représente le comportement du condensateur idéal.
- ✓  $\epsilon''(\omega)$ : appelé indice de perte ou angle de perte (facteur de dissipation  $DF$ ) qui est également connu comme une tangente de perte car il caractérise l'énergie dissipé dans le diélectrique due à tous les types de défauts dans le matériau [15,16].

En général, dans un matériau subissant un champ électrique alternatif sinusoïdal de fréquence  $f$  et de pulsation ( $\omega = 2\pi f$ ), la polarisation ne suit pas le champ d'une façon instantanée, causant ainsi un retard lors de la relaxation diélectrique ce qui induit une perte d'énergie. Ces pertes peuvent être par absorption et/ou par diffusion aussi, elles sont dues à la conduction ohmique résiduelle ( $\sigma$ ) du diélectrique. La quantité d'énergie perdue comparée à celle stockée dans le diélectrique est exprimée par le facteur de dissipation, qui est en relation avec la composante en phase qui représente la densité de courant  $D$  avec le champ électrique  $E$  (Fig. I-A.2-(b)).

L'angle complémentaire du déphasage entre la tension appliquée au diélectrique et le courant qui en résulte est surnommé l'angle de perte. La tangente de l'angle de perte ( $\tan \delta$ ) est égale au *facteur de dissipation* qui est généralement exprimé comme étant le quotient:  $\frac{V''}{V'}$  [17,18]:

$$\tan(\delta) = \frac{V''}{V'} \tag{eq.A.24}$$

Le déphasage entre courant et tension étant :  $(\frac{\pi}{2} - \delta)$



**Figure I-A.2:** (a) Condensateur contenant un matériau soumis à un champ électrique sinusoïdal, (b) Diagramme de Fresnel d'un diélectrique imparfait [2].

Nous allons maintenant définir la capacité d'un condensateur en fonction du ratio de la charge  $Q$  induite sur les électrodes divisée par la tension appliquée entre ces mêmes électrodes.

$$C = \frac{dQ}{dV} \quad (\text{eq.A.25})$$

On peut exprimer la valeur de la charge  $Q$  comme suit :

$$Q = S \cdot D = S \cdot v^* \cdot E = S \cdot v^* \cdot \frac{V}{d}$$

On obtient donc une valeur de capacité égale à :

$$C = \frac{v^* \cdot S}{d} \quad (\text{eq.A.26})$$

En développant la permittivité complexe on trouve alors :

$$C(\xi) = \frac{v_0 \cdot [v'(\xi) - i \cdot v''(\xi)] \cdot S}{d} = C'(\xi) - i \cdot C''(\xi) \quad (\text{eq.A.27})$$

Selon l'équation A.26, il existe une proportion linéaire entre la capacité (la capacité de stockage de charge) et la permittivité diélectrique. Comme la permittivité du diélectrique ( $\epsilon_r$ ) augmente, la capacité (C) augmente également. De l'autre côté, la permittivité d'un matériau diélectrique est quantifiée par le paramètre polarisation <sup>[19]</sup>. Pour comprendre la procédure, il est nécessaire de clarifier le processus de polarisation.

#### I-A.1.2. Les différents processus de polarisation <sup>[4,19-22]</sup>

Comme mentionné précédemment, la polarisation des diélectriques provient de la contribution de quatre mécanismes différents:

- polarisation électronique ( $\epsilon_e$ );
- polarisation ionique ou vibrationnelle ( $\epsilon_i$ );
- polarisation dipolaire ou orientale ( $\epsilon_d$ );
- polarisation interfaciale ou charge spatiale ( $\epsilon_s$ ).

En supposant que les quatre mécanismes de polarisation agissent de façon indépendante les uns des autres, la polarisabilité totale d'un matériau diélectrique donné peut être définie comme étant la somme des quatre termes:

$$\epsilon_r = \epsilon_e + \epsilon_i + \epsilon_d + \epsilon_s \quad (\text{eq.A.27})$$

##### a) Polarisation électronique :

La polarisation électronique, qui est commune dans tous les matériaux diélectriques, se produit dans un atome neutre lorsque la substance est exposée à un champ électrique externe. Ce dernier induit un léger déplacement du nuage électronique de l'atome par rapport à son noyau (Fig.I-A.3). Un dipôle est alors créé. Le temps d'établissement de cette polarisation est très court ( $\sim 10^{-15}$  s) et s'accompagne d'une émission de lumière.

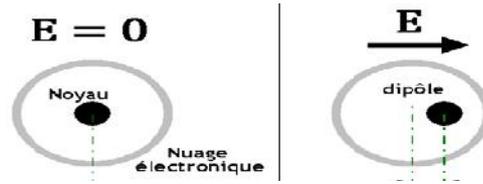


Figure I-A.3: Polarisation électronique.

Cette polarisation intervient pour des fréquences supérieures aux fréquences optiques (de l'ordre de  $10^{15}$  Hz c'est à dire l'ultra-violet lointain). C'est pourquoi la polarisation électronique est appelée souvent polarisation optique. et d'après les équations de Maxwell elle donne une permittivité réelle égale au carré de l'indice de réfraction du matériau :  $\epsilon' = n^2$  [13]. La valeur de la polarisation électronique n'est pas très élevée et n'augmente pas beaucoup la permittivité. C'est la raison pour laquelle les moments dipolaires disparaissent dès que le champ électrique est zéro. Considérant la relation qui lie la permittivité à la polarisation de champ électrique, si la polarisation ne réagit pas au champ électrique, la permittivité diminue.

**b) Polarisation ionique (ou atomique ou vibrationnelle) :**

La polarisation ionique, également appelée polarisation atomique ou de déplacement, est une polarisation qui se produit généralement dans des matériaux ayant des dipôles à forte liaison permanente comme les ions. Lorsqu'un champ électrique est appliqué à des dipôles permanents, le champ externe induit un réseau dipolaire en déplaçant légèrement les ions de leur position précédente (Fig.I-A.4). Les parties positives et négatives sont déplacées dans des directions opposées et forment une polarisation ionique. Ce phénomène atteint également rapidement l'équilibre ( $\sim 10^{-12}$  -  $10^{-13}$  s). Le déplacement dû à la polarisation ionique est plus que le déplacement dû à la polarisation électronique, mais puisque les noyaux affectés sont plus lourds. Cette polarisation intervient pour des fréquences inférieures au Téra Hertz ( $< 10^{14}$  Hz), comprises entre les hyperfréquences et l'infrarouge.

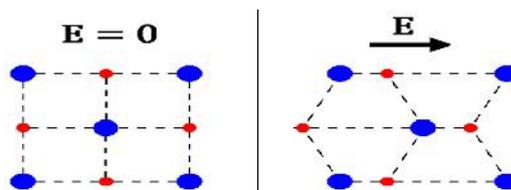
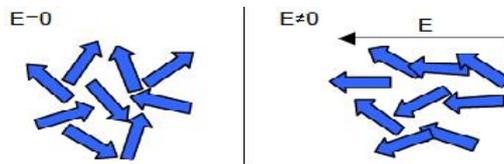


Figure I-A. 4: Polarisation ionique ou atomique.

**c) Polarisation dipolaire (ou d'orientation) :**

La polarisation orientable, dipolaire ou rotative, dite de Debye <sup>[20]</sup>, n'existe que dans les milieux polaires, liée à l'orientation dans le sens du champ électrique des dipôles permanents.

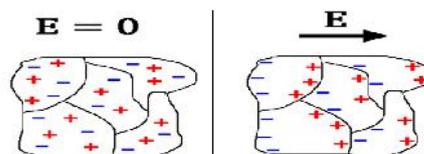
Dans leur état normal, les dipôles du diélectrique sont orientés aléatoirement avec un moment dipolaire et une polarisation nuls. Si un champ externe est appliqué sur le diélectrique, les dipôles s'orientent dans le sens du champ (*Fig.I- A.5*). Ainsi, un moment dipolaire net, non nul, se produit et une polarisation d'orientation apparaît. Le temps d'établissement, beaucoup plus important que dans le cas des deux polarisations précédentes, varie dans une large gamme de temps ( $10^{-9}$ - $10^3$  s) selon le type de dipôles. La polarisation d'orientation se produit à des fréquences plutôt basses du champ électrique. Elle se manifeste à des fréquences voisines de  $10^5$  Hz compte tenu de la présence des liaisons dipolaires et de la résistance à la rotation moléculaire.



**Figure I-A.5:** Polarisation dipolaire (ou d'orientation).

**d) Polarisation interfaciale (ou de charge d'espace ou d'électrode)**

La polarisation de la charge spatiale est généralement liée à la migration des charges, des électrons ou des ions, sur des distances macroscopiques en présence d'un champ appliqué. Les charges ont tendance à être entourées de barrières physiques telles que des vides, des impuretés, des défauts, des interphases ou des joints de grains, et aux interfaces d'électrodes où les matériaux ont des propriétés de transport de charges différentes. Les charges recueillies sont réarrangées par la présence d'un champ électrique externe et contribuent ainsi à la polarisation (*Fig.I-A.6*). La polarisation de la charge spatiale, avec des temps de relaxation plus longs que la polarisation d'orientation, n'est généralement observée qu'à des fréquences plus faibles, allant de  $10^{-1}$  à  $10^3$  Hz., autrement appelée polarisation interfaciale ou *Maxwell-Wagner (MW)* <sup>[13,22]</sup>. Elle est particulièrement importante dans les systèmes multi phases ou hétérogènes.



**Figure I-A.6:** Polarisation interfaciale ou de type MW.

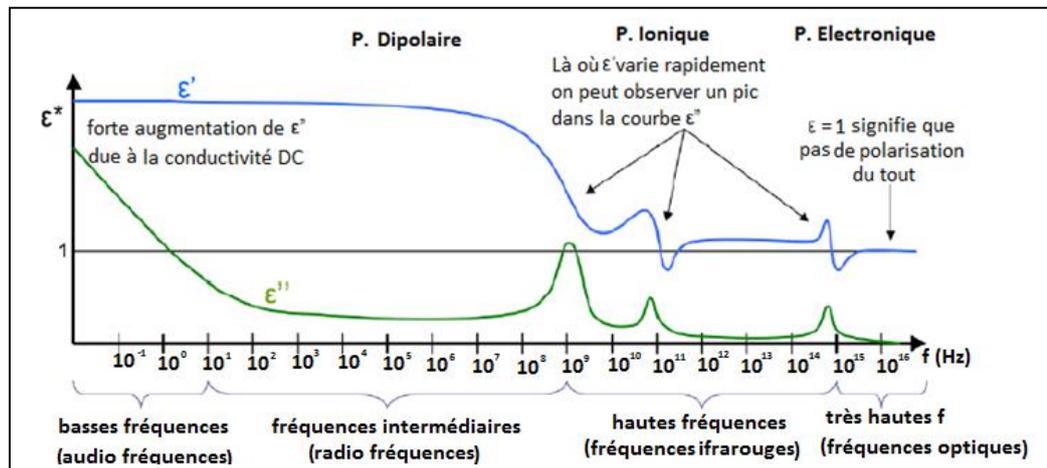
Notons que, les trois premiers types de polarisation mentionnés ci-dessus peuvent être considérés comme des mécanismes microscopiques en raison du déplacement de charges liées. En ce qui concerne la polarisation interfaciale, elle est considérée comme étant une polarisation macroscopique qui peut survenir sur les limites du diélectrique et également au niveau des impuretés à l'intérieur du diélectrique.

### I-A.1.3. Influence des différents types de polarisation sur $\epsilon'$ et $\epsilon''$ [8,23] :

Les différents types de polarisation ne se produisent pas tous à la même fréquence, mais ont un impact sur la permittivité  $\epsilon'$  et l'indice de pertes  $\epsilon''$  de matériaux diélectriques.

Aux plus basses fréquences, les quatre polarisations contribuent à une valeur élevée de la permittivité relative  $\epsilon'$ . Lorsque la fréquence croît, les contributions apportées par chaque type de polarisation disparaissent les unes après les autres ; la constante diélectrique décroît donc avec la fréquence jusqu'à atteindre une valeur qui égale à 1 (contribution du vide), aux fréquences supérieures (fréquences optiques).

En ce qui concerne l'indice de pertes  $\epsilon''$ , on voit qu'il présente des pics dans les régions du domaine spectral où un type de polarisation cesse de répondre au signal appliqué (contribution du vide). (Fig.I-A. 7) [24]. Notant que, les polarisations électroniques et atomiques sont des phénomènes de résonance et les polarisations dipolaires et charge d'espace sont des phénomènes de relaxation.



**Figure I-A.7:** Mécanismes de polarisation dépendants de la fréquence : influence des différents types de polarisation sur la permittivité relative  $\epsilon'$  et l'indice de pertes  $\epsilon''$  [24].

Il est important de signaler que, l'amplitude du champ électrique appliqué, la fréquence, la température, la microstructure, les contraintes extérieures,... etc. sont les paramètres en fonction desquels peuvent varier la permittivité relative et le facteur de dissipation.

**I-A.1.4. Fiabilité des diélectriques**

Plusieurs contraintes de différentes natures : électrique, thermique, mécanique, chimique,... peuvent conduire au vieillissement des matériaux et donc nuire aux propriétés diélectriques. Ainsi, lors de la conception du système d'isolation de la plupart des applications des diélectriques, il est important de considérer un ensemble de propriétés, soit:

**a) Propriétés électriques (rigidité diélectrique)**

La rigidité électrique des diélectriques est généralement de l'ordre de 4 à 5 kV/mm permettant ainsi de leur utilisation dans les condensateurs [6].

Sous l'application d'un champ électrique, les diélectriques se dégradent (création de pièges de charges). L'étape ultime de cette dégradation est le claquage du diélectrique [12], si le champ dépasse une valeur critique à laquelle correspond une tension de claquage. C'est un phénomène localisé dans le diélectrique qui intervient à l'endroit où il est le plus faible. Il apparaît généralement suite à la formation d'un chemin conducteur entre les deux électrodes de part et d'autre du diélectrique. Ce chemin est appelé le chemin de percolation. Il mène à la destruction irréversible du diélectrique solide qui passe alors de l'état isolant à l'état conducteur. Le claquage étant localisé à l'endroit le plus fragile du diélectrique.

Il existe deux types de défauts dans un diélectrique : les défauts intrinsèques qui sont liés directement aux propriétés du diélectrique et les défauts extrinsèques qui sont eux liés à des problèmes dus aux procédés de fabrication.

**b) Propriétés thermiques**

La conductivité thermique constitue un facteur important pour les diélectriques. En effet, s'il y a une grande augmentation de la température dans le système d'isolation, il y aura une dégradation thermique accélérée et par la suite un vieillissement prématuré. La durée de vie du matériau exposé à une température T peut être estimée par le modèle d'Arrhenius [26]:

$$L = L_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (\text{eq.A.28})$$

Avec,  $L$  : la durée de vie en heures,  $L_0$  : la constante spécifique du matériau,  $R$  : la constante universelle du gaz,  $E_a$  : l'énergie d'activation en (J/mol) et  $T$  : la température en Kelvin. Plus la conductivité thermique d'un matériau isolant est grande, plus il va pouvoir efficacement dissiper la chaleur générée par les conducteurs et conséquemment plus, il va opérer à basse température ce qui aura pour effet de prolonger sa durée de vie.

Les matériaux à base de plomb (PZT) performant à une température inférieure à la température de transition vitreuse ( $T_c$ ). Ce paramètre sera bien détaillé dans la suite de ce chapitre.

### c) Propriétés mécaniques

Les diélectriques sont généralement exposés aux contraintes mécaniques qui peuvent être élevées ou non selon l'application. Leurs propriétés mécaniques et thermomécaniques (puisque ceux-ci opèrent à des températures très souvent supérieures à la température ambiante) sont donc pratiquement toujours à prendre en considération.

### d) Propriétés chimiques

Une autre propriété importante des diélectriques est liée à la résistance aux attaques chimiques, à la pollution de l'air, à la présence de décharges partielles, ...etc.

## I-A.2. Les matériaux piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques

Parmi les matériaux diélectriques, certains présentent l'apparition d'une tension électrique (sur certaines faces du cristal) sous l'action d'une contrainte mécanique (compression, traction...). Cette propriété, dite *piézoélectricité* (effet piézoélectrique direct), a été découverte par Pierre Curie (1880) [26], qui a aussi prédit la réciprocité du phénomène. Ainsi, une déformation (asymétrique) est observée (suivant certaines directions) du cristal lorsqu'un champ électrique est appliqué ce qui fait apparaître une polarisation électrique (effet piézoélectrique inverse) [27]. Ces matériaux permettent de transformer de l'énergie mécanique en énergie électrique (ou inversement) (cf. *Annexe I-A*). Ce phénomène a donné lieu à diverses applications selon que l'on privilégie l'effet direct ou l'effet inverse.

Une partie de ces matériaux, appelés matériaux polaires, présente une polarisation permanente. Si l'amplitude de la polarisation évolue avec la température, le matériau est dit *pyroélectrique* (cf. *Annexe I-A*). Si cette polarisation est renversable (sous l'effet d'un champ électrique), le matériau est dit *ferroélectrique*.

Ces différentes propriétés ne sont pas indépendantes. La ferroélectricité est un sous-ensemble des autres classes de propriétés précédemment citées comme indiqué sur la figure I.8. La ferroélectricité, tout comme la pyro- et la piézoélectricité sont caractérisées par une absence

de centre de symétrie dans la structure. Ainsi, il existe une relation directe entre les phénomènes de polarisation et les classes cristallines (Fig.I- A.8) [28].

Les matériaux polaires subissent au moins un changement de structure vers les hautes températures et la structure adopte finalement un état de plus haute symétrie qui est *paraélectrique*, donc diélectrique.

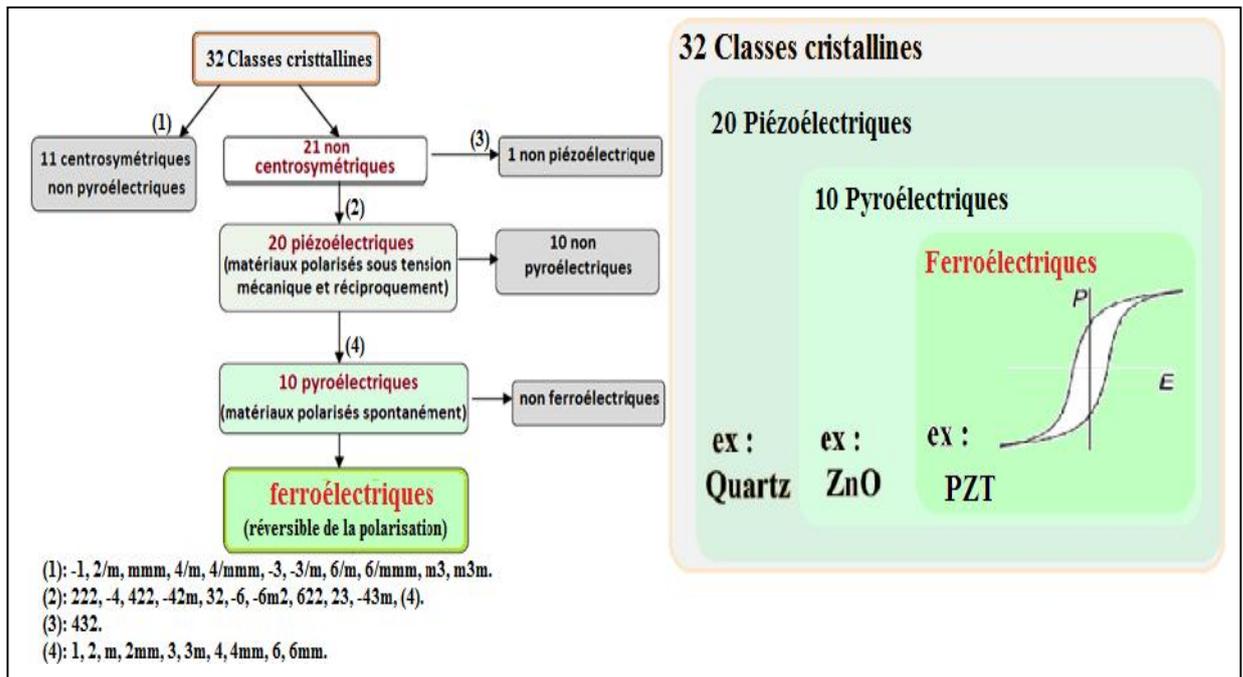


Figure I-A.8 : Diagramme montrant la relation étroite existant entre la classe cristalline et certaines propriétés d'un matériau. Les PZT se trouvent dans la classe des matériaux ferroélectriques.

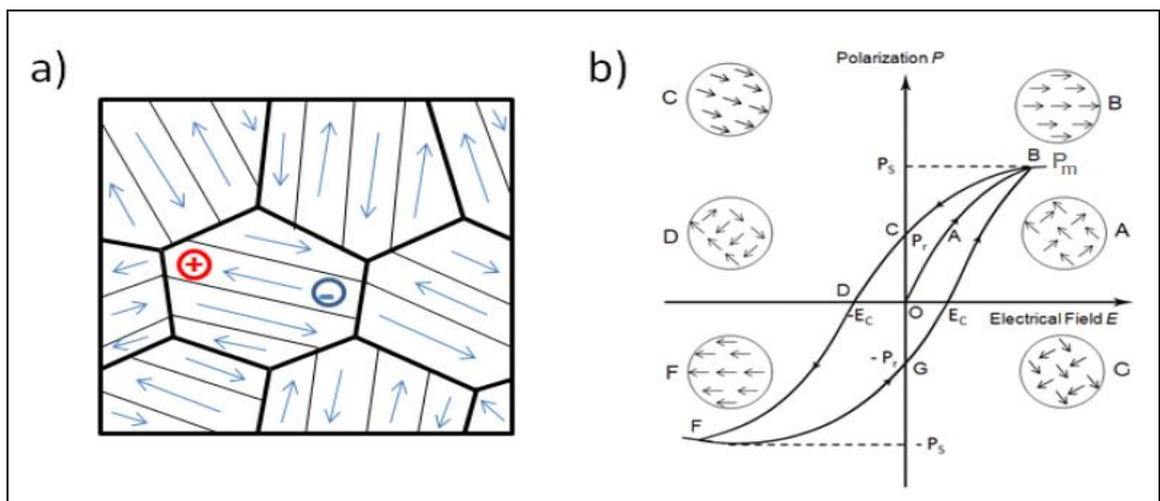
### I-A.2.1. Polarisation d'un matériau ferroélectrique: Domaines ferroélectriques et Cycle d'hystérésis

Un matériau ferroélectrique est divisé en régions dans lesquelles les dipôles sont orientés de façon unidirectionnelle. Chaque région appelée « *domaine ferroélectrique* » [29] présente donc une polarisation spontanée homogène et uniforme. Dans un domaine, tous les dipôles électriques sont alignés dans la même direction (Fig.I-A.9-(a)). Comme la répartition des domaines est aléatoire, le matériau est globalement non polaire et possède une symétrie sphérique ( m) [30].

La frontière entre deux domaines est appelée « *mur ou paroi de domaines* ». Lorsqu'on applique un champ externe, les domaines dont la direction de polarisation est voisine de celle du champ vont croître en volume au détriment des autres domaines moins favorablement

orientés. Ce processus s'appelle la polarisation du matériau. Celui-ci présente alors une polarisation macroscopique, il devient anisotrope et possède une symétrie conique ( $m$ ) [30]. La réorientation des domaines dépend donc de leur configuration initiale.

La particularité des composés ferroélectriques est de présenter une polarisation réorientable. Ainsi, sous l'effet d'un champ électrique extérieur, les parois de domaines se déplacent de façon à favoriser les domaines orientés dans le sens du champ, au détriment des autres. Lorsque l'intensité du champ électrique augmente, les domaines commencent à s'aligner dans la direction positive, ce qui entraîne une augmentation rapide de la polarisation (O B) (Fig.I-A.10-(b)). Cette action n'est pas réversible, c'est-à-dire que les parois de domaines ne reviennent pas à leur position initiale lors de la suppression du champ. Une polarisation rémanente ( $P_r$ ) persiste donc en tant que valeur de la polarisation à champ nul. L'apparition d'une phase ferroélectrique résulte toujours, lorsque la température du système est abaissée. Cette polarisation peut être ensuite inversée par l'application d'un champ électrique de sens opposé. Le champ minimum, nommé champ coercitif ( $E_c$ ), est le champ électrique externe nécessaire pour la réorientation des dipôles du matériau ferroélectrique et sa direction d'application définit le nouvel axe de polarisation. Ces différentes étapes peuvent être répétées, on obtient alors un *cycle d'hystérésis* (la signature d'un matériau ferroélectrique) comme c'est illustré dans la figure I-A.9-(b). Il décrit le changement de direction ou bien la réorientation de la polarisation spontanée avec le champ électrique.



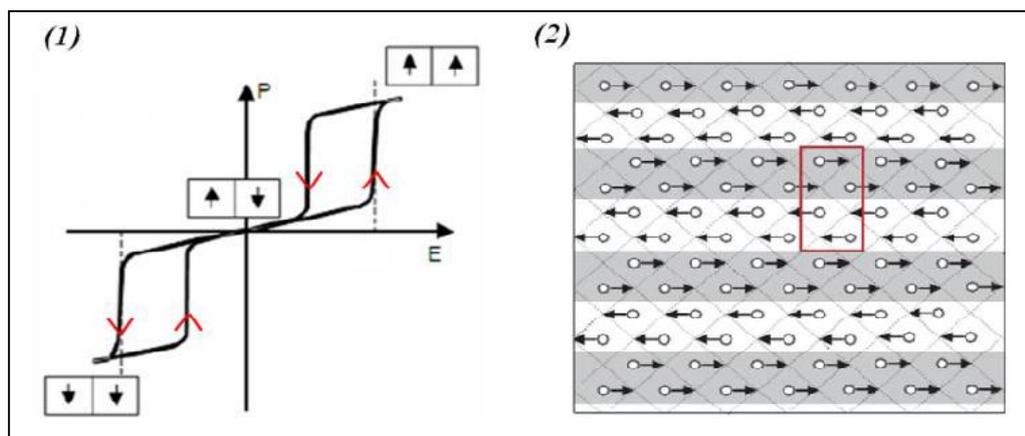
**Figure I-A.9 :** (a) orientation de la polarisation dans les domaines ferroélectriques, (b) Courbe  $P = f(E)$  d'un matériau ferroélectrique : Cycle d'hystérésis.

On définit ainsi certaines grandeurs caractéristiques:

- ✓  $P_m$  : polarisation maximale est la valeur de la polarisation dans le matériau quand ce dernier est soumis à un champ électrique saturant,
- ✓  $+P_s$  et  $-P_s = P_{sat}$  : polarisation à saturation,
- ✓  $+P_r$  et  $-P_r$  : les polarisations rémanentes, ce sont les valeurs de la polarisation en champ nul, elles correspondent aux intersections du cycle d'hystérésis avec l'axe des ordonnées,
- ✓  $E_c$  et  $+E_c$  : champs coercitifs, ce sont les valeurs minimales du champ électrique à appliquer pour renverser la polarisation du matériau, ils correspondent aux intersections du cycle d'hystérésis avec l'axe des abscisses.

### I-A.2.2. Distinction entre matériau ferroélectrique, antiferroélectrique et paraélectrique :

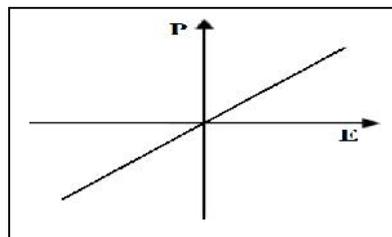
Par opposition des cristaux ferroélectriques, il existe également des cristaux antiferroélectriques. Le concept des matériaux antiferroélectriques a été proposé par *Kittel* en 1951 [31]. Il décrit l'état dans lequel les chaînes d'ions, dans un tel matériau, ont des polarisations spontanées orientées dans des directions antiparallèles par rapport aux chaînes voisines. Les matériaux antiferroélectriques, comme les matériaux ferroélectriques, ont un comportement non linéaire en fonction du champ électrique. Toutefois, la polarisation de ces matériaux s'annule après la suppression du champ. La courbe  $P = f(E)$ , caractéristique des matériaux antiferroélectriques, correspond à la forme spéciale d'une double boucle présentée dans la figure I-A.10-(1).



**Figure I-A.10 :** (1) Cycle d'hystérésis d'un matériau antiferroélectrique et orientations des dipôles élémentaires, (2) Modèle structural d'un antiferroélectrique à base de  $PbZrO_3$  illustrant le déplacement antiparallèle des cations  $Pb^{2+}$  d'après [32,33] ; la zone rouge représente la maille orthorhombique.

Dans les matériaux antiferroélectriques, comme dans les matériaux ferroélectriques, il existe un déplacement des cations par rapport au centre de leur cavité. Toutefois, si ces déplacements se font tous dans le même sens dans le cas des ferroélectriques, ce n'est pas le cas pour les composés antiferroélectriques : il existe donc pour chaque déplacement cationique son opposé au sein de la maille. Celle-ci sera donc nécessairement non-polaire. Le matériau  $\text{PbZrO}_3$  est un exemple typique d'un premier matériau antiferroélectrique <sup>[34]</sup>, dans lequel les ions  $\text{Pb}^{2+}$  sont déplacés d'une manière antiparallèle dans la maille (*Fig.I-A.10-(2)*).

Parmi les matériaux diélectriques, les matériaux paraélectriques sont capables de présenter une polarisation induite importante par l'application d'un champ électrique ; l'action du champ électrique entraîne un déplacement des charges positives selon la direction du champ et celle des charges négatives dans une direction opposée. Cela génère ainsi un dipôle électrique plus ou moins orienté parallèlement au champ ; la polarisation est proportionnelle au champ (*Fig.I-A.11*). Les charges déplacées reprennent leur position d'équilibre quand le champ électrique est supprimé et par conséquent la polarisation disparaît ; il n'y a donc pas de phénomène d'hystérésis <sup>[30]</sup>.



*Figure I-A.11 : Variation de la polarisation en fonction du champ électrique dans un matériau paraélectrique.*

### I-A.3. Transition de phases dans les matériaux ferroélectriques

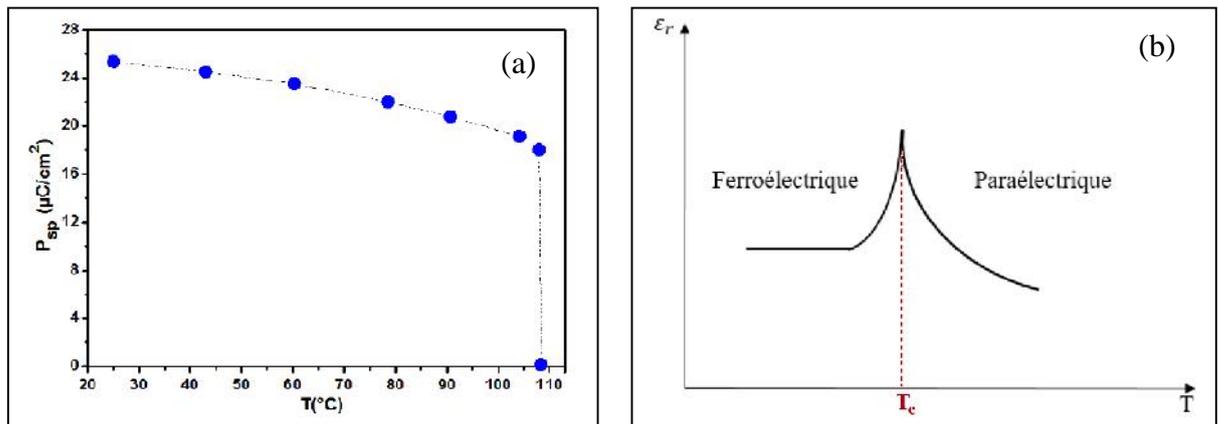
#### I-A.3.1. La température du Curie-Point en ferroélectrique ( $T_c$ )

Une transition de phase dans un matériau correspond au passage d'une structure cristalline vers une autre ; on distingue alors deux variétés polymorphiques du matériau.

Dans le cas des matériaux de structure pérovskite, qui va être décrite plus tard, des transitions peuvent se produire entre des états ferroélectriques ou non, de symétries différentes et à des températures caractéristiques. En particulier, en élevant la température, on peut passer d'un état ferroélectrique à un état paraélectrique (passage d'une symétrie basse (non-centrosymétrique) à une symétrie plus élevée (centrosymétrique)).

Cette transition se produit au voisinage d'une température critique, appelée température de Curie ( $T_c$ ), au cours de laquelle la polarisation spontanée décroît puis devient nulle au-delà de  $T_c$  (Fig. I-A.12-(a))<sup>[35]</sup>.

Lors de cette transition, au cours de laquelle le matériau passe de l'état ferroélectrique ( $T < T_c$ ) vers un état paraélectrique ( $T > T_c$ ) (Fig. I-A.12-(b)), la constante diélectrique passe par un maximum, en général très prononcé et par une perte totale de toutes les propriétés ferroélectriques.



**Figure I-A.12:** Transition de phase d'un matériau typique sous l'effet de la température: (a) Polarisation spontanée en fonction de la température pour un cristal de  $\text{BaTiO}_3$  d'après MERZ (1953)<sup>[36]</sup>, (b) constante diélectrique en fonction de la température.

### I-A.3.2. Aspects de transitions de phases ferroélectriques

On distingue deux aspects de transitions ferroélectriques: les aspects cristallographiques et les aspects thermodynamiques.

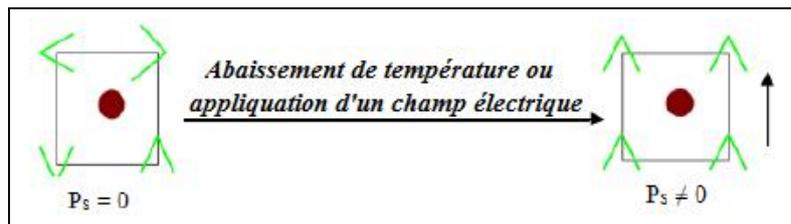
#### a) Aspects cristallographiques des transitions de phases

Du point de vue structural, les transitions de phases résultent d'un changement de la structure par déplacement et/ou réarrangement des atomes dans la maille. De ce fait, deux types de mécanismes sont mis en évidence pour expliquer ces transitions : le type *ordre-désordre* et le type *displacif*.

##### ➤ Type ordre-désordre :

Ce type de transition est lié à un changement d'ordre du système. Cet ordre peut exister sous différentes formes : un ordre de position des cations dans un même type de sites ou bien un ordre associé aux moments dipolaires.

Dans l'état paraélectrique les dipôles sont désordonnés; la polarisation macroscopique est alors nulle. Par application d'un champ électrique ou abaissement de la température, ces dipôles s'alignent dans certaines directions préférentielles et une transition de phase à lieu (Fig. I-A.13). Le matériau est alors ferroélectrique. Ce type de transition est observé dans des cristaux comme le  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ; connu sous le nom de *KDP* (Potassium Dihydrogène Phosphate) [37,38]. La transition ferroélectrique a lieu quand tous les octaèdres  $\text{PO}_4$  s'orientent dans la même direction ce qui conduit à l'apparition d'une polarisation spontanée du  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

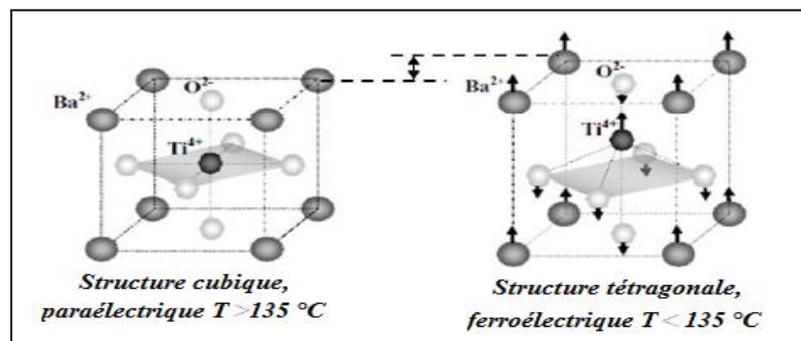


**Figure I-A.13:** Schéma d'une transition para/ferroélectrique du type ordre-désordre [35].

Il existe également des matériaux qui peuvent subir simultanément les deux types de transitions ordre/désordre et displacive; c'est le cas du nitrite de sodium  $\text{NaNO}_2$  [39].

➤ *Type displacif :*

Dans ce cas, les atomes se déplacent par rapport à leurs positions initiales, ce qui engendre une déformation et un changement des paramètres de mailles cristallins et/ou des directions des liaisons, sans provoquer une rupture de liaison, dans des directions bien déterminées. Par conséquent la symétrie varie ainsi que le caractère polaire (basse symétrie) ou non-polaire (haute symétrie). Le matériau typique de ces transitions displacives est le titanate de Baryum  $\text{BaTiO}_3$  (Fig. I-A.14) [33]. C'est l'ion  $\text{Ti}^{4+}$  qui passe d'un site cubique à un site non cubique (tétragonal) à la transition ferroélectrique ( $\approx 130^\circ\text{C}$ ).



**Figure I-A.14:** Déplacement atomique dans la maille  $\text{BaTiO}_3$  au cours d'une transition displacive [33,40].

Dans tous les cas, la transition vers la phase ferroélectrique s'accompagne de l'apparition d'une polarisation spontanée liée à l'arrangement des ions dans le solide. Cette apparition a lieu de manière plus ou moins brusque. On a une phase ferroélectrique ordonnée avec  $P_s \neq 0$ .

Notons que, les deux types de transition restent des modèles idéalisés. En effet, dans un système réel, on peut trouver des transitions de phases qui présentent des caractéristiques particulières, ou souvent un mélange des deux mécanismes. Toutefois, des aspects caractéristiques d'une transition ordre-désordre ont été mis en évidence plus tard et sont encore sujets à discussion.

### b) Aspects thermodynamiques des transitions de phases

On a pris l'habitude de classer les matériaux ferroélectriques suivant le mode d'apparition de  $P_s$ :

- ✓ si  $P_s$  apparaît brutalement à une température déterminée, la transition est dite du *premier ordre*.
- ✓ si  $P_s$  apparaît plus graduellement sur une gamme de températures, la transition est dite du *second ou deuxième ordre*.

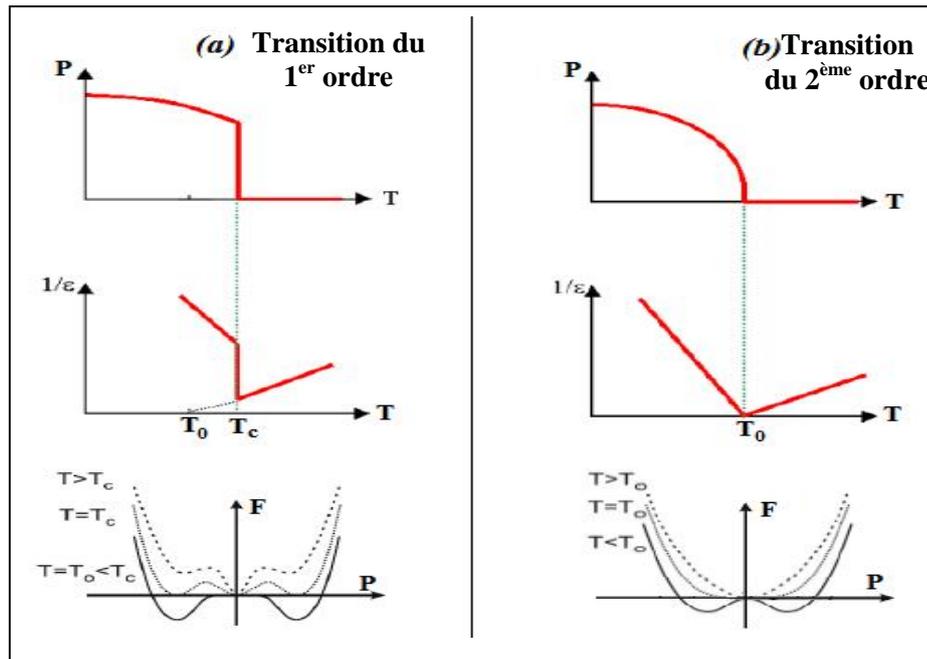
D'autre part, une approche thermodynamique, c'est la fonction énergie libre ( $G$ ) qui est utilisée, comme pour toute transition de phase, pour décrire la transition de l'état ferroélectrique vers l'état paraélectrique.

#### ➤ *Transition du 1<sup>er</sup> ordre*

Pour obtenir une transition du 1<sup>er</sup> ordre, il faut que les dérivées premières de l'enthalpie libre ( $G$ ) possèdent des discontinuités à la température de transition. Alors, la polarisation spontanée  $P_s$  varie d'une manière discontinue au moment de la transition (*Fig. A.15-(a)*).

#### ➤ *Transition du 2<sup>ème</sup> ordre*

Pour une transition du 2<sup>ème</sup> ordre, ce sont les dérivées secondes de l'enthalpie libre ( $G$ ) qui présentent des discontinuités. Alors, la polarisation spontanée  $P_s$  est continue et tend vers zéro au voisinage de la transition (*Fig. I-A.15-(b)*).



**Figure I-A.15:** Variation de la polarisation spontanée ( $P_s$ ), l'inverse de la permittivité ( $1/\epsilon$ ) en fonction de la température et de l'énergie libre en fonction de la polarisation pour un matériau ferroélectrique typique lors d'une transition du (a) 1<sup>er</sup> ordre (b) du 2<sup>ème</sup> ordre (b) [33, 41].

Au-delà de la température de Curie ( $T_c$ ), le matériau ferroélectrique est dans l'état paraélectrique ; il est centro-symétrique et la constante diélectrique ( $\epsilon_r$ ) suit la loi de Curie-Weiss :

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_0} \quad (eq.A.28)$$

Où  $C$  et  $T_0$  représentent respectivement la constante de Curie et la température de Curie-Weiss propre à chaque matériau.

Cette loi ne s'applique que dans le cas des matériaux ferroélectriques classiques. Toutefois, il existe une autre famille de matériaux ferroélectriques appelés relaxeurs ; ceux-ci présentent un comportement particulier vis-à-vis de l'évolution thermique en fonction de la fréquence, ce comportement fera l'objet d'une discussion plus détaillée dans le paragraphe suivant. Par exemple, la courbe donnant la constante diélectrique en fonction de la température possède un maximum élargi qui dépend de la fréquence. Ces matériaux ne suivent pas la loi de Curie-Weiss. Des modifications ont été apportées à cette loi pour décrire le comportement de la constante diélectrique en fonction de la température [41].

Elle est sous la forme :

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^{-\gamma}}{C'} ; \quad (\text{à } T > T_m) \tag{eq.A.29}$$

Avec  $\epsilon_r$ : constante diélectrique à température T ;  $\epsilon_m$  et  $T_m$  : permittivité et température au maximum de la courbe ;

$C'$ : est une constante ;

$\gamma$  : le coefficient de diffusivité caractéristique du comportement relaxeur dans le matériau.

En général, la valeur du  $\gamma$  se situe entre 1 et 2 (1 <  $\gamma$  < 2).

Dans le cas où  $\gamma = 1$  le matériau suit la loi de Curie-Weiss normale, alors que pour un relaxeur :  $\gamma = 2$  [33,42].

### I-A.4. Les matériaux ferroélectriques normal et relaxeur

Il est facile de différencier un *ferroélectrique normal* d'un *ferroélectrique relaxeur*. Bien évidemment, en tant que ferroélectriques, ils présentent des caractéristiques similaires, en particulier, la présence d'un maximum de la constante diélectrique en fonction de la température. Cependant des différences spectaculaires existent en fonction de la fréquence de mesure.

Dans un « ferroélectrique normal », la constante diélectrique présente un pic très fin et aigu et montre une transition de phase à  $T_c$ . La position du maximum du pic diélectrique est indépendante de la fréquence de mesure (Fig.I-A.16-(a)).

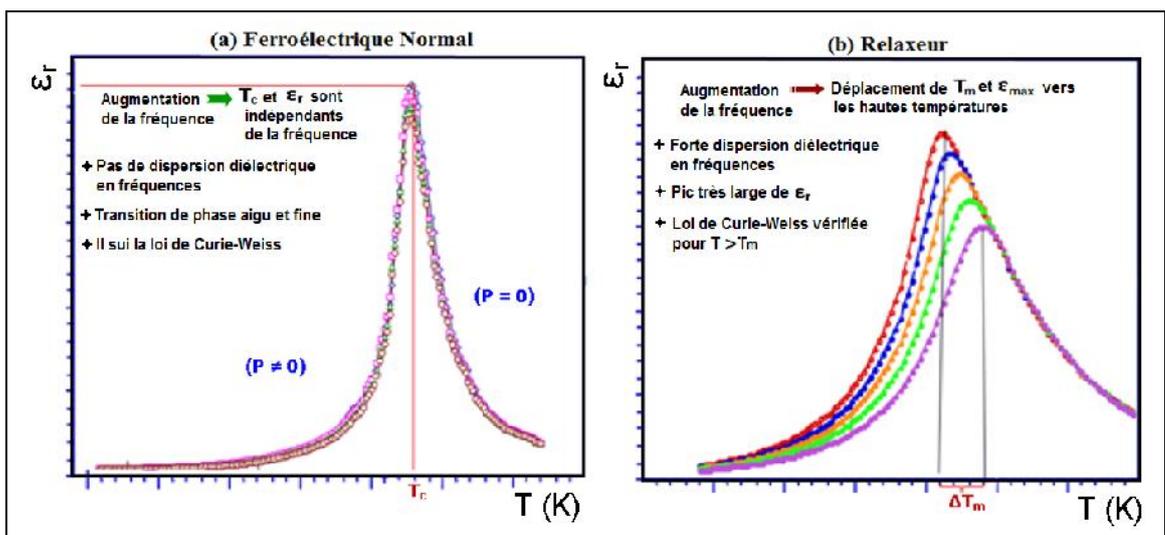


Figure I-A.16: Comparaison des propriétés diélectriques (variations de  $\epsilon_r$  en fonction de la température à différentes fréquences) d'un ferroélectrique:(a) normal (ex : BaTiO<sub>3</sub>) et (b) relaxeur (ex :PMN (Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>)) [33,43].

Au contraire, un relaxeur est caractérisé par un pic très large de la constante diélectrique en fonction de la température, avec une valeur relativement élevée ; en outre, la position du maximum ainsi que son amplitude dépendent fortement de la fréquence de mesure. Plus précisément, quand la fréquence augmente l'amplitude du pic diminue et sa position se déplace vers les hautes températures sans aucune transition de phase (*Fig.I-A.16-(b)*). La loi de Curie-Weiss n'est pas vérifiée pour un relaxeur, sauf pour des températures très élevées ( $T \gg T_m$  : température du maximum de la constante diélectrique).

Les deux pérovskites à base de Plomb,  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN) et  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZN), sont les relaxeurs prototypes les plus étudiés <sup>[44]</sup>. Notons, qu'il existe des matériaux organiques relaxeurs, mais seuls les matériaux inorganiques, principalement les oxydes, qui nous intéressent plus particulièrement et ils seront abordés dans la suite de ce paragraphe.

Le comportement relaxeur ne s'observe que dans les matériaux pour lesquels un même site cristallographique est occupé au moins par deux cations <sup>[33]</sup> : la substitution peut être homovalente comme dans le  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  <sup>[45, 46]</sup> et  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  <sup>[47]</sup> ou hétérovalente comme dans le PMN et dans  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  (PST) <sup>[48]</sup>. Des cas plus complexes existent également où la substitution peut induire des lacunes responsables d'un comportement relaxeur ; citons pour exemple le PLZT ( $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ ) <sup>[49, 50]</sup>.

Le comportement relaxeur dépend de plusieurs facteurs ; le plus important est le désordre chimique. En effet, la coexistence de deux cations dans un même type de sites cristallins peut générer un désordre chimique, lui-même à l'origine de l'effet relaxeur. En réalité, le désordre chimique présente souvent une répartition hétérogène ; par exemple, des petites régions ordonnées sont noyées dans une matrice désordonnée. Ainsi, le comportement relaxeur ne peut être observé que dans les matériaux désordonnés.

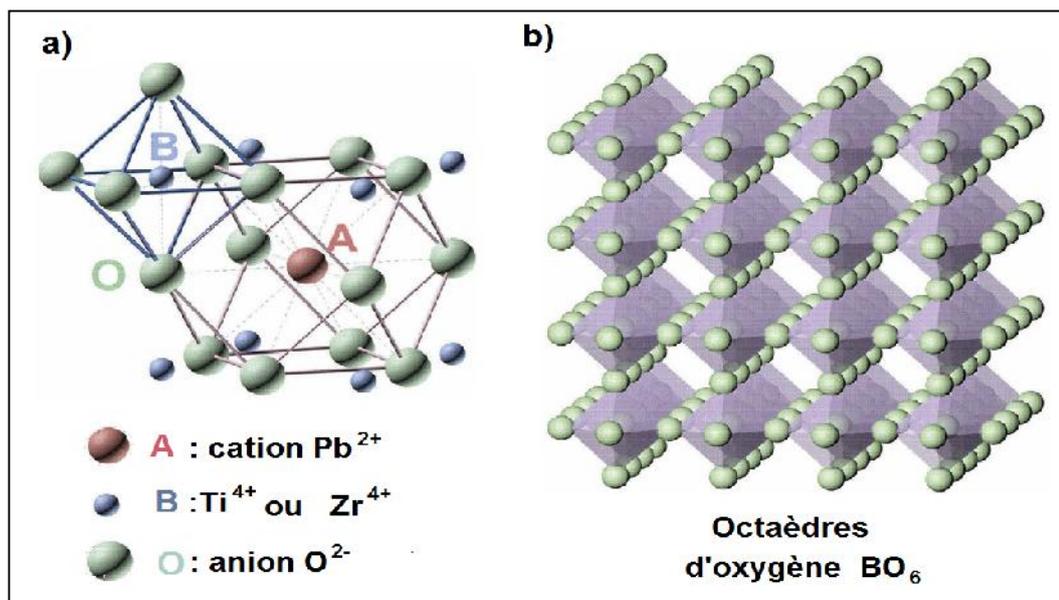
En effet, le désordre chimique qui contribue aux fluctuations locales de composition, est responsable de la dispersion dans les propriétés diélectriques en fonction de la température. C'est-à-dire que le matériau tend vers un comportement classique, avec une transition de phase ferroélectrique, un pic diélectrique aigu et un maximum de la constante diélectrique (à  $T_m$ ) indépendant de la fréquence seulement avec la présence de l'ordre chimique.

### I.3. Partie B: État de l'art sur le matériau actuel: *Le PZT*

#### I-B.1. Structure du PZT: origine de la ferroélectricité

Les excellentes propriétés ferroélectriques du PZT ;  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  furent découvertes en 1941 par SHIRANE et TAKEDA<sup>[51]</sup>. Ils ont été mis en évidence par JAFFE, ROTH et MARZULLO en 1954<sup>[52]</sup>. C'est sur la réponse aux sollicitations électriques, liées à la structure et à la classe cristalline, que repose la plupart des propriétés remarquables du PZT et ses dérivés.

Les PZT, de formule chimique  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , avec  $x$  représentant le rapport  $[\text{Zr}]/([\text{Zr}]+[\text{Ti}])$  sont des céramiques polycristallines présentant une structure pérovskite  $\text{ABO}_3$ . La structure pérovskite  $\text{ABO}_3$  tient son nom du minéralogiste russe L. A. Perovski et la formulation est celle de l'oxyde de calcium et de titane ( $\text{CaTiO}_3$ )<sup>[28,53-55]</sup>, où A représente un cation métallique divalent de grande taille et de coordinance 12 ( $\text{Pb}^{2+}$ ), et B un cation métallique trivalent de petite taille et de coordinance 6 ( $\text{Ti}^{4+}$  ou  $\text{Zr}^{4+}$ )<sup>[56,57]</sup>. Dans un arrangement cubique (*Fig.I-B.1-(a)*)<sup>[58]</sup>, A occupe les sommets, B le centre et l'oxygène le centre des 6 faces. Le cation B se trouve donc dans un site octaédrique  $\text{BO}_6$ . La figure I-B.1-(b) présente l'avantage de montrer l'environnement décaédrique du Pb par rapport aux oxygènes. Les octaèdres sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel (*Fig. I-B.1-(c)*)<sup>[59]</sup>.



**Figure I-B. 1 :** Structure pérovskite du PZT :(a) Site octaédrique pour B (Zr ou Ti) de coordinance 6 et site cubooctaédrique pour A (Pb) de coordinance 12.  
(b) Réseau tridimensionnel d'octaèdres d'oxygène  $\text{BO}_6$ .

Selon le rapport Zr/Ti et la température, la maille peut être tétragonale, rhomboédrique, ou monoclinique <sup>[60]</sup>, ou encore cubique lorsque la température dépasse une température critique appelée température de Curie où la maille devient cubique et donc centrosymétrique ; le matériau est paraélectrique.

En-dessous de la température de Curie, le matériau displacif PZT est ferroélectrique. L'origine de la ferroélectricité provient de la distorsion de la maille cristalline qui engendre la déformation des octaèdres BO<sub>6</sub> et créent une distance entre les barycentres des ions positifs et des ions négatifs. Ces centres de masse, ne coïncidant plus et créent un dipôle électrique élémentaire dans chaque cellule cristalline. Les ions n'occupent plus respectivement le centre et les sommets de la maille (Fig.I-B.2), ils sont décalés dans l'une des directions principales du réseau cristallin ; il en résulte alors que la majeure partie de la polarisation spontanée est à l'échelle de la maille, tandis que le reste de cette dernière est dû au caractère très covalent des liaisons Pb-O <sup>[61]</sup>.

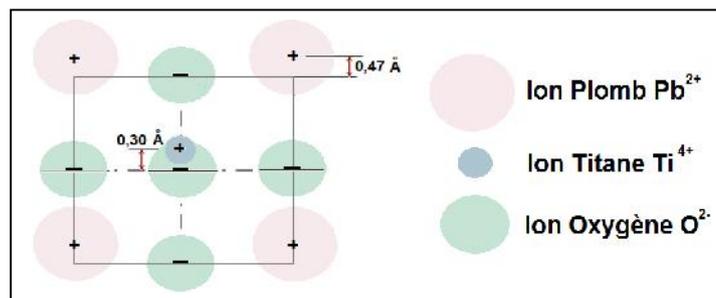


Figure I-B. 2 : Structure cristalline quadratique de PbTiO<sub>3</sub>.

La ferroélectricité dans la maille pérovskite est donc un phénomène de polarisation ionique. Ce déplacement des ions est la conséquence du potentiel exercé par les atomes d'oxygènes présents dans la structure pérovskite.

### I-B.1.1. Critères de stabilité de la structure pérovskite

Pour qu'un composé de formule générale (A<sub>1</sub>A<sub>2</sub>...A<sub>n</sub>) (B<sub>1</sub>B<sub>2</sub>...B<sub>m</sub>) O<sub>3</sub>, dont la plus simple est (ABO<sub>3</sub>), possède une structure de type pérovskite, il doit satisfaire les trois critères suivants : l'ionicité des liaisons anion-cation, le facteur de tolérance de Goldschmidt <sup>[33,62]</sup> et l'électroneutralité.

Dans la structure pérovskite idéale, les octaèdres BO<sub>6</sub> forment un réseau 3D non déformé. La structure cristalline peut voir sa symétrie abaissée ou bien être distordue suivant la nature des cations A et B. Par exemple, dans le système que nous avons choisi, trois types de cations (Pb<sup>+2</sup>, Zr<sup>+4</sup> et Ti<sup>+4</sup>) sont habituellement rencontrés.

a) *Ionicité des liaisons anions-cations*

La différence d'électronégativité entre les différents ions joue un rôle primordial sur la stabilité de la structure pérovskite. Le caractère ionique de cette structure peut être déterminé à partir de la différence d'électronégativité moyenne, d'après l'échelle de Pauling<sup>[33,63]</sup> :

$$\Delta E = \frac{t_{A-O} + t_{B-O}}{2} \quad (eq.B.1)$$

Où  $t_{A-O}$  et  $t_{B-O}$  sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O et B et O. La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Ainsi, les pérovskites à base de Plomb de type covalent sont moins stables que des pérovskites plutôt ioniques comme le BaTiO<sub>3</sub> et SrTiO<sub>3</sub><sup>[64,65]</sup>.

Notons que, la cohésion de la maille pérovskite du PZT est assurée par des liaisons à caractère iono-covalent suivant le type de sites et de cations. Le tableau I-B.1 répertorie le caractère ionique des liaisons dans la structure pérovskite Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>.

**Tableau I-B.1:** Liaisons dans la pérovskite Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> avec leurs caractères ioniques (d'après Pauling)<sup>[1, 63]</sup>.

Liaison	Caractère ionique partiel (%)
Pb-O	26,5
Zr-O	67
Ti-O	59

b) *Facteur de tolérance de Goldschmidt (t)*

Le facteur de **Goldschmidt**<sup>[62]</sup>, même s'il est basé sur un modèle classique, il permet de quantifier et d'expliquer d'une manière globale la compacité, la stabilité, l'existence des distorsions dans la structure pérovskite ainsi que la stabilité de la structure cristalline pour différentes valeurs relatives des rayons ioniques.

Ce facteur de tolérance  $t$  est exprimé par la relation suivante :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (eq.B.2)$$

Où  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  représentent, respectivement, les rayons ioniques des cations A, B et de l'ion oxygène selon **SHANNON** et **C.T. PREWITT**<sup>[66]</sup>.

Comme les valeurs des rayons ioniques varient en fonction de la coordinance de l'ion (tables de **SHANNON 1976**)<sup>[67]</sup>, il est possible de classer les instabilités structurales d'une pérovskite en fonction des distances entre ions :

$$t = \frac{d_{AO}}{\sqrt{2}(d_{BO})} \quad (eq.B.3)$$

Ici,  $d_{AO}$  et  $d_{BO}$  sont les distances entre les cations  $A$  ou  $B$  et l'anion oxygène ( $O$ ). La distance peut être prédite par le programme **BOND VALENCE WIZARD**<sup>[68]</sup> (cf. *annexe I-B*).

En pratique, il est assez rare de trouver un matériau présentant la structure pérovskite idéale cubique où  $t$  vaut 1. Celle-ci est le plus souvent distordue suite à une déformation vers une nouvelle symétrie du réseau cristallin. Les distorsions structurales peuvent être attribuées à l'un des trois mécanismes suivants :

- déformation des octaèdres ;
- déplacements du cation  $B$  du centre de l'octaèdre et/ou du cation  $A$  du centre du dodécaèdre;
- rotation ou tilt des octaèdres autour d'un ou de plusieurs axes.

Les deux premiers mécanismes sont des distorsions **JAHN-TELLER** liées à la levée de dégénérescence de niveaux électroniques des métaux de transition en environnement octaédrique<sup>[69-71]</sup>.

Le troisième mécanisme est le plus courant, il peut être causé par des changements de pression, de température et de composition et peut être réalisé en inclinant les octaèdres rigides  $BO_6$  tout en maintenant leurs connectivités aux sommets qu'ils partagent. Ces distorsions structurales, décrites par la notation de **GLAZER**<sup>[72]</sup>, vont réduire nécessairement la symétrie et générer des sous-groupes dérivés de plus basse symétrie. La différence de taille entre les cations  $A$  et  $B$  conditionne la stabilité de la structure et la compacité de l'empilement.

La structure pérovskite n'est stable que si le facteur  $t$  est compris entre 0,88 et 1,09<sup>[73]</sup> ou entre 0,9 et 1,09<sup>[74]</sup> et elle est d'autant plus stable que  $t$  est proche de 1. Ainsi, plusieurs types de distorsions peuvent survenir (orthorhombique, rhomboédrique, etc) selon différentes références<sup>[33,75-78]</sup>. **KASSAN-OGLY** et **NAISH**<sup>[75]</sup> ont montré que  $t$  pouvait prendre des valeurs inférieures à 0,8 et supérieures à 1.

- ✘ Si  $t < 0,75$  : ilménite et si  $t > 1,06$  : phase hexagonale<sup>[33]</sup>.
- ✘ Si  $0,75 < t < 0,95$  : phase orthorhombique<sup>[33]</sup>.

- ✎ Si  $0,8 < t < 0,9$  : phase orthorhombique et si  $0,97 < t < 1,02$  : phase tétragonal ; selon **H. L. YAKEL** [77].
- ✎ Si  $t < 0,96$  : phase orthorhombique et si  $0,96 < t < 1$  : phase rhomboédrique ; selon **Y. TOKURA** [78].

Les valeurs du facteur de tolérance des oxydes pérovskites formant le composé PZT sont données dans le tableau suivant :

**Tableau I-B.2:** Les deux composés pérovskites et leurs facteurs de tolérance [30,79].

Composé pérovskite	Facteur de tolérance ( $t$ )
PbZrO <sub>3</sub>	0,943
PbTiO <sub>3</sub>	1,001

Notons que, le facteur de structure  $t$  joue un rôle très important et par conséquent affecte les propriétés électrique du matériau. Récemment, certaines recherches tentent de trouver la relation entre  $t$  et certaines propriétés du matériau. Par exemple, **REANEY et al.** ont décrit que le coefficient de température de la constante diélectrique ( ) est contrôlé par le facteur  $t$ , et **SUCHOMEL et al.** ont suggéré une relation entre la zone de transition morphotropique appelée *MPB*, qui sera abordé par la suite et  $t$  (*MPB-t*) dans les céramiques ferroélectriques à base de Plomb [80-85] où les rotations octaédriques sont directement couplées aux déplacement des ions Pb<sup>2+</sup> [85].

### c) Electro-neutralité de la structure

Une autre condition d'existence de la phase pérovskite est l'électro-neutralité de la structure, *i.e.* la somme des charges des cations  $A$  et  $B$  doit être égale à la charge totale des anions oxygène. Cette condition est remplie au moyen d'une distribution de charges appropriée sur les sites  $A$  et  $B$  ( $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$ ).

$$\sum_i^n X_{A_i} Z_{A_i} + X_{B_j} Z_{B_j} = 6 \quad (\text{eq. B.4})$$

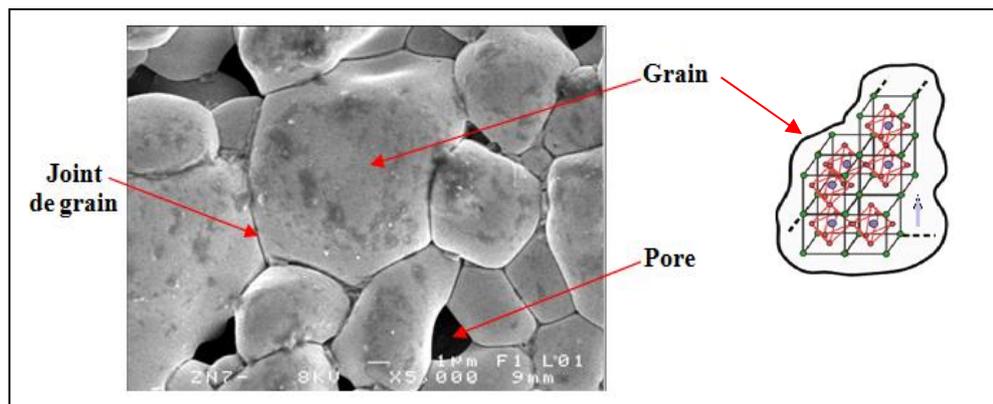
Où :  $X_{A_i}$  et  $X_{B_j}$  : fractions de moles du cation  $A_i$  et  $B_j$  respectivement.

$Z_{A_i}$  et  $Z_{B_j}$  : nombres de valence du cation  $A_i$  et  $B_j$  respectivement.

### I-B.2. Microstructure du PZT

Les céramiques polycristallines PZT forment des microstructures complexes de grains et de joints de grains (*Fig. I - B.3*). Chaque grain est un monocristal plus ou moins parfait.

La structure des joints de grains est plus complexe car les interactions électrostatiques entre 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 PZT.



*Figure I-B.3: Microstructure typique d'une surface céramique PZT polie.*

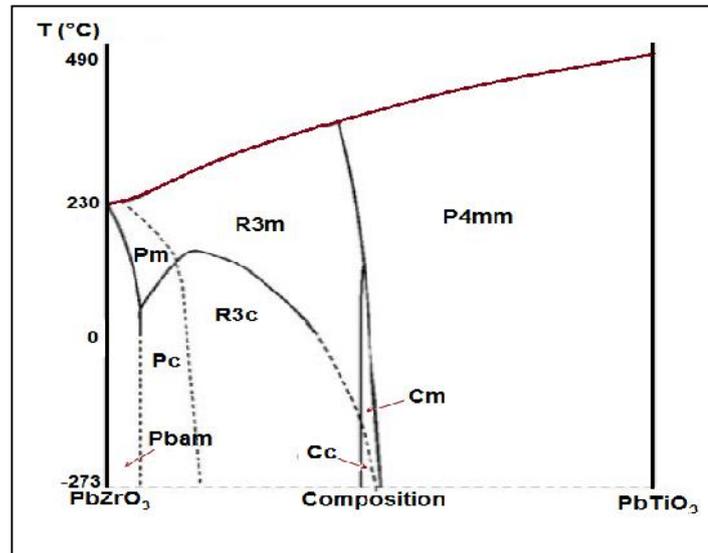
### I-B.3. Solutions solides de $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ : Diagramme de phase de PZT

Les céramiques PZT de formule générale  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  sont des solutions solides formées à partir du mélange binaire soluble en toutes proportions de titanate de Plomb  $PbTiO_3$  (PT) et de zirconate de Plomb  $PbZrO_3$  (PZ).

Le titanate de Plomb (PT) est ferroélectrique (FE) à température ambiante <sup>[86]</sup>. Le PT transite à 490°C (température de Curie). Il devient alors cubique à structure non polaire. En dessous de cette température, sa phase ferroélectrique (PF) à structure moins symétrique est quadratique. Cette quadraticité augmente avec la diminution de la température.

Le zirconate de Plomb PZ est antiferroélectrique (AFE) à température ambiante (symétrie orthorhombique) <sup>[87]</sup>. Sa polarisation est nulle: deux mailles adjacentes ont leurs polarisations parallèles mais de sens opposés. Le PZ présente une transition de phase à 230°C vers une phase cubique paraélectrique.

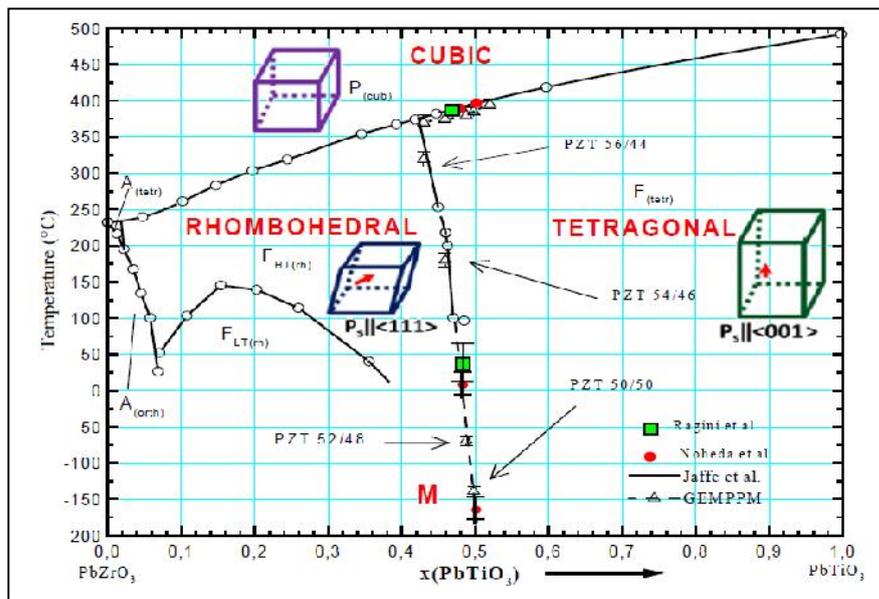
Dans les solutions solides PZT, la transition de phase ferroélectrique- paraélectrique (PF-PP) est de type déplacé<sup>[33]</sup>. Lors de la transition la structure cristallographique de PZT dépend étroitement de la fraction molaire 'x' de  $\text{PbTiO}_3$  et de la température. La figure I-B.4 montre le diagramme de phase du système binaire  $\text{PbZrO}_3$ -  $\text{PbTiO}_3$  proposé par **WOODWARD et al.**<sup>[88]</sup>.



**Figure I-B.4 :** Diagramme de phase du système binaire  $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  d'après Woodward et al.<sup>[88]</sup>.

La phase haute température est de symétrie cubique quelque soit la composition. En dessous de  $T_c$ , le diagramme est marqué par l'existence d'une frontière de phase morphotrope divisant la région ferroélectrique en deux parties : une région riche en titane, de symétrie quadratique ( $P4mm$ ) et une autre, riche en zirconium de symétrie rhomboédrique laquelle est divisée en deux zones, basse et haute température de symétrie  $R3c$  et  $R3m$  respectivement.

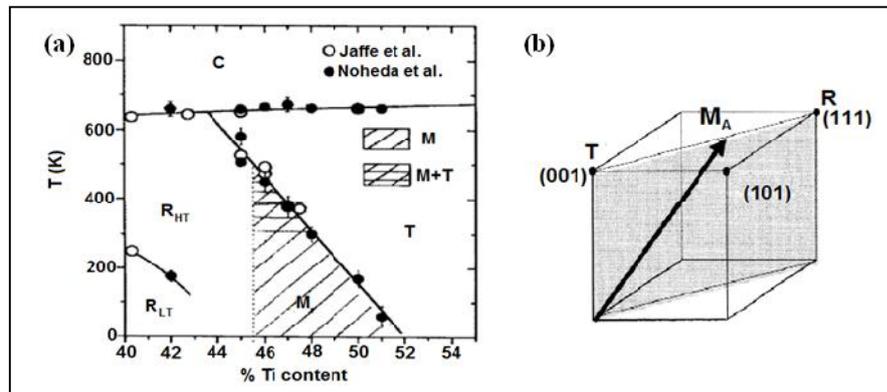
La frontière de phase morphotrope appelée FPM ou MPB « *morphotropic phase boundary* » (en anglais) se localise à proximité de  $x=0,48$ <sup>[89]</sup> où toutes les propriétés (dié-, piézo- et ferro-électriques) sont maximales<sup>[89-93]</sup>. Différents compositions de PZT (Fig.I-B.5) ont été élaborées pour expliquer le comportement des céramiques ferroélectriques de PZT au voisinage de la zone morphotrope :



**Figure I-B. 5 :** Diagramme de phase des solutions solides PZT<sup>[99]</sup> ;  $P_{(cub)}$ : paraélectrique cubique,  $FR_{(HT, LT)}$ : ferroélectrique rhomboédrique ( $HT$ : haute température) ( $LT$ : basse température),  $FT$ : ferroélectrique quadratique,  $A$ : antiferroélectrique,  $M$ : phase monoclinique.

⊕ Les compositions de la MPB présentent des fortes constantes diélectriques et piézoélectriques ainsi qu'une polarisation rémanente ( $P_r$ ) importante due à la coexistence de phase de symétrie quadratique et rhomboédrique. Ce fait permet de développer 14 directions possibles de la polarisation spontanée ( $P_s$ ) (6 directions possibles pour la phase quadratique et 8 pour la phase rhomboédrique) et par la suite 14 directions selon lesquelles le matériau peut être polarisé sous l'effet d'un champ électrique extérieur<sup>[94]</sup>. Ainsi pour un PZT en phase quadratique  $P_{r(max)} = 0.83P_s$  et pour un PZT en phase rhomboédrique  $P_{r(max)} = 0.87P_s$ <sup>[95,96]</sup>. En fait, les coefficients piézo-électriques, la permittivité diélectrique, les coefficients de couplage électromécanique et la polarisation rémanente passent par un maximum<sup>[97,98]</sup> dans la zone MPB mais pas forcément pour le même rapport  $Zr^{4+}/Ti^{4+}$ <sup>[96]</sup>. Ceci explique les propriétés exceptionnelles des céramiques PZT et pourquoi la majorité des applications industrielles se font avec des compositions chimiques autour de cette zone morphotropique.

⊕ D'autres études réalisées par **NOHEDA et al.**<sup>[100]</sup> ont montré que la MPB ne serait pas constituée d'un simple mélange de phase quadratique et rhomboédrique mais qu'il existe également une phase monoclinique stable qui joue le rôle du pont liant la phase de symétrie rhomboédrique à celle de symétrie quadratique pour une valeur de  $x$  comprise entre 0.47 et 0.51 (*Fig.I-B.6*).



**Figure I-B.6 :** (a) Diagramme de phase de PZT proposé par Noheda et al. <sup>[100]</sup> : mise en évidence de l'existence de la phase monoclinique dans la région morphotropique. (b) rotation continue du vecteur de polarisation de la phase monoclinique dans le plan (110) entre les deux phases quadratique et rhomboédrique : celle-ci est à l'origine des propriétés colossales du PZT au voisinage de MPB <sup>[41]</sup>.

L'axe polaire de la phase monoclinique est contenu dans le plan (110) et orienté suivant une direction intermédiaire entre celles des axes polaires de deux phases extrêmes <sup>[101,102]</sup>. Les propriétés électromécaniques géantes observées pour les compositions de la région morphotropique sont ainsi corrélées à la rotation de la polarisation de manière continue dans le plan monoclinique induisant une déformation intrinsèque de la maille cristalline <sup>[90,103]</sup>.

Il est évident que la nature de la phase morphotropique est si complexe que le débat entre les scientifiques n'est pas achevé de nos jours. Selon **JAFFE et al.** <sup>[71]</sup> la composition morphotropique correspond à un mélange de phases adjacentes en quantité égale.

Pour **CAO et al.** <sup>[104]</sup>, cette zone correspond à une composition pour laquelle les énergies libres des phases adjacentes sont égales. **BARBULESCU** <sup>[105,106]</sup> propose un diagramme de phase avec une estimation de la largeur de la MPB basée sur des considérations cristallographiques et thermodynamiques corrélées avec des résultats expérimentaux.

**MISHRA** <sup>[107,108]</sup> pour sa part, propose un diagramme où la MPB correspond à un mélange biphasique quadratique/rhomboédrique avec un taux de zirconium compris entre 49 et 55 %. **KAKEGAWI et al.** <sup>[109]</sup>, rapportent que la largeur de la zone morphotropique dépend fortement du procédé de fabrication des céramiques PZT. D'autres auteurs considèrent qu'il est également possible de modifier la largeur de la MPB par l'introduction d'impuretés dans le réseau cristallin <sup>[110]</sup>.

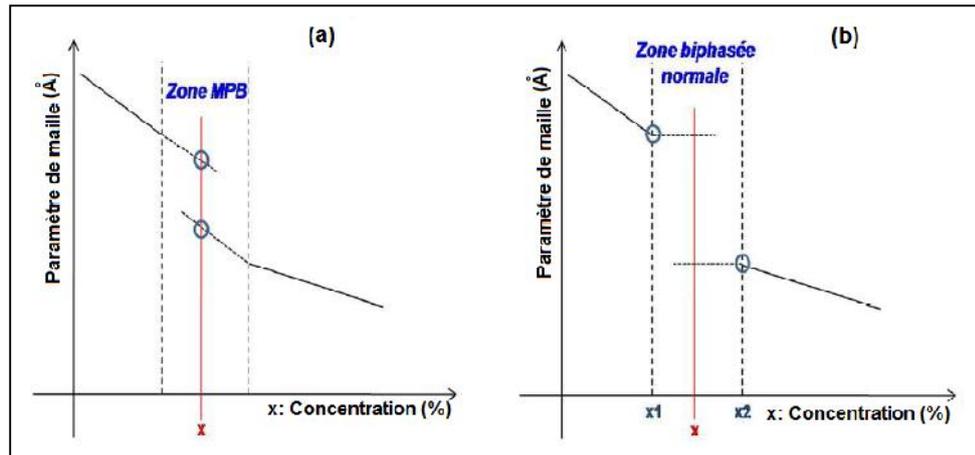
GLAZER et al.<sup>[111]</sup> suggèrent que la phase monoclinique existe localement (à l'échelle de quelques mailles élémentaires) pour toutes les compositions de la solution solide de  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  en considérant les phases quadratique et rhomboédrique comme des distorsions monocliniques mais avec différents degrés de désordre structural : *la notion de région morphotropique n'existe plus dans ce cas* <sup>[41]</sup>. En revanche, l'extension de l'étude structurale sur une grande échelle (~100 nm) en utilisant la diffraction des RX haute résolution ou neutronique limite la présence de la phase monoclinique uniquement aux compositions de MPB <sup>[111]</sup>.

Notons que, les matériaux ferroélectriques de type PZT, couramment utilisés pour des applications morphotropique, sont habituellement des oxydes complexes. Ainsi, il est indispensable de définir et différencier une *zone de transformation (transition) morphotropique (MPB)* d'une *zone biphasee normale*.

*Une transition morphotropique* est définie comme étant une transition structurale engendrée dans une solution solide, pour une composition donnée à une température donnée. Toutefois, cette définition semble contraire à la thermodynamique qui nous apprend que deux domaines monophasés sont nécessairement séparés par un domaine biphasee. Alors, la ligne de transition morphotropique pourrait en fait être un domaine biphasee étroit <sup>[33,112]</sup>.

Pour la solution solide  $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , qui possède une limite de transition morphotropique entre les phases ferroélectriques (tétraogonale et rhomboédrique) dans le diagramme de phase binaire composition-température (*cf. Fig. I-B.5*), les axes polaires [111] et [001] des deux symétries rhomboédrique et tétraogonale respectivement, ne sont pas reliées ; la transition est obtenue au voisinage de la limite morphotropique. Par ailleurs, une zone de *transformation morphotropique (MPB)* est une zone biphasee constituée par un mélange de deux phases de structures cristallines différentes, de compositions variables mais toujours identiques (*Fig. I-B.7 (a)*) <sup>[33]</sup>. En d'autres termes, les deux phases de même compositions existent à température ambiante ; les proportions de chaque phase ainsi que les paramètres de mailles varient avec  $x$  (pourcentage de substitution).

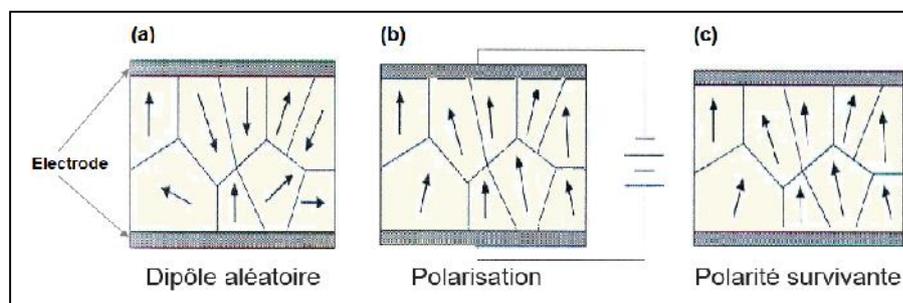
Par contre, dans un domaine *biphasee normal* (*Fig. I-B.7 (b)*), les deux phases sont de compositions différentes  $x_1$  et  $x_2$ , leurs proportions varient avec  $x$  mais ont toujours les mêmes caractéristiques que celle de  $x_1$  et  $x_2$  et finalement, les paramètres de mailles restent constants avec  $x$  (pourcentage de substitution).



**Figure I-B.7 :** Diagramme représentatif comparant le comportement des paramètres de maille en fonction de la concentration (%) : (a) dans une zone de transformation morphotrope (MPB) et (b) dans une zone biphasée normale<sup>[33]</sup>.

#### I-B.4. Polarisation et domaines ferroélectriques des PZT

Généralement dans les PZT, une polarisation macroscopique est faible voire nulle (Fig. I-B.8 (a)), d'où la nécessité d'une polarisation artificielle (Fig. I-B.8(b)) permettant d'introduire l'anisotropie nécessaire à l'existence de la piézoélectricité, c'est-à-dire, la céramique est soumise à un champ électrique externe intense supérieur au champ coercitif ( $E_c$ ) sous certaines conditions spécifiques de température et de durée (Fig. I-B.6(c)).



**Figure I-B. 8 :** Polarisation d'une céramique PZT.

Cette étape de polarisation permet d'établir une polarisation rémanente de la céramique à l'échelle macroscopique. Ainsi un ordre des moments dipolaires existe, c.à.d. les moments dipolaires de toute les cellules sont orientés vers la même direction, le matériau pérovskite est alors qualifié de ferroélectrique. L'application d'un champ électrique au matériau ferroélectrique peut changer l'orientation des moments dipolaires, la relation entre le champ appliqué et la polarisation dans le matériau donne lieu à un cycle d'hystérésis (cf. Fig. I-A.9).

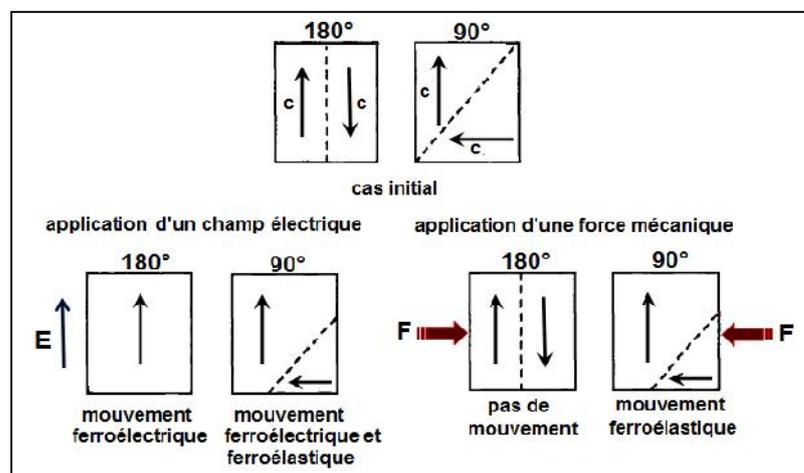
Les régions dans lesquelles la polarisation est uniforme constituent des domaines ferroélectriques. Les domaines ferroélectriques se forment généralement pour minimiser l'énergie élastique associée aux contraintes mécaniques subies par le matériau lors de la transition de phase et forment entre eux des angles qui diffèrent selon la phase en présence :

- 90° et 180° dans la phase quadratique,
- 71°, 109° et 180° dans la phase rhomboédrique.

Notons que, les domaines à 90° minimisent l'énergie élastique alors que les domaines à 180° minimisent l'énergie électrique <sup>[33]</sup>.

D'après **BERLINCOURT** <sup>[113]</sup>, dans les matériaux de structure pérovskite, le basculement des domaines à 180° est total car il ne nécessite pas de déformations structurales, contrairement aux réorientations des domaines à 71°, 90° et 109° dits ferroélastiques qui ne sont que partiels et entraînent des distorsions de la maille.

**M. DEMARTIN** <sup>[114]</sup> précise que les domaines ferroélectriques correspondent au cas où l'orientation des domaines est d'origine électrique (le sens de polarisation joue un rôle), alors que les domaines ferroélastiques correspondent au cas où le sens du dipôle électrique n'intervient pas et quand seule l'orientation de la maille cristallographique joue un rôle lors de l'application d'une force mécanique (*Fig.I-B.9*).



**Figure I-B.9** : Mouvement des parois de domaines ferroélectriques et ferroélastiques dans une maille quadratique. Les domaines à 180° sont uniquement ferroélectriques et les domaines à 90° sont ferroélectriques et ferroélastiques <sup>[33,114]</sup>.

Comme nous l'avons mentionné précédemment (*cf. P.I-A.2.1*) que, les domaines ferroélectriques sont séparés par des régions électriquement perturbées appelés murs ou parois de domaines. Plusieurs modèles existent pour expliquer les parois de domaines notamment ceux basés sur l'évolution des moments dipolaires aux parois de domaines <sup>[115,116]</sup>.

YAKUNIN et al.<sup>[115]</sup> (Fig. I-B.10 (a)) supposent que l'intensité du moment dipolaire est nulle au plan médian entre deux domaines ferroélectriques adjacents, alors que CAO et CROSS<sup>[116]</sup> (Fig. I-B. (b)) supposent une rotation du moment dipolaire avec diminution de son intensité sans pour autant qu'il s'annule dans cette région. Le premier modèle est confirmé par BOURIM<sup>[117]</sup> en montrant par diffraction des rayons X (DRX), qu'aux environs de  $2\theta = 45^\circ$ , il y a une distance entre (002) et (200) qui représente la largeur du mur de domaine.

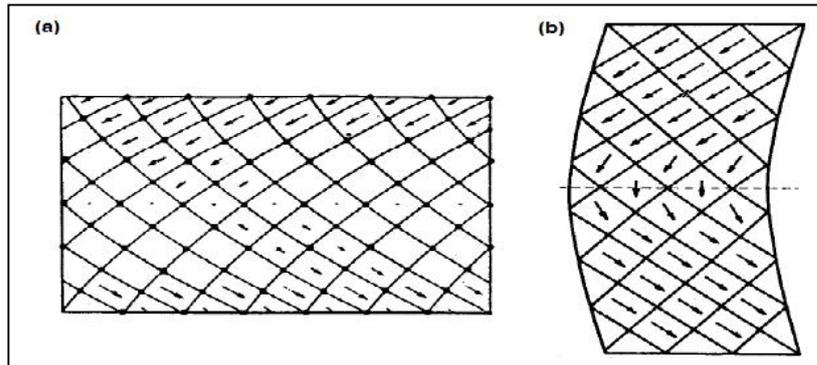


Figure I-B.10 : Exemples de modélisation des murs de domaines à  $90^\circ$ .  
a) YAKUNIN et al.<sup>[115]</sup>      b) CAO et CROSS<sup>[116]</sup>

Il faut noter que les murs de domaines à  $90^\circ$ ,  $71^\circ$  et  $109^\circ$  ferroélastiques affectent à la fois les propriétés diélectriques et piézoélectriques du PZT alors que les murs de domaine à  $180^\circ$  (non ferroélastiques) affectent seulement la réponse diélectrique du matériau.

La figure I-B.11-(a),-(b),-(c) et -(d) illustre des images TEM (microscope électronique à transmission) de  $\text{PbZr}_x\text{T}_{1-x}\text{O}_3$ , pour  $x = 0,4$  ;  $0,5$  ;  $0,6$  et  $0,95$  pour une phase tétragonale, phase MPB, phase rhomboédrique et phase intermédiaire AFE-FE respectivement, illustrant la structure de domaine observée dans certains grains à température ambiante.

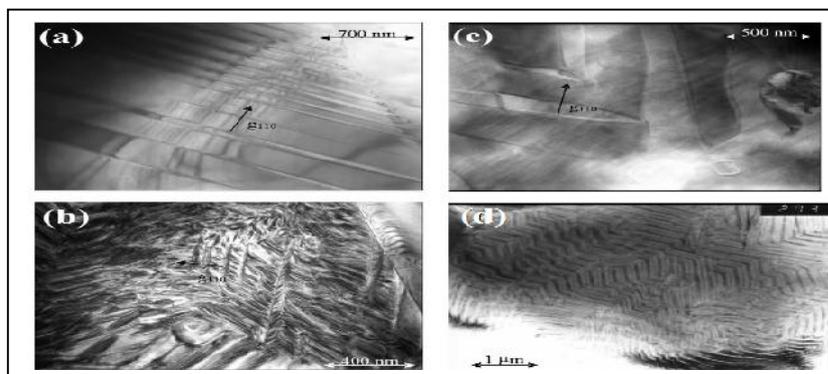


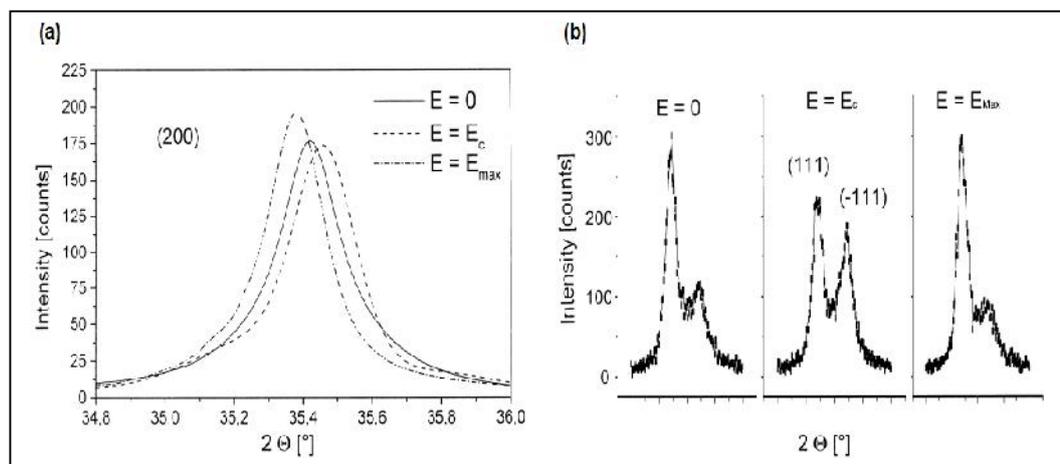
Figure I-B.11 : Images de la structure de domaine typique rencontrée dans la série PZT.  
(a)  $x = 0,4$ ; domaines tétragonaux parallèles à  $\{001\}_p$ . (b)  $x = 0,5$ ; domaines observés proches de MPB parallèles à  $\{001\}_p$ . (c)  $x = 0,6$ ; domaines rhomboédriques parallèles à  $\{001\}_p$ .  
(d)  $x = 0,95$ ; domaines observés près de la limite AFE-FE parallèles à  $\{110\}_p$ <sup>[88]</sup>.

### I-B.5. Contributions intrinsèque et extrinsèque à la réponse électrique dans les PZT

Les propriétés des matériaux ferroélectriques PZT changent sous l'influence de la température, de la contrainte et du champ électrique. Les variations se traduisent par des effets thermiques, mécaniques ou électriques [118, 119].

De manière générale, il existe deux types de contribution aux réponses diélectriques et piézoélectriques dans les PZT. Le premier type est dit *intrinsèque* et il est dû à la distorsion de la maille cristalline (rapport ion/cation ; décalage qui préserve la structure cristalline ferroélectrique) sous l'effet d'un champ électrique. L'autre type est appelé *extrinsèque*, il est lié au mouvement des murs de domaines (résultat de l'existence des parois du domaine et des défauts de dipôles) auxquels on attribue plus de la moitié des réponses diélectriques et électromécaniques [120-123]. Les mécanismes extrinsèques sont des processus activés thermiquement qui peuvent être bloqués à très basses températures.

Une des méthodes basant sur la technique de diffraction des RX à haute résolution s'avère efficace pour différencier entre les deux contributions dans les céramiques PZT durant le processus de polarisation [124]. La réponse intrinsèque est évaluée à partir du décalage des pics de diffraction alors que la réponse extrinsèque est déterminée à partir du changement des intensités des pics sous l'effet du champ appliqué (Fig. I-B.12) [125,126].



**Figure I-B.12 :** Evolution des pics de diffraction XRD pour PZT de composition  $x = 0,56$  de structure rhomboédrique sous l'effet du champ électrique: (a) Décalage de pic (200) traduit la déformation de la maille pérovskite. (b) Changement des intensités des pics (111)/(-111) corrélé au mouvement des murs des domaines ferroélastiques (rotation de polarisation différente de  $180^\circ$  lors du croisement du mur de domaine).  $E_c = 0,8 \text{ kV/mm}$  et  $E_{max} = 4 \text{ kV/mm}$ . [125,126].

### I-B.6. Dopage des PZT

Les propriétés (di-, piézo-, ferro-électriques, ..etc) remarquables des céramiques PZT dans la zone morphotropique, peuvent être considérablement modifiées par la substitution d'un ou de 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 et parfois des anions en remplacement de l'oxygène [27], on parle alors de dopage du matériau. Il est à noter que les dopants font appel à différentes affinités liées surtout à la différence de taille entre deux ions (rayon ionique) ou à leur différence d'électronégativité. La figure I-B.13 présente les éléments chimiques pouvant occuper des sites A et B de la structure pérovskite  $ABO_3$  [127].

IA																	0				
1	H																	He			
2	Li	Be																	Ne		
3	Na	Mg	III A	MA	VA	VA	MA	VIA	VIII				IB	IIB	III B	MB	VB	VB	MB	MB	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pf	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
7	Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sr	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

Figure I-B.13 : Éléments chimiques pouvant occuper des sites (A et B) de la structure pérovskite  $ABO_3$  [127].

La présence d'éléments dopants entraîne l'apparition de distorsions dans la maille. Rappelant qu'il existe deux paramètres principaux qui rendent compte de la stabilité de la structure pérovskite après dopage : le facteur de Goldschmidt et l'ionicité des liaisons.

Les dopants sont généralement classés en trois catégories selon leur valence et celle de l'ion substitué [89,128] : dopants isovalents, dopants donneurs et dopants accepteurs.

© **Dopants isovalents (les dopants de valence égale à celle de l'ion substitué)**

Ce sont les ions ayant la même valence et des rayons ioniques généralement voisins. C'est le cas par exemple de  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  en site A et de  $Ce^{4+}$  en site B de la pérovskite. Ces dopants **augmentent le caractère ionique de la maille, stabilisent la structure, augmentent la permittivité ( ) et abaissent la température de curie  $T_c$**  [128].

© *Dopants accepteurs (les dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué)*

Les additifs accepteurs sont communément appelés «*dopants durs*» (*Hard dopants*)<sup>[132]</sup>. On peut citer  $K^+$  et  $Na^+$  en site A et  $Fe^{2+/3+}$ ,  $Co^{2+/3+}$ ,  $Mn^{2+/3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  et  $Sc^{3+}$  en site B de la structure pérovskite. L'électroneutralité du PZT est assurée par l'apparition de lacunes d'oxygène (*Fig. I-B.14 (a)*), entraînant une contraction de la maille pérovskite. Ces lacunes d'oxygène diffusent jusqu'aux murs de domaines où elles sont piégées ce qui réduit leur mouvement et rend la polarisation ou la dépolarisation de ces matériaux difficile. C'est pourquoi on les appellent aussi des *PZT durs (Hard PZT (HP))*. Ces dopants entraînent un vieillissement des propriétés du PZT et donc la présence d'un champ interne. Le dopage provoque également une **augmentation** du *facteur de qualité mécanique*, du *champ coercitif*, de *la conductivité*, une **diminution de la permittivité**, des *pertes diélectriques* et des *coefficients de couplage*.

Il est à noter que le mouvement des murs de domaines est réduit sous l'application du champ, mais leurs caractéristiques restent stables sous un champ élevé ce qui permet de les utiliser dans des applications de puissance.

© *Dopants donneurs (les dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué)*

Les additifs donneurs ou «*dopants doux*» (*soft dopants*)<sup>[132]</sup>, sont des ions dont la valence est supérieure à celle de l'ion substitué. Parmi les dopants doux, on peut citer  $Ho^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  et d'autres terres rares en site A, ainsi que  $Nb^{5+}$ ,  $Sb^{5+}$ , et  $W^{6+}$  en site B.

L'excès de charges positives apporté par les dopants donneurs est compensé par des lacunes cationiques comme les lacunes de  $Pb^{2+}$  en site A (*Fig. I-B.14 (b)*) ou un changement de valence de  $Ti^{4+}$  en  $Ti^{3+}$ <sup>[61]</sup>. Les matériaux ainsi obtenus sont dits *PZT doux (soft PZT (SP))*. Ils sont facilement polarisables car les lacunes de Pb n'interdisent pas le déplacement des parois de domaines contrairement aux lacunes d'oxygène. Les PZT dopés avec des donneurs ne sont pas ou peu affectés par le vieillissement. Ces dopants entraînent généralement une **augmentation** de *la permittivité*, des *pertes diélectriques* et des *coefficients de couplage*. On observe également une **diminution** du *facteur de qualité mécanique*, du *champ coercitif*, de *la conductivité* et du *point de Curie*.

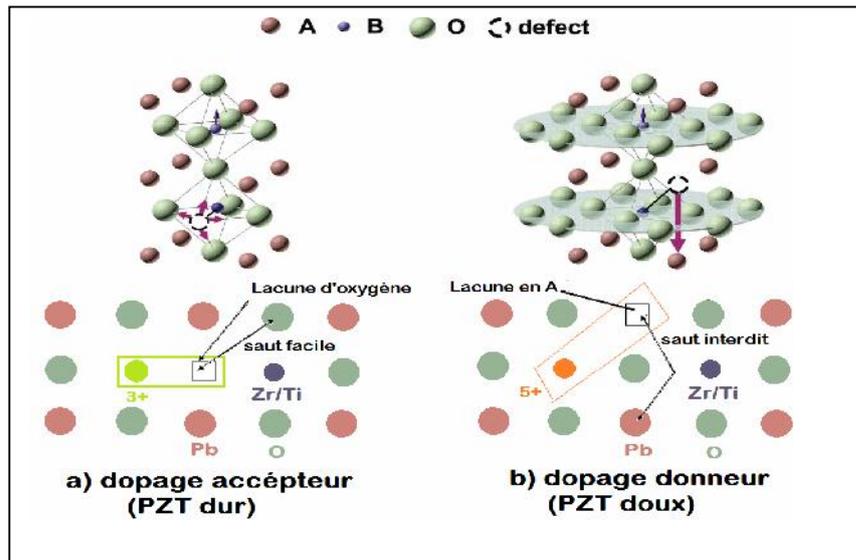


Figure I-B. 14 : Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par :  
(a) des ions accepteurs (à gauche) (b) des ions donneurs (à droite) [61,129,130]

Il est important de noter, qu'on peut aussi avoir des substitutions multiples par plusieurs ions à valences multiples instables, qui peuvent changer de valence (nombre d'oxydation variable) pour s'adapter à la valence du site vacant à occuper [131] ou plusieurs ions à valence stable. L'influence globale sur les propriétés dépend de la concentration et de la valence de chaque ion. Le Tableau I-B.3 [36,61,133] donne un ordre de grandeur des paramètres essentiels pour une composition PZT non dopée (P), PZT dure (HP) dopée par accepteur et PZT douce (SP) dopée par donneur, au voisinage de la zone morphotropique.

Tableau I-B. 3 : Propriétés diélectriques et piézoélectriques de trois types de PZT (P, HP, SP) [133]

Céramique PZT	T <sub>c</sub> (°C)	ε*	tg δ	Coefficient piézoélectrique		Coefficient de couplage	
				d <sub>31</sub> (pC/N)	d <sub>33</sub> (pC/N)	k <sub>31</sub>	k <sub>33</sub>
PbZr <sub>0,52</sub> Ti <sub>0,48</sub> O <sub>3</sub>	386	730	0.004	-93	220	0.31	0.67
PZT-4 (dur)	328	1300	0.004	- 123	289	0.33	0.70
PZT-5 (doux)	365	1700	0.02	-171	374	0.34	0.60

PZT-4 : (Pb<sub>0,94</sub>Sr<sub>0,06</sub>)(Zr<sub>0,53</sub>Ti<sub>0,47</sub>)O<sub>3</sub>

PZT-5 : Pb<sub>0,988</sub>(Zr<sub>0,52</sub>Ti<sub>0,48</sub>)<sub>0,976</sub>Nb<sub>0,024</sub>O<sub>3</sub>

(\*) paramètre déterminé pour une fréquence de 1KHz

### I-B.7. Propriétés des PZT

Comme on vient de voir précédemment, les propriétés du PZT dépendent fortement de la composition (propriétés maximales pour la zone morphotropique), des modifications chimiques (dopage), de la température et du champ électrique (réorientation des domaines) <sup>[134]</sup>.

Dans la présente partie nous allons limiter notre bibliographie à la présentation d'un bref état de l'art concernant les travaux antérieurs sur les mécanismes contrôlant les propriétés des solutions solides PZT et qui sont le sujet de plusieurs changements au cours du temps. Ces changements sont liés principalement à la microstructure de la céramique polycristalline et au réseau cristallin (défaut de structure pérovskite) au sein du matériau, contribuant à l'altération de leurs propriétés fonctionnelles. Ainsi, la compréhension de ces mécanismes s'avère très importante pour la maîtrise et l'optimisation des propriétés fonctionnelles du PZT.

Nous allons résumer les études antérieures traitant les propriétés des PZT sur les points suivants avec seulement quelques exemples:

#### ➤ Influence de la composition

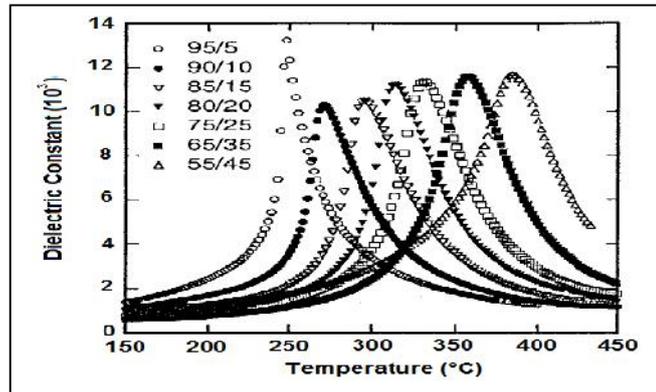
Les études de l'influence de la composition chimique des céramiques piézoélectriques PZT sur leurs propriétés, ont montrées qu'elles sont fortement dépendantes du rapport Zr/Ti.

T. YAMAMOTO <sup>[135]</sup> a systématiquement caractérisé des céramiques PZT pour des compositions comprises entre PZT (30/70) et PZT (70/30) comme c'est présenté dans le Tableau I-B.4. Dans le cas d'une céramique PZT (70/30), la polarisation rémanente est plus forte dans la phase rhomboédrique, contrairement au champ coercitif dont la valeur est d'autant plus faible que la phase est riche en zirconium. La constante diélectrique ainsi que la constante piézoélectrique quant à elles présentent un maximum à proximité de la frontière morphotropique.

**Tableau I-B.4:** Propriétés ferroélectriques et diélectriques pour diverses compositions de PZT <sup>[135]</sup>.

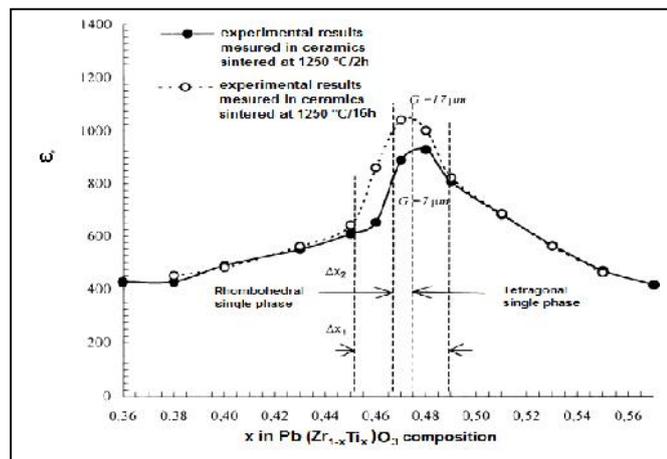
Composition Zr/Ti	$P_r$ (50 Hz) $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	$E_c$ (50 Hz) kV/cm	$\epsilon_r$ (10 kHz)	$\tan \delta$ (10 kHz)
30/70	14,3	52	357	0,013
40/60	18,2	42	450	0,022
50/50	22,8	38	732	0,014
52,5/47,5	28,7	20	1804	0,014
54/46	41,1	6,9	706	0,024
59/41	39,2	8,3	541	0,030
70/30	31,8	8,8	457	0,029

Une autre étude du comportement diélectrique effectuée par **DAI et al.** [136] sur PZT non dopée avec un rapport Zr/Ti compris entre 95/5 et 55/45, montre un décalage du maximum de la constante diélectrique vers les hautes températures au fur et à mesure que la teneur en titane augmente. Les températures de transitions de phases paraferroélectriques ( $T_c$ ) déterminées à partir du maximum des pics de la constante diélectrique sont en accord avec celles de la transition para-ferroélectrique (PE-FE) du diagramme de phase de la PZT (Fig. I-B.15).



**Figure I-B.15:** Variation de la constante diélectrique en fonction de la température pour différentes compositions PZT de rapport Zr/Ti: 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25, 65/35, et 55/45 [136].

**SOARES et al.** [137], ont montré pour leur part que la permittivité diélectrique relative atteint un maximum autour de la MPB (Fig.I-B.16). Ce maximum d'activité diélectrique peut être expliqué par la présence de plusieurs directions de polarisation spontanée dans la zone MPB [95].



**Figure I-B.16:** Permittivité diélectrique (mesurée à 100 kHz et à l'ambiante) de céramiques PZT frittées à 1250 °C pour 2h et 16 h respectivement en fonction de la composition.  $x_1$  et  $x_2$  sont les largeurs des MPB de céramiques PZT [137].

BOUARFAIA et al. [138] de leur part ont systématiquement caractérisés des solutions solides dans des systèmes ternaires  $x\text{PbZrO}_3 - y\text{PbTiO}_3 - z\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$  (PZT-PFNSb) et ont montrés également que la MPB n'est pas une limite étroite et verticalement droite mais une région dont la largeur dépend de la température de frittage. Les propriétés piézoélectriques et électromécaniques du système sont très prononcées en se reprochant de cette région (Fig.I-B.17).

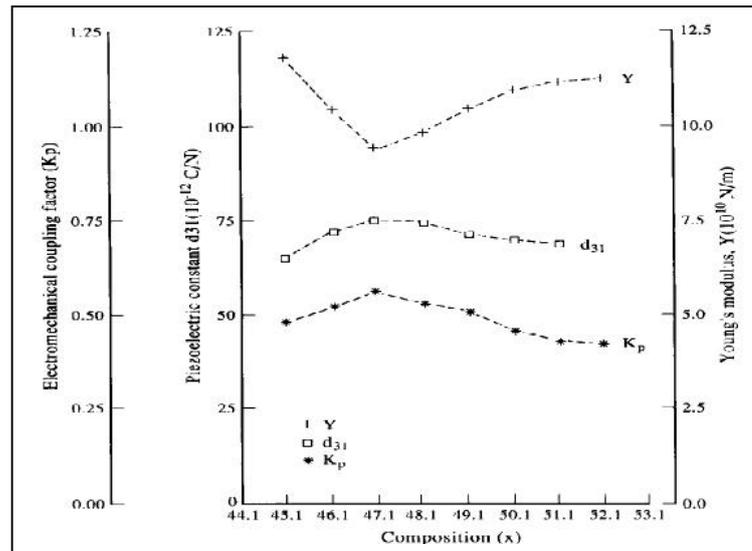


Figure I-B.17 : Variation de  $k_p$ ,  $d_{31}$  et  $Y$  avec la composition ( $x$ ) pour les solutions solides PZT-PFNSb [138].

### ➤ Influence de la microstructure (la taille des grains)

Les diverses propriétés des PZT dépendent de leur microstructure. Généralement, elles sont gouvernées par leurs tailles de grains. Ces tailles de grains ont une influence sur les mécanismes qui peuvent intervenir dans les PZT à savoir l'orientation des domaines ferroélectriques affectant ainsi, l'ensemble des propriétés du PZT. La taille des grains peut être contrôlée par la température de frittage.

Plusieurs études [139-148] ont été menées pour expliquer l'impact relation de la taille des grains et les diverses propriétés du PZT. En général, ces études étaient limitées dans une gamme de 1,0 à 10  $\mu\text{m}$ . Les variations de propriétés avec la taille des grains ont montrés peu de cohérence (c.f. Annexe Tab.I-B). Les raisons des incohérences sont supposées être liées au traitement et au contrôle des résistivités aux limites des grains qui conduisent à une accumulation de charge d'espace, qui masque des propriétés dépendant des mécanismes intrinsèques et extrinsèques [149].

TAKAHASHI et al. [150] ont étudiés l'effet de la température de frittage pour trois poudres de PZT de granularités différentes (respectivement  $0.28 \mu\text{m}$ ,  $0.70 \mu\text{m}$  et  $2.82 \mu\text{m}$ ) sur les propriétés diélectriques et piézo-électriques. Ils ont observé que plus la taille de la poudre utilisée est fine plus la constante diélectrique, le facteur de couplage électromécanique et la constante piézo-électrique sont importants (Fig. I-B.18).

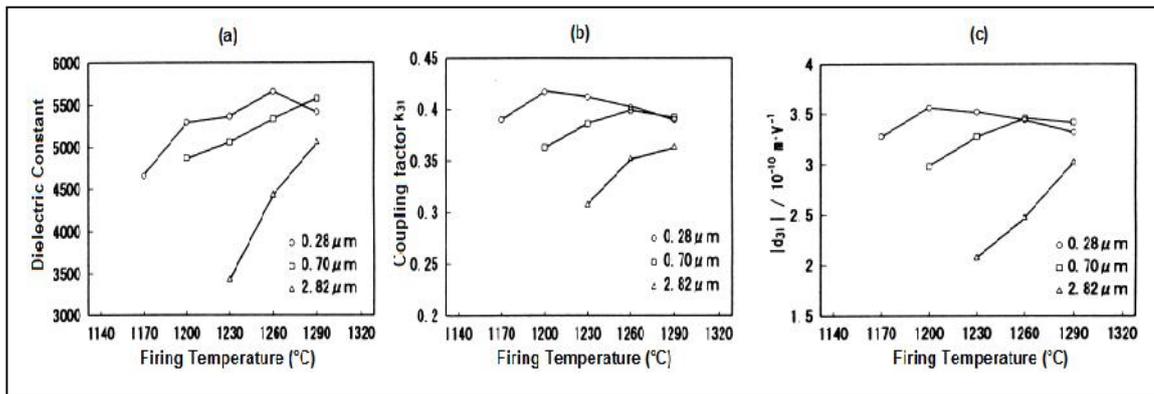


Figure I-B.18: Corrélation entre : a) constante diélectrique, b) facteur de couplage électromécanique, c) constante piézo-électrique, et la température de frittage, pour trois poudres de PZT [150].

D'autre part, B.M. JIN et al [151] ont étudiés les propriétés électriques de la céramique  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  (PZT-A) en fonction de la taille des grains, mais ils ont constatés que le maximum de la constante diélectrique a diminué et la température de transition a augmenté à mesure que la taille des grains diminuait (Fig. I-B.19).

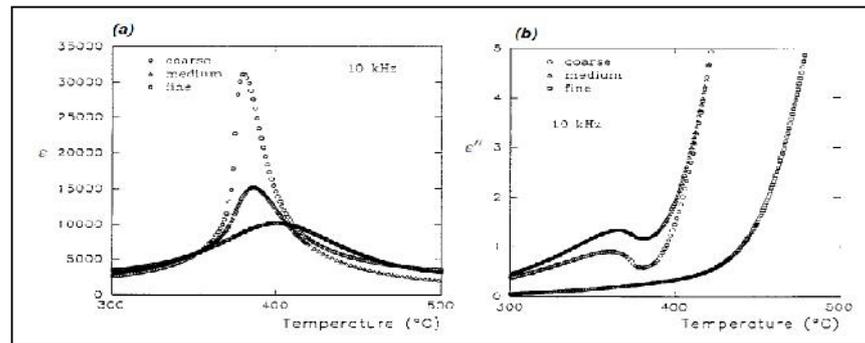
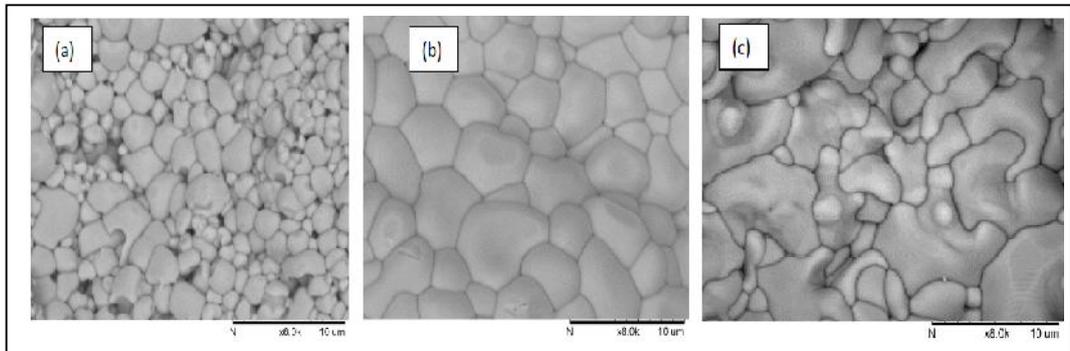


Figure I-B. 19 : Evolution de la constante diélectrique et pertes diélectriques en fonction de la température de la température pour trois tailles de grain [151].

L'échantillon à gros grain subit une transition de 2<sup>ème</sup> ordre à 380 °C satisfaisant ainsi la loi de Curie-Weiss. Dans cet échantillon, la perte diélectrique minimale coïncide avec la valeur maximale de la constante diélectrique. À mesure que la taille de grain diminue (grain moyen), la constante diélectrique diminue et la température de transition se déplace vers des

températures plus élevées. Cet échantillon présente un caractère légèrement diffusif et le minimum de perte diélectrique ne coïncide pas avec le maximum de la constante diélectrique. Cette propriété typique de transition de phase diffuse est plus nette dans les grains fins ( $\sim 0.1\mu\text{m}$ ) en raison de leur conductivité élevée au-dessus de la température de transition. Les grains de tailles fines présentaient les caractéristiques typiques de la transition de phase diffuse.

Récemment, des études <sup>[152]</sup> de l'influence du temps de frittage sur la microstructure des poudres de PZT non dopées frittés à  $1200^\circ\text{C}$  (Fig. I-B.20) ont montrés que, l'augmentation du temps de frittage améliore la densité de la céramique (99% de la densité théorique avec une gamme de grains allant de 1 à  $3\mu\text{m}$ ). Mais, quand le temps de frittage est prolongé jusqu'à 3 heures la densité chute à 93% de la densité théorique. Ce ci est dû à la perte de  $\text{PbO}$ .



**Figures I-B.20:** Micrographie MEB d'échantillons de PZT frittés à  $1200^\circ\text{C}$  : pendant (a) 1h (97,08%), (b) 2h (99,06%), (c) 3h (93,93%) <sup>[152]</sup>.

### ➤ Influence du dopage

L'influence du dopage sur les propriétés diélectriques est très abondante dans la littérature, nous allons limiter notre bibliographie à quelques exemples de dopage des PZT.

SHANNIGRAHI et al. <sup>[153]</sup>, ont signalés les effets de l'addition d'une quantité fixe (8% en moles) de certains additifs de terres rares sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la composition de PRZT  $(\text{Pb}_{0.92}\text{R}_{0.08})(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})_{0.98}\text{O}_3$  (R=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er et Yb) proche de MPB. Les études des propriétés électriques des composés PRZT conduisent à un état ferroélectrique stable sur une large plage et la transition de phase dans ces matériaux est de type diffus et du second ordre avec un degré élevé de désordre (1.4 – 1.9). De plus, les résultats obtenus à partir des mesures piézoélectriques montrent que les composés PRZT sont doux. Les différences observées dans les paramètres électriques sont causées par la distorsion de la structure pérovskite qui peut être dû aux différentes tailles des additifs (Tab.I-B.5).

Tableau I-B.5 : Comparaison de  $\epsilon_{RT}$ ,  $\tan \delta_{RT}$ ,  $T_c$  et  $d_{33}$  de compositions PRZT [153].

R	$\epsilon_{RT}$	$\tan \delta_{RT}$	$\epsilon_{max}$	$\tan \delta_{max}$	$T_c$ (°C)	$\gamma$	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$E_c$ (kV/CM)	$d_{33}$ (pC/N)
La	3413	0.072	18924	0.016	156	1.56	21.90	6.65	569
Nd	2148	0.005	6577	0.007	182	1.68	8.84	6.61	269
Sm	737	0.071	5594	0.051	284	1.70	7.58	5.51	151
Eu	404	0.080	7588	0.070	349	1.92	5.41	5.28	53
Gd	187	0.098	12864	0.064	337	1.91	8.31	3.11	—
Dy	528	0.085	12673	0.014	368	1.48	6.75	3.97	84
Er	422	0.046	11123	0.031	354	1.40	10.78	7.22	75
Yb	194	0.029	—	0.086	—	—	—	—	—

Dans la céramique PZT, il est connu que la nature, le type et les concentrations des dopants peuvent altérer la stabilité de la phase PZT et ses propriétés. **RAMAM et al.** [154] ont mis en évidence l'influence combinée du dopant donneur (La), accepteur (Mn) et isovalent (Sr) sur les propriétés du PZT. Ils ont signalés que la teneur en dopant ne doit pas dépasser le 1%. Les lacunes en oxygène et en plomb sont compensées par  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$  à l'extrémité riche en PT, ce qui améliore le transfert de masse et d'énergie entre les réactifs, améliorant ainsi le frittage et induisant une augmentation de la taille et de la densité des grains. L'incorporation de  $\text{La}^{3+}$  et de  $\text{Sr}^{2+}$  dans le sous-réseau du site A de la structure pérovskite stabilise la phase tétragonale contre la coexistence de phases MPB. En conséquence, l'emplacement de la plage de composition de la MPB est déplacé vers une extrémité riche en PT, renforçant la tétragonalité dans le réseau. Cette combinaison des dopants améliore les propriétés di- et piézoélectriques du matériau  $\text{Pb}_{0.9896-y}\text{La}_{0.0104}\text{Sr}_y(\text{Zr}_{0.529}\text{Ti}_{0.471})_{0.9949}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_3$ .

### I-B.8. Points sur les travaux antérieurs

Divers travaux de recherches sur différents systèmes de PZT [155-170] ont été réalisés au laboratoire. Ces travaux ont été basés sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux systèmes de PZT. Ceci a pu être réalisé en modifiant le rapport Zr/Ti qui, détermine la proportion des phases tétragonale et rhomboédrique près de MPB, et en dopant le matériau par différents substituants cationiques avec des proportions bien contrôlées, dans le but d'améliorer les propriétés physiques du PZT. Des résultats intéressants ont été mis en évidence, mais toutefois, des anomalies diélectriques et piézoélectriques sont observées et reste à expliquer. L'activité de recherche dans ce domaine reste toujours aussi importante en privilégiant plusieurs axes.

Le présent travail est la suite d'une étude réalisée précédemment sur le système quaternaire PZT-PMN-PNS (dopage en site B par : Mg, Nb, Ni et Sb). Les résultats estimables obtenus sur ce système [171] (*c.f. annexe I-B*), ont également et principalement motivé ce dernier

en réalisant un nouveau dopage en site A par certains aditifs (Gd ; Eu ; Ca ; Sr) dans le but de stabiliser ou améliorer les performances de ce système.

### I-B.9. Applications des PZT

Si aujourd’hui les céramiques ferroélectriques de PZT trouvent une large application c’est grâce à leurs remarquables propriétés diélectriques et à leur couplage électromécanique ainsi qu’à leur bon rapport : propriétés multifonctionnelles / prix de revient. Elles représentent actuellement la plus grande source de piézocéramiques de structure pérovskite grâce notamment au fait qu’elles offrent une large variété de compositions chimiques qui conduisent à une gamme importante de propriétés couvrant donc une large gamme d’application à haute et à basse température.

Les piézocéramiques PZT sont souvent cachés mais essentiels dans de nombreuses applications industrielles comme ; capteurs, actionneurs, transducteurs, résonateurs, condensateurs électriques, moteurs piézoélectriques, etc. (Fig.I-B.21). Ils couvrent un très grand nombre de domaines d’activités : des microsystèmes à la microélectronique en passant par la médecine et l’industrie nucléaire ou aéronautique [172-183].

★ Applications de la Piézoélectricité dans les PZT :

**Effet direct** : Microphones, Accéléromètres, Hydrophones, Récupération d’énergie, Capteurs, ...

**Effet inverse** : Actionneurs ; Haut parleur, Sonar, Moteurs,.....

**Deux effets** : Horloge, Filtrage en électronique, Capteurs fonctionnalisés, Ultrasons, Médecine et industrie,...

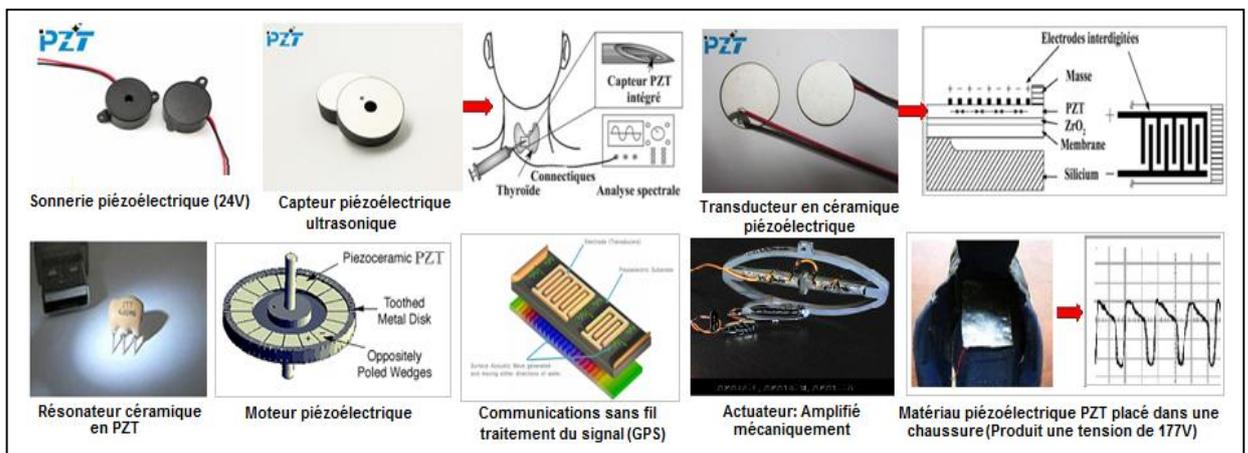


Figure I-B.21 : Dispositifs en céramique PZT intégrés dans quelques applications industrielles.

Selon les spécifications militaires (US Navy DOD-STD-1376 A) <sup>[184]</sup>, les matériaux piézoélectriques PZT se rangent en fonction du type de la céramique et du domaine d'application.

**Navy I : PZT modifié dur.** Application de moyenne et haute puissance acoustique. Bonne résistance à la dépolarisation sous fortes sollicitations électriques et mécaniques.

$Permittivité = 1275 \pm 12.5\%$ ,  $\tan < 0.006$ ,  $Q_m > 500$ ,  $d_{33} = 290 \pm 15\%$ .

**Navy II : PZT modifié doux.** Grande sensibilité. Applications en capteurs passifs (hydrophone).

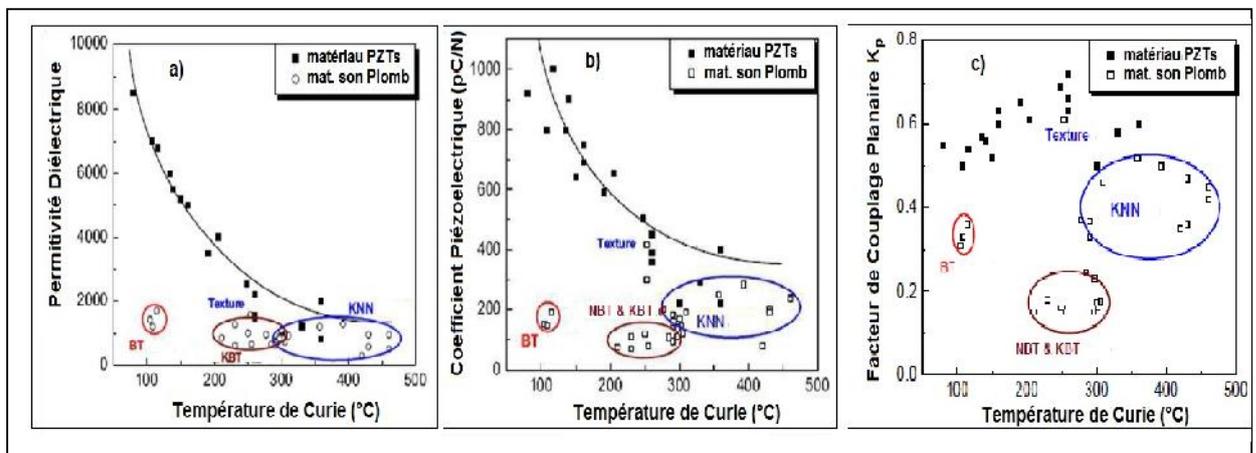
$Permittivité = 1725 \pm 12.5\%$ ,  $\tan < 0.020$ ,  $Q_m > 75$ ,  $d_{33} = 390 \pm 15\%$ .

**Navy III : PZT modifié très dur.** Très faibles pertes d'où l'utilisation sous haut niveaux d'excitation.  $Permittivité = 1025 \pm 12.5\%$ ,  $\tan < 0.004$ ,  $Q_m > 800$ ,  $d_{33} = 215 \pm 15\%$ .

**Navy IV : semblable au type II.** Forte sensibilité.

$Permittivité = 3250 \pm 12.5\%$ ,  $\tan < 0.025$ ,  $Q_m > 65$ ,  $d_{33} = 575 \pm 15\%$ .

Ces céramiques à base de plomb ne sont toujours utilisées que parce qu'il n'existe à l'heure actuelle de matériaux sans plomb qui présentent des propriétés supérieures à celles des PZT (Fig.I-B.22) <sup>[184-186]</sup>.



**Figure I-B.22 :** Comparaison des propriétés électriques entre le matériau PZT et les piézoélectriques sans plomb : a) Propriétés diélectriques; (b) propriétés piézoélectrique ; (c) Propriétés électromécaniques, en fonction de la température de Curie <sup>[185,186]</sup>.

## I.4. Conclusion

Ce premier chapitre a cherché à définir le sujet, le contexte dans lequel il est inscrit ainsi que les travaux déjà réalisés dans ce domaine. L'étude faite dans ce chapitre introductif permet également d'introduire les notions indispensables et utiles pour notre étude.

Découvert au cours des années 50, le PZT est la référence des matériaux piézoélectriques. Ses bonnes propriétés électriques (di-, piézo- pyro- et ferroélectrique ou encore ferromagnétique), pour des composés, près de MPB et modifiés en site A ou/et en site B de sa structure pérovskite, en ont fait un matériau très utilisé en microélectronique.

Jusqu'à ce jour, le nombre de publications sur ces matériaux sous forme de céramique est très important soulignant l'importance de cette famille de matériaux.

La suite de ce manuscrit sera dédiée à la synthèse et à la caractérisation structurale diélectrique et mécanique du système quaternaire nommé PZTMNNS près de la MPB et modifié par certains éléments en site A. Nous pouvons constater suite à cette étude tout l'intérêt de concevoir de nouveaux matériaux appartenant à cette famille.

## Références bibliographiques

1. **GERALD LECLERC. (2006)**, *Elaboration et caractérisations de films minces de PLZT orientés : influence de la composition sur les propriétés ferroélectriques*, Thèse de Doctorat en Chimie des Matériaux, Univ. de CAEN (France).
2. **A. ZYANE. (2016)**, *Utilisation de voie écologique et économique pour l'élaboration de nouveaux matériaux composites diélectriques verts*, Thèse de Doctorat, Univ. Cadi Ayyad Marrakech (Maroc) et Univ. Québec à Trois-Rivières (Canada).
3. **L. HOUF. (2011)**, *Développement de nanocomposites à propriétés piézoélectriques et optiques non-linéaires*, Thèse de Doctorat, Univ. GRENOBLE (France). <https://tel.archivesouvertes.fr/tel-00686925/document> (acc. 2015)
4. **H. STOYANOV. (2011)**, *Soft nanocomposites with enhanced electromechanical response dielectric elastomer actuators*, Thèse de Doctorat en Science Natural, Univ. Pots (Allemagne). <https://publishup.uni-potsdam.de/opus4-ubp/frontdoor/indexindexlyeaIIIIdocId/4864> (acc. Oct. 2015).
5. **CLAUDE MEN GUY. (1997)**, *Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides*, Technique de l'ingénieur D2310 V1.
6. **J. M. HAUSSONNE. (2002)**, *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (PPUR), ISBN-10: 2880745055.
7. **KENNETH M. RALLS, THOMAS H. COURTNEY, JOHN WULFF. (1967)**, *Introduction to Materials science and engineering*, pp. 591-598, John Wiley & Son, ISBN 0-471-70665-5.
8. **FOURNIE ROBERT, COELHO ROLAND. (2000)**, *Diélectriques Bases théoriques*, Tech. Ing. Matér. Isolants En Électrotechnique. Base documentaire: TIB255DUO.
9. **MASON, W. P. and JAFFE, H. (1954)**, *Methods for measuring piezoelectric, elastic, and dielectric coefficients of crystals and ceramics*. Proceedings of the Institute of Radio Engineers 42, pp.921-930.
10. **E. BOUYSSOU. (2006)**, *Fiabilité fonctionnelle de condensateurs intégrés pour la téléphonie mobile : cas du PZT*, Thèse de Doctorat, ST. Microelectronics-Univ. François Rabelais Tours (France).
11. **A.K. JONSCHER. (1983)**, *Dielectric relaxation in solids*, Chelsea Dielectrics Press, London.
12. **G. RIBES. (2006)**, *Caractérisation et fiabilité des oxydes ultra fins et des diélectriques à forte permittivité issue des technologies CMOS 45nm et en deçà*, Thèse de Doctorat, ST. Microelectronics -INPG Grenoble (France).
13. **JEAN-PHILIPPE MANCEAU. (2008)**, *Etude du phénomène de relaxation diélectrique dans les capacités Métal-Isolant-Métal*, Thèse de Doctorat, Micro et nanotechnologies/Microélectronique- Univ. Joseph-Fourier - Grenoble I, (France). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00281081>.
14. **R. RESTA AND D. VANDERBILT. (2007)**, *Theory of polarisation : a modern approach*, in *Physics of Ferroelectrics, A Modern Perspective*, edited by K. Rabe, C. H. Ahn and J.-M. Triscone, Springer.

15. **GERALD LECLERC. (2002)**, *Elaboration et caractérisations de films minces de PLZT orientés : influence de la composition sur les propriétés ferroélectriques*, Thèse de Doctorat en Chimie des Matériaux, Univ. de CAEN (France).
16. **AMIDOU BETIE. (2012)**, *Contribution à l'amélioration de l'interprétation des techniques de diagnostic des transformateurs de puissance par spectroscopie diélectrique*, Thèse de Doctorat, Univ. QUÉBEC À CHICOUTIMI.
17. **R. COELHO, A. BERNARD. (1993)**, *Les diélectriques : propriétés diélectriques des matériaux isolants*, Hermes, Paris.
18. **J.C. MAGE. (1991)**, *Origine des pertes dans les matériaux, générale de l'électricité*, no. 7, pp. 24-31.
19. **ARTHUR VON HIPPEL. (1995)**, *Dielectrics and waves*, Artech House, Boston London.
20. **P. DEBYE. (1929)**, *Polar Molecules*, New York: Dover.
21. **E. ZRIBI. (2016)**, *Caractérisation des propriétés électriques et thermiques des composites époxy/gross/noir de carbone*, Thèse de Doctorat en Génie Electrique. Univ. QUÉBEC (Canada).
22. **T. PRODRAMAKIS, C. PAPAVALASSILIOU. (2009)**, *Engineering the Maxwell–Wagner polarization effect*, Applied Surface Science, 255, pp. 6989–6994.
23. **AMIDOU BETIE. (2012)**, *Contribution à l'amélioration de l'interprétation des techniques de diagnostic des transformateurs de puissance par spectroscopie diélectrique*, Thèse de Doctorat, Univ. QUÉBEC À CHICOUTIMI (Canada).
24. **HEID. T.(2015)**, *Innovative Nanostructured Epoxy Composites for Enhanced High Voltage Insulation Systems*, Thèse de Doctorat, ETS-Montréal, Univ. QUÉBEC (Canada).
25. **MAZZANTI, G, GC MONTANARI ET A MOTORI. (1994)**, *An insight into thermal life testing and characterization of EPR-insulated cables*. Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 27, no 12, p. 2601.
26. **CURIE. P, CURIE. J. (1880)**, *Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémicédro à faces inclinées*, C.R. Acad.Sci. Paris, Tome 91, p 294.
27. **B.GUIFFARD. (1999)**, *Elaboration et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type PZT fluoré*, Thèse de doctorat. Univ. LYON (France).
28. **G. H. HAERTLING. (1999)**, *Ferroelectric ceramics: History and Technology*, J. Amr. Soc, Vol 82, No.4, pp.797-818.
29. **Y. SHU, K. BHATTACHARYA. (2001)**, *Domain patterns and macroscopic behaviour of ferroelectric materials*, Philosophical Magazine B, 81, p. 2021.
30. **AMISI SAFARI. (2013)**, *Étude ab-initio d'oxydes antiferroélectriques de structure Pérovskite*, Thèse de Doctorat, Univ. LIÈGE (Belgique).
31. **KITTEL, C. (1951)**, *Theory of Antiferroelectric Crystals*. Physical Review, 82 (5): pp.729-732.
32. **TAN, X., et al. (2011)**, *The Antiferroelectric Ferroelectric Phase Transition in Lead-Containing and Lead-Free Perovskite Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society. 94(12): pp. 4091-4107.
33. **ROY ROUKOS. (2015)**, *Transitions de phases dans des oxydes complexes de structure pérovskite: cas du système  $(1-x)Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3 - xCaTiO_3$* . Thèse de Doctorat, Univ.

- BOURGOGNE (France).
34. **SAWAGUCHI, E., H. MANIWA, and S. HOSHINO. (1951)**, *Antiferroelectric Structure of Lead Zirconate*. *Physical Review*, 83(5): pp.1078-1078.
  35. **MICKA BAH. (2014)**, *Synthèse et propriétés fonctionnelles de céramiques et monocristaux piézoélectriques sans plomb (K,Na)NbO<sub>3</sub>*, Univ. François-Rabelais de Tours.
  36. **MERZ, W. J. (1953)**, *Double hysteresis loop of BaTiO<sub>3</sub> at the Curie point*. *Phys. Rev.* Vol. 91 (3), pp.513-517.
  37. **BRUCE, A. D., AND COWLEY., R.A. (1981)**, *Structural Phase Transitions*. Taylor and Francis, London.
  38. **MARTIN T. DOVE. (1997)**, *Theory of displacive phase transitions in minerals*, *American Mineralogist*, Volume 82, pp.213–244.
  39. **ICHIKAWA, M., T.R. GUSTAFSSON, and I. OLOVSSON. (2002)**, *Is NaNO<sub>2</sub> a pure order-disorder type ferroelectric?* *Solid State Communications*, 123(3-4), p.135-139.
  40. **M. E. LINES, A.M.G. (2001)**, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Oxford University Press.
  41. **FERES BENABDALLAH. (2013)**, *Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire (1- x) Ba Ti<sub>0.8</sub> Zr<sub>0.2</sub> O<sub>3</sub> - xBa<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> / Corrélations structures et propriétés*, Thèse de Doctorat en Matériaux. Univ. BORDEAUX I (France).
  42. **GOMAH-PETTRY, J.-R. (2002)**, *Propriétés diélectriques et transitions de phases de composés ferroélectriques exempts de Plomb: Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-MTiO<sub>3</sub> (M = Ba, Sr, Ca)*, in *Matériaux Céramiques et Traitement de Surface*, p. 122. Thèse de Doctorat, Univ. LIMOGES (France).
  43. **RAVEZ, J. (2000)**, *Ferroelectricity in solid state chemistry*. *Comptes Rendus de l'Acad. des Sciences - Series IIc - Chemistry*, 3(4): pp. 267-283.
  44. **YE, Z.G. (1998)**, *Relaxor Ferroelectric Complex Perovskites: Structure, Properties and Phase Transitions*. *Key Eng. Mat*, 81pp.155-156.
  45. **SCIAU, P., G. CALVARIN, AND J. RAVEZ. (1999)**, *X-ray diffraction study of BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> and Ba<sub>0.92</sub>Ca<sub>0.08</sub>Ti<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub> compositions: influence of electric field*, *Solid State Communications*, 113(2): pp. 77-82.
  46. **ANNIE, S., R. JEAN, AND M. MARIO. (2004)**, *The crossover from a ferroelectric to a relaxor state in lead-free solid solutions*, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(6): pp. 963.
  47. **YASUDA, N., et al. (1997)**, *Effect of hydrostatic pressure in barium titanate stannate solid solution Ba(Ti<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>*. *Journal of Materials Science Letters*, 16(15): pp. 1315-1318.
  48. **CHU, F., N. SETTER, AND A.K. TAGANTSEV. (1993)**, *The spontaneous relaxor-ferroelectric transition of Pb(Sc<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>*. *Journal of Applied Physics*, 74(8): pp. 5129-5134.
  49. **DAI, X., Z. XU, and D. VIEHLAND. (1994)**, *The spontaneous relaxor to normal ferroelectric transformation in La-modified lead zirconate titanate*, *Philosophical Magazine Part B*, 70(1): pp. 33-48.
  50. **BOBNAR, V., et al. (1999)**, *Electric-field-temperature phase diagram of the relaxor*

- ferroelectric lanthanum-modified lead zirconate titanate*. Physical Review B, 60(9): pp. 6420-6427.
51. **G. SHIRANE & A. TAKEDA. (1952)**, *Phase Transitions in Solid Solutions of PbZrO<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub>* (1) *Small concentrations of PbTiO<sub>3</sub>*. Journal of Physical Society of Japan, 7, 5.
  52. **B. JAFFE, R.S. ROTH, S. MAZULLO. (1954)**, *Piezoelectric properties of lead zirconate lead titanate solid solution ceramic ware*, J. Appl. Phys., vol.25, p. 809,813.
  53. **GALASSO. (1969)**, *Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds*, (First edition) - Pergamon Press Inc.
  54. **M. LALLART. (2011)**, *Ferroelectric-Material aspects*, <http://www.intechopen.com/books/ferroelectrics-material-aspects/lead-free-ferroelectric-ceramics-with-perovskite-structure>.
  55. **JULIE ABERGEL. (2014)**, *Matériaux piézoélectriques à forte déformation pour l'actionnement microsystème*, Thèse de Doctorat en nanotechnologies/ Microélectronique. Univ. GRENOBLE (France).
  56. **CHRISTOPHE ZINCK. (2004)**, *Technologie et caractérisations de films minces piézoélectriques pour la réalisation de MEMS*, Thèse de Doctorat, I.N.S.A., Univ. LYON (France).
  57. **SETTER N. (2002)**, *Piezoelectric Materials in Devices*, Ceramics Laboratory, EPFL Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne, Switzerland, n. setter edition.
  58. **DEFÄY EMMANUEL. (1999)**, *Elaboration et Caractérisation de Couches Minces Piézoélectriques de Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> sur Silicium pour Applications aux Microsystèmes*, Thèse de Doctorat, INSA LYON (France).
  59. **Y. XU. (1991)**, *Ferroelectric materials and their applications*; pp. 101-210, North Holland.
  60. **B. NOHEDA, J. A. GONZALO, L. E. CROSS, R. GUO, S.-E. PARK, D. E. COX, G.SHIRANE. (2000)**, *Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of PbZr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>O<sub>3</sub>*, Physical Review B, vol. 61, no. 13.
  61. **AZEDDINE HIZEBRY. (2007)**, *Propagation de fissures dans les ceramiques piezo-electriques de type PZT*, Thèse de Doctorat en Génie des Matériaux, INSA de LYON (France).
  62. **V. M. GOLDSCHMIDT. (1926)**, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, VII: Die Gesetze der Krystallochemie*'Skifter utgitt av det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo, Shrifter Norskevidenskap-Akad. I. Matem.-Naturvid. Klasse, 2, 5–116.
  63. **L. PAULING. (1960)**, *The nature of the chemical bond*, 3<sup>ème</sup> edition, Cornell University Press, 99.
  64. **ABDELMJID BENAYAD . (2005)**, *Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique : élaboration, caractérisation et application*, thèse de Doctorat en Acoustique, I.N.S.A, Univ. LYON (France).
  65. **V. M. GOLDSCHMIDT. (1958)**, *Geochemistry*, Oxford Univ. Press, Oxford.
  66. **R.D. SHANNON and C.T. PREWITT. (1969)**, *Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides*, *Acta Cryst*, B25, pp.925-929.
  67. **R. D. SHANNON. (1976)**, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. *Acta Crystallographica Section A*,

- 32(5), pp.751–767.
68. **ID BROWN & WU.KK. (1977)**, *Prédire les longueurs de liaison dans les cristaux inorganiques*, *Acta Cryst.* B33, pp.1305-1310.
  69. **ISAAC BERSUKER. (2006)**, *The Jahn-Teller Effect*, Cambridge University Press, ISBN 0521822122.
  70. **P. SHIV HALASYAMANI and KENNETH R. POEPELMEIER. (1998)**, *Noncentrosymmetric oxides*, *Chemistry of Materials*, 10(10), pp. 2753-2769.
  71. **D.F. SHRIVER, P.W. ATKINS. (1999)**, *Inorganic Chemistry (3<sup>rd</sup> ed)*, Oxford University Press, ISBN 0-19-850330-X, pp. 235-236.
  72. **GLAZER, A.M. (1972)**, *The classification of tilted octahedra in perovskites*. *Acta Crystallographica Section B*, 28(11), pp. 3384-3392.
  73. **HANA KADDOUSSI. (2016)**, *Etude de l'effet électrocalorique en corrélation avec les propriétés structurale, pyroélectrique et ferroélectrique de la solution  $Ba_{1-x}Ca_x(Zr_{0,1}Ti_{0,9})_{1-y}Sn_yO_3$* , Thèse de Doctorat, Univ. PICARDIE JULES VERNE (France).
  74. **S. PRIYA, A. ANDO and Y. SAKABE. (2003)**, *Nonlead perovskite materials:  $BaLi_{1/4}Nb_{3/4}O_3$  and  $BaCu_{1/3}Nb_{2/3}O_3$* , *J. Appl. Phys.*, Vol. 94, No. 2.
  75. **KASSAN-OGLY, F. A & NAISH, V. E. (1986)**, *The immanent chaotization of crystal structures and the resulting diffuse scattering. II. Crystallochemical conditions of perovskite chaotization*. *Acta. Cryst.*, Vol. B42, pp.307-313.
  76. **L. HONGBO. (2011)**, *Investigation of new multiferroic materials with coexistence of several ferroic and structural instabilities*, Thèse de Doctorat en Science des matériaux, l'École Centrale Paris (France).
  77. **H. L. YAKEL. (1955)**, *On the structures of some compounds of the perovskite type*. *Acta Crystallographica*, 8(7), pp.394-398.
  78. **Y. TOKURA and Y. TOMIOKA. (1999)**, *Colossal magnetoresistive manganites*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200(1-3), pp.1- 23.
  79. [http://www.me.utexas.edu/benedek\\_group/Tolerance Factor Calculator/#home](http://www.me.utexas.edu/benedek_group/Tolerance%20Factor%20Calculator/#home).
  80. **WEI-CHIH LEE, CHI-YUEN HUANG, LIANG-KUO TSAO, YU-CHUN WU. (2009)**, *Chemical composition and tolerance factor at the morphotropic phase boundary in  $(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO_3$ -based piezoelectric ceramics*, *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 1443–1448.
  81. **BHALLA, A. S., GUO, R. AND ROY, R. (2000)**, *The perovskite structure-a review of its role in ceramic science and technology*, *Mater. Res. Innovations*, 4, pp. 3-26.
  82. **EITEL, R. E., RANDALL, C. A., SHROUT, T. R. AND REHRIG, P. W. (2001)**, *New high temperature morphotropic phase boundary piezoelectric based on  $Bi(Me)O_3$ - $PbTiO_3$  ceramics*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, pp.5999-6002.
  83. **REANEY, I. M., COLLA, E. L. and SETTER, N. (1994)**, *Dielectric and structural characteristics of Ba- and Sr-based complex perovskites as a function of tolerance factor*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, pp.3984-3990.
  84. **MATTHEW R. SUCHOMEL and PETER K. DAVIES. (2004)**, *Predicting the position of the morphotropic phase boundary in high temperature  $PbTiO_3$ - $Bi(B''B''')O_3$  based dielectric ceramics*, *J. Appl. Phys.*, 96(8), pp.4405-4410.

85. **DAVID I. WOODWARD, JESPER KNUDSEN, and IAN M. REANEY. (2005)**, *Review of crystal and domain structures in the  $PbZr_xTi_{1-x}O_3$  solid solution*, Physical Review B 72, 104110. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.104110
86. **V. G.BHIDE, K.G.DESHMUKH and M.S.HEGDE. (1962)**, *Ferroelectric properties of  $PbTiO_3$* , Physica 28, 871-876.
87. **E. SAWAGUCHI, H. MANIWA, AND S. HOSHINO. (1951)**, *Antiferroelectric Structure of Lead Zirconate*, Phys. Rev., 83, p.1078.
88. **D.I. WOODWARD, J. KNUDSEN and I.M. REANEY. (2005)**, *Review of crystal and domain structures in the  $PbZr_xTi_{1-x}O_3$  solid solution*, Phys. Rev. B 72, 104110.
89. **B. JAFFE, W. R. COOK, and H. JAFFE. (1971)**, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, London.
90. **R. GUO, L. E. CROSS, S.-E. PARK, B. NOHEDA, D. E. COX and G. SHIRANE. (2000)**, *Origin of the High Piezoelectric Response in  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$* , Phys. Rev. Lett.84, pp. 5423-5426. DOI:https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.5423.
91. **B. NOHEDA. (2002)**, *Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions*. Current Opinion Solid State Mater. Sci., 6, pp. 27-34.
92. **A. J. MOULSON and J. M. HERBERT. (2003)**, *Electroceramics: Materials, Properties and Applications*. John Wiley & Sons Ltd., New York.
93. **N. SETTER. (2005)**, *Piezoelectric Materials and Devices*. Ceramics Laboratory, EPFL Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne.
94. **W. CAO and L. E. CROSS. (1993)**, *Theoretical model for the morphotropic phase boundary in lead zirconate–lead titanate solid solution*, Phys. Rev. B 47, p.4825.
95. **A. BOUZID. (2002)**, *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 de Doctorat en Matériaux, INSA de LYON (France).
96. **L.E. CROSS. (1993)**, *Ferroelectric ceramics: tailoring properties for specific applications*. Ferroelectric ceramics. Basel : Birkhauser, pp. 1-85.
97. **B. JAFFE, R. S. ROTH, S. MARZULLO. (1955)**, *Properties of piezoelectric ceramics in the solid-solution series lead titanate- lead zirconate oxide : tin oxide and lead titanate lead hafnate*, J. Res. Nat. Bur. Stand., Vol. 55, No. 5, RP 2626, pp. 239-254.
98. **SOARES, M.R., SENOS, A. M. R., MANTAS, P.Q. (2000)**, *Phase coexistence region and dielectric properties of PZT ceramics*, J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 20, pp. 321-334.
99. **A. BOUZID, E.M. BOURIM, M. GABBAY, et al. (2005)**, *PZT Phase Diagram Determination By Measurement Of Elastic Moduli*, J. European Ceramic Society, Vol. 25, pp 3213-2.
100. **B. NOHEDA, D. E. COX, G. SHIRANE, et al. (2000)**, *Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$* . Phys. Rev. B 63 (1), pp.14103–11.
101. **B. NOHEDA, D. E. COX, G. SHIRANE, J. A. GONZALO, L. E. CROSS and S.-E. PARK. (1999)**, *A monoclinic ferroelectric phase in the  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  solid solution*, Appl. Phys. Lett. 74, pp. 2059-2061. DOI: 10.1063/1.123756.
102. **B. NOHEDA, J. A. GONZALO, L. E. CROSS, R. GUO, S.-E. PARK, D. E. COX and G. SHIRANE. (2000)**, *A tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: the structure of  $PbZr_{(0.52)}Ti_{(0.48)}O_3$* , Phys. Rev. B 61, p. 8687.

- DOI:10.1103/PhysRev.61.8687.
103. **L. BELLAICHE, ALBERTO GARCÍA and DAVID VANDERBILT. (2000)**, *Finite-Temperature Properties of  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  Alloys from First Principles*, Phys. Rev. Lett.84, pp. 5427-5430. DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.5427>.
  104. **CAO W., CROSS L. E. (1993)**, *Theoretical model for the morphotropic phase boundary in PZT solid solution*, Physical review B-Condensed matter, Vol.47, N°9, pp. 4825-30.
  105. **A. BARBULESCU, E. BARBULESCU, D. BARB. (1983)**, *Phase transition in PZT solid solutions*, Ferroelectrics, Vol. 47, pp. 221-230.
  106. **A. BARBULESCU, E. BARBULESCU, D. BARB. (1982)**, *On the ferroelectric structural phase transitions in solid solutions*, phys. Stat. Sol. (a) 73, pp. 603- 609.
  107. **S. K. MISHRA, A. P. SINGH, D. PANDEY. (1997)**, *Thermodynamic nature of phase transitions in  $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$  ceramics near the morphotropic phase boundary. I. Structural studies*. Philos, Mag., Vol. 76, No. 2, pp. 213-226.
  108. **S. K. MISHRA, A. P. SINGH, D. PANDEY. (1997)**, *Thermodynamic nature of phase transitions in  $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$  ceramics near the morphotropic phase boundary. II. Dielectric and piezoelectric studies*. Philos, Mag., Vol. 76, No. 2, pp. 227-240.
  109. **KAKEGAWA, K., MOHRI, J., TAKAHASHI, H. (1977)**, *A compositional fluctuation and properties of  $Pb(Zr, Ti)O_3$* , Solid State Commun., Vol. 24, No.11, pp. 769-772.
  110. **C. CHEON, J. PARK. (1997)**, *Temperature stability of resonant frequency in  $Cr_2O_3$ -doped  $Pb(Zr, Ti)O_3$  ceramics*, J. Mater. Sci. Lett., Vol. 16, pp. 2043-2046.
  111. **A. M. GLAZER, P. A. THOMAS, K. Z. BABA-KISHI, G. K. H. PANG and C. W. TAI. (2004)**, *Influence of short-range and long-range order on the evolution of the morphotropic phase boundary in  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$* , Phys. Rev. B 70, 184123.
  112. **M. OTONICAR, S.D. SKAPIN, M. SPREITZER, D. SUVOROV. (2010)**, *Compositional range and electrical properties of the morphotropic phase boundary in the  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ - $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  system*. Journal of the European Ceramic Society, 30(4): pp. 971-979.
  114. **BERLINCOURT D., KRUEGER H.H.A. (1959)**, *Domain processes in lead titanate zirconate and barium titanate ceramics*. J. Appl. Phys., 1959, Vol. 30, No.11, pp. 1804-10.
  115. **DEMARTIN M. (1996)**, *Influence de l'élaboration et de la microstructure sur le déplacement des parois de domaine et les propriétés électromécaniques de céramiques de  $Pb(Zr,Ti)O_3$ , et  $BaTiO_3$* , Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de LAUSANNE, 221p.
  116. **YAKUNIN S. I., SHAKMANOV V. V., SPIVAK G. V., et al. (1972)**, *Microstructure of domains and domain walls in single crystal of barium titanate*, Sov. Phys. Solid State, Vol. 14, No.2, pp. 310-313.
  117. **CAO, W.W., CROSS, L.E. (1994)**, *Nonlinear and nonlocal continuum theory on domain walls in ferroelectrics*, Ferroelectrics, Vol. 157, pp. 19-26.
  118. **M. DUPEUX. (2004)**, Aide-Memoire, *Science des matériaux*, DUNOD, Paris, (2004).
  119. **H. ZHOU, Q. SUN and C. LU. (2005)**, *Dielectric and piezoelectric properties of praseodymium modified Lead Zirconate Titanate ceramics*, key Engineering Materials, Vols. 280-283, pp.211-214. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.280-283.211>

120. **D. DAMJANOVIC and M. DEMARTIN. (1997)**, *Contribution of the irreversible displacement of domain walls to the piezoelectric effect in barium titanate and lead zirconate titanate ceramics*, Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 9, No.23, pp. 4943–53
121. **E. I. BONDARENKO , V. YU. TOPOLOV & A. V. TURIK. (1991)**, *The role of 90° domain wall displacements in forming physical properties of perovskite ferroelectric ceramics*, Journal Ferroelectrics Letters Section, Vol. 13, - Issue 1, pp. 13-19. <https://doi.org/10.1080/07315179108203316>.
122. **X.-H. DU, J. ZHENG, U. BELEGUNDU, and K. UCHINO. (1998)**, *Crystal orientation dependence of piezoelectric properties of lead zirconate titanate near the morphotropic phase boundary*, Appl. Phys. Lett.72, pp. 2421-2423.
123. **Y. ISHIBASHI AND M. IWATA. (1998)**, *Morphotropic Phase Boundary in Solid Solution Systems of Perovskite-Type Oxide Ferroelectrics*, The Japan Society of Applied Physics, Vol. 37, Part 2, Number 8B.
124. **A. ENDRISS, M. HAMMER, M. J. HOFFMANN, A. KOLLECKB and G. A. SCHNEIDERB. (1999)**, *Microscopic and macroscopic ferroelectric–ferroelastic and piezoelectric behavior of PZT ceramics*, Journal of the European Ceramic Society 19 ,pp.1229 -1231.
125. **J.-T. RESZAT, A. E. GLAZOUNOV AND M. J. HOFFMANN. (2001)**, *Analysis of intrinsic lattice deformation in PZT-ceramics of different compositions*, J. EUR. CERAM. SOC, 21, PP. 1349-1352. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/S0955-2219\(01\)00016-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00016-4).
126. **R. WASER, U. BÖTTGER, AND S. TIEDKE. (2005)**, *Polar oxides. properties, characterization, and imaging*, CHAPTER7, Wiley- VCH WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.
127. **TATSUMI ISHIHARA. (2009)**, *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*, Springer Dordrecht Heidelberg London New York. ISBN 978-0-387-77707-8. DOI 10.1007/978-0-387-77708-5.
128. **BERLINCOURT D. (1992)**, *Piezoelectric ceramic compositional development*, J. Acoust. Soc. Am., Vol. 91, No.5, pp.3034-3040.
129. **D. KOBOR. (2005)**, *Synthèse, dopage et caractérisation de monocristaux ferroélectriques type PZN-PT par la méthode du flux*, Thèse de Doctorat , I.N.S.A de LYON (France)
130. **CHANG-HYO HONG, HWANG-PILL KIM, BYUNG-YUL CHOI, HYOUNG-SU HAN, JAE SUNG SON, CHANG WON AHN, WOOK JO. (2016)**, *Lead-free piezoceramics e Where to move on?*, J. Materiomics, 2, pp.1-24.
131. **A. ELMSBAHI. (2006)**, *Elaboration par voie sol-gel et étude physico-chimique et diélectrique de PbTiO<sub>3</sub> dopé au calcium et au lanthane*. Thèse de doctorat, Univ. Sidi Mohamed Ben Abdellah Fes (Maroc).
132. **G. HELKE and K. LUBITZ. (2008)**, *Piezoelectric PZT ceramics*, Piezoelectricity, pp. 89-130.
133. **CLIVE A. R., NAMCHUL K., KUCERA J. P., et al. (1998)**, *Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 81 ,3, pp. 677–88.

134. **IMAD EL HÄRRAD. (1994)**, *Contribution à l'étude structurale et spectroscopique de céramiques pérovskites PLZT :  $(Pb_{1-3X/2} La_X \square_{X/2})(Zr_{0,95} Ti_{0,05})O_3$  ( $X= 0,01$  à  $0,08$ ) et PZTN :  $Pb_{0,99}[(Zr_{0,95} Ti_{0,05})_{0,97} Nb_{0,025}]O_3$  et de leurs transitions de phases*, Thèse de Doctorat, Univ. METZ.
135. **T. YAMAMOTO. (1992)**, *Optimum Preparation Methods for Piezoelectric Ceramics and Their Evaluation*, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 71, 6, pp 978-85.
136. **DAI, X., XU, Z., VIEHLAND, D. (1995)**, *Effect oxygen octahedron rotations on the phase stability, transformational characteristics, and polarization behavior in the lead zirconate titanate crystalline solution series*, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 78, No.10, pp. 2815-27.
137. **SOARES, M.R., SENOS, A. M. R., MANTAS, P.Q.(1999)**, *Phase coexistence in PZT ceramics*, *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol. 19, pp. 1865-1871.
138. **A. BOUTARFAIA and E. BOUAOUD. (1996)**, *Tetragonal and rhombohedral phase coexistence in the system:  $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ - $Pb(Fe_{1/5}, Ni_{1/5}, Sb_{3/5})O_3$* . *Ceram. Int.*, 22, No. 4, pp. 281-286. doi:10.1016/0272-8842(95)00102-6.
139. **G. H. HAERTLING. (1964)**, *Hot Pressed Lead Zirconate-Titanate Ceramics Containing Bismuth*, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 43, 875-79.
140. **H. J. GESEMAN, BER. DTSCH. KERAM. GES. (1965)**, 42, p.60.
141. **A. H. WEBSTER and T. B. WESTON. (1968)**, *The Grain-Size Dependence of the Electromechanical Properties in Lead Zirconate-Titanate Ceramics*, *J. Can. Ceram. Soc.*, 37, pp.51-54.
142. **H. OUCHI, K. NAGANO, and S. HAYAKAWA. (1965)**, *Piezoelectric Properties of  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$  Solid Solution Ceramics*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, pp.630-35.
143. **H. T. MARTIRENA and J. C. BURFOOT. (1974)**, *Grain Size Effects on Properties of Some Ferroelectric Ceramics*, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 7, pp.3182-92.
144. **K. KEIZER, E. H. JANSSEN, K. J. DE VRIES, and A. J. BURGGRAAF. (1973)**, *Influences of Particle Size and Structure of  $ZrO_2$  on Microstructure Development and Dielectric Constant of  $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$* , *Mater. Res. Bull.*, 8, pp.533-44.
145. **A. J. BURGGRAAF and K. KEIZER. (1975)**, *Effects of Microstructure on the Dielectric Properties of Lanthana Substituted  $PbTiO_3$  and  $Pb(Zr,Ti)O_3$ -Ceramics*, *Mater. Res. Bull.*, 10, pp.521-28.
146. **M. PISARSKI. (1988)**, *The Influence of Hydrostatic Pressure on the Dielectric Properties of  $Pb(Zr,Ti)O_3$  Solutions from the Morphotropy Region*, *Ferroelectrics*, 81, pp.297-300.
147. **G. ROSSETTI. (1993)**, *Structural and Thermodynamical Investigation of the Ferroelectric Phase Transition in Lanthana-Substituted Lead Titanate*, Thèse de Doctorat Univ. PENNSYLVANIA STATE, Univ. PARK, PA.
148. **CLIVE A. RANDALL, NAMCHUL KIM, JOHN-PAUL KUCERA, WENWU CAO, and THOMAS R. SHROUT. (1998)**, *Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 ,3, pp.677-88.

149. SOARES, M.R., SENOS, A. M. R., MANTAS, P.Q.(1999), *Phase coexistence in PZT ceramics*, J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 19, pp. 1865-1871.
150. TAKAHASHI, K., NISHIDA, M., KAWASHIMA, S., KUGIMIYA, K. (1994), *Piezoelectric properties of nanostructured-controlled lead-perovskite-based ceramics*, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, pp. 5313-16.
151. B.M. JIN, J. KIM, S.C. KIM. (1997), *Effects of grain size on the electrical properties of  $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$  ceramics*, Appl. Phys. A 65, pp.53–56.
152. NUR SHAFIZAAFZAN SHARIF, JULIE JULIEWATTY MOHAMED, HUTAGALUNG SABAR DERITA, ZAINAL ARIFIN AHMAD, MOHD. ZULKIFLY ABDULLAH, HASMALIZA MOHAMAD AND WAN AZHAR WAN YUSOFF3. (2014), *The effect of sintering conditions on the microstructure and electrical properties of  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  ceramic*, Journal of Mechanical Engineering and Sciences, Vol. 6, pp. 901-906. DOI: <http://dx.doi.org/10.15282/jmes.6.2014.16.0086>.
153. S.R. SHANNIGRAHI, F.E.H. TAY, K. YAO, R.N.P. CHOUDHARY. (2004), *Effect of rare earth (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er and Yb) ion substitutions on the microstructural and electrical properties of sol-gel grown PZT ceramics*, Journal of the European Ceramic Society, 24, pp.163–170.
154. KODURI RAMAM, K. CHANDRAMOULI. (2009) *Dielectric and piezoelectric properties of combinatory effect of A-site isovalent and B-site acceptor doped PLZT ceramics*, Ceramics – Silikáty, 53 ,3, pp.189-194.
155. A. BOUTARFAIA, C. BOUDAREN, A. MOUSSER & S. E. BOUAOUD. (1995), *Study of Phase Transition Line of PZT Ceramics by X-Ray Diffraction*, Ceramics International 21, pp.391-394.
156. A. BOUTARFAIA. (2000), *Investigations of co-existence region in lead zirconate titanate solid solutions: X-ray diffraction studies*, Ceramics International, 26, pp.583-587
157. A. BOUTARFAIA. (2001), *Study of the solid state reaction and the morphotropic phase boundary in  $Pb(Zr, Ti)O_3$ - $Pb(Fe_{1/5}, Ni_{1/5}, Sb_{3/5})O_3$  ceramics*, Ceramics International, 27, pp. 91-97.
158. S. ZAHI, R. BOUAZIZ, N. ABDESSALEM, A. BOUTARFAIA. (2003) *Dielectric and Piezoelectric Properties of  $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ - $Pb(Ni_{1/3}, Sb_{2/3})O_3$  Ferroelectric Ceramic System*, Ceram. Intern., 29, pp. 35-39.
159. C. BENHAMIDECHE, C. BOUDAREN, S.E. BOUAOUD, A. BOUTARFAIA. (2005), *Synthèse et étude réactionnelle de la solution solide  $xPbZrO_3$ - $yPbTiO_3$ - $zPb(Fe_{1/5}, Ni_{1/5}, Sb_{3/5})O_3$* , Silicates industriels, Ceramic Science and Technology, 70 [9-10] pp.143-148.
160. N.ABDESSALEM & A. BOUTARFAIA. (2007), *Effect of composition on the electromechanical properties of  $Pb[Zr_x Ti_{(0.9-x)} (Cr_{1/5}, Zn_{1/5}, Sb_{3/5})_{0.1}]O_3$  ceramics*, Ceramics Intern., 33, pp.293-296.
161. F. KAHOUL, A. BOUTARFAIA, H. LAOUANAS. (2008), *Caractérisations microstructurales de la céramiques ferroélectriques dans le système ternaire  $(1-x) Pb(Zr_y, Ti_{1-y})O_3$ -  $x Sm(Fe_{1/2}, Sb_{1/2})O_3$* , Algerian Journal of Advanced Materials, 5, pp.217-220.

162. L. HAMZIOUI, A. BOUTARFAIA, F. KAHOU. (2011), *Effect of  $P_2O_5$  addition on the microstructure and dielectric properties of  $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$* , Verres, Céramiques & Composites, Vol.1, No.2, pp.34-41
163. F. KAHOU, L. HAMZIOUI, Z.NECIRA, A. BOUTARFAIA. (2013), *Effect of sintering temperature on the electromechanical properties of  $(1-x)Pb(Zr_y Ti_{1-y})O_3-xSm(Fe^{3+}_{0.5}, Nb^{5+}_{0.5})O_3$  ceramics*, Science Direct, Energy Procedia, 36, pp. 1050 -1059.
164. N. ABDESSALEM, A. BOUTARFAIA, M. ABBA, Z. NECIRA. (2011), *L'effet de l'addition de  $Nd^{3+}$  sur les propriétés diélectriques du système  $Pb[Zr_{0.45}Ti_{0.45}(Zn_{1/3}, Sb_{2/3})_{0.1}]O_3$* , Revue des Sciences Fondamentales et Appliquées, vol. 3 No. 2, pp.1-7, ISSN: 1112-9867.
165. N. ABDESSALEM, Z. NECIRA, M. ABBA, A. BOUTARFAIA. (2012), *Etude des séquences réactionnelles de formation de la solution solide :  $0,48PbZrO_3-0,47PbTiO_3-0,05Pb(Cr_{1/5}, Zn_{1/5}, Sb_{3/5})O_3$* , Journal of Fundamental and Applied Sciences, Vol.4 No. 2.
166. Z. NECIRA, A. BOUTARFAIA, M. ABBA AND N. ABDESSALEM. (2012), *Synthesis of PZT powder by conventional method at various conditions*, European Physical Journal (EPJ) Web of Conf., 29 00038, (www.epj-conferences.org).
167. M. ABBA , Z. NECIRA, N. ABDESSALEM, A. BOUTARFAIA. (2013), *Elaboration et caractérisation diélectrique d'un matériau ferroélectrique de type PZT dopé*, Journal of Fundamental and Applied Sciences vol.5 N( 2), ISSN: 1112-9867.
168. H. MENASRA, Z. NECIRA and A. BOUTARFAIA. (2013), *Structural and Relaxor Behavior of  $Pb_{0.95}(La_{1-x}Bi_x)_{0.05}[(Zr_{0.6}Ti_{0.4})_{0.95}(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}]O_3$  Ceramics*, Journal of Materials Science and Engineering, A3, (9), pp.615-620.
169. M. ABBA. (2013), *Synthèse, caractérisation et étude des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT:  $Pb_{1-y}La_y [Zr_x Ti_z ( Mo_{1/3} In_{2/3} )_{1-(x+z)} ]_{1-y/4} O_3$* , Thèse de Doctorat, Univ. BISKRA.
170. H. MENASRA. (2015), *Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire:  $Pb_{0.95}(La_{1-z}Bi_z)_{0.05}[(Zr_{0.6}, Ti_{0.4})_{0.95}(Mn_{1/3}, Sb_{2/3})_{0.05}]O_3$* , Thèse de Doctorat, Univ. BISKRA.
171. NECIRA Z., BOUTARFAIA A., KHARIEF A., MENASRA H., BOUNAB K., ABBA M., ABDESSALEM N. and MEKLID A.. (2014), *Phase Structure, Dielectric and Piezoelectric Properties of Modified-PZT Ceramics Near The Morphotropic Phase Boundary*, International Journal of Pharmaceutical, Chemical and Biological Sciences, IJPCBS 4(3),, ISSN: 2249-9504.
172. M. E. LINES AND A. M. GLASS. (2010) , *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Published to Oxford Scholarship Online, ISBN-13: 9780198507789. DOI:10.1093/acprof:oso/9780198507789.001.0001.
173. G. GOODMAN. (1986), *Ceramic Materials for Electronics*, Marcel Dekker, New York.
174. KENJI UCHINO. (2010), *Advanced Piezoelectric: Materials Science and technology*, W.P Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi.
175. ERHART, J.; PULPAN, P.; PUSTKA, M. (2017), *Piezoelectric ceramic resonators*, XVII, 251 p. 111 illus., 43 illus. Hardcover. Springer. ISBN: 978-3-319-42480-4. <http://www.springer.com/978-3-319-42480-4>.

176. **Y. YEE, H.J. NAM, S.H. LEE, J.U. BU, J.W. LEE. (2001)**, *PZT actuated micromirror for finetracking mechanism of high-density optical data storage*, Sensors & Actuators: A. Physical, Vol. 89 (1-2) pp. 166-173.
177. **Y. JING, J. LUO, X. YI, X. GU. (2004)**, *Design and evaluation of PZT thin-film micro-actuator for hard disk drives*, Sensors & Actuators: A. Physical.
178. **J. BRÜNAHL, A. GRISHIN. (2002)**, *Piezoelectric shear mode drop-on-demand inkjet actuator*, Sensors & Actuators: A. Physical.
179. **J.R. FRIEND, K. NAKAMURA, S. UEHA. (2002)**, *A novel torsional microtransducer using bulk PZT*, IEEE Ultrasonics Symposium, Proceedings, Vol. 2.
180. **X. XU, Y. FENG, B. LI, J. CHU. (2008)**, *Integration of displacement sensor into bulk PZT thick film actuator for MEMS deformable mirror*, Sensors & Actuators: A. Physical.
181. **J. LEE, K. YOON, K. HWANG, J. PARK, S. AHN, T. KIM. (2004)**, *Label free novel electrical detection using micromachined PZT monolithic thin film cantilever for the detection of C-reactive protein*. Biosensors and Bioelectronics, Vol. 20 pp. 269-275.
182. **M.I.S. VERÍSSIMO, P.Q. MANTAS, A.M.R. SENOS, J. OLIVEIRA, M. GOMES. (2009)**, *Preparation of PZT discs for use in an acoustic wave sensor*, Ceramics International, Vol. 35 (2) pp. 617-622.
183. **T. LI, R. ET Y. GIANCHANDANI. (2006)**, *A bulk PZT microsensor for in-situ tissue contrast detection during fine needle aspiration biopsy of thyroid nodules*, MEMS pp. 12-15.
184. **DOD-STD-1376 A, MILITARY STANDARD. (1984)**, *Piezoelectric ceramic for sonar transducers (Hydrophones and projectors)*.  
Downloaded from <http://www.everyspec.com>.
185. **S. C. Zhao, G. R. Li, A. L. Ding, T. B. Wang, and Q. R. Yin. (2006)**, *Ferroelectric and piezoelectric properties of (Na, K)0.5Bi0.5TiO3 lead free ceramics*, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 39, No. 10, p. 2277.
186. **S. J. ZHANG, R. XIA, and T. R. SHROUT. (2007)**, *Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT?*, Journal of Electroceramics, 19, 251-257.
187. **SEBASTIEN QUIGNON. (2013)**, *Synthèse et caractérisations de couches minces de matériaux piézoélectriques sans plomb*, Thèse de Doctorat, Univ. de Valenciennes (France).

# CHAPITRE II

Procède de Synthèse  
et Techniques  
Expérimentales de  
Caractérisation

## II.1 Introduction

Le titano-zirconate de Plomb (PZT) est un matériau synthétique de hautes propriétés électriques ; di-, piézo-, ferro-électrique,...etc. Il est évident que ses diverses propriétés dépendent de sa structure cristalline. Cette dernière est liée, d'une part au choix de la composition et d'une autre part à la technique de synthèse utilisée <sup>[1-11]</sup>.

On distingue communément deux voies d'élaboration des poudres de PZT : voie liquide telle que le procédé sol gel <sup>[12-14]</sup>, la synthèse hydrothermale <sup>[15,16]</sup> ou la coprécipitation <sup>[17,18]</sup> et voie solide conventionnelle <sup>[19-21]</sup> qui est utilisée industriellement. Dans tous les cas, l'objectif d'un procédé donné consiste à maîtriser les tailles de cristallites et les surfaces spécifiques afin de définir au mieux les propriétés macroscopiques stables et donc durables.

Nous avons opté pour la méthode d'élaboration par voie solide, dite méthode conventionnelle (MC), qui consiste à faire réagir, à haute température (vers 900°C), un mélange pulvérulent d'oxydes et/ou de carbonates des espèces à introduire. Elle est facile à mettre en œuvre, peu coûteuse et nécessite relativement peu de matériels <sup>[8]</sup>. Il faut noter que le rendement de la réaction est difficilement contrôlable, notamment lorsqu'une quantité précise d'ions (dopants) est désirée. L'inconvénient majeur de cette méthode est : l'hétérogénéité du mélange de réactifs, composé de nombreux grains de phases différentes. Ainsi, en utilisant la méthode conventionnelle, il faut toujours prendre les précautions nécessaires pour éliminer ces imperfections.

Ce chapitre expose, en premier lieu, le procédé expérimental de préparation, par voie solide, de nos composés de PZT non dopé et dopé. Il décrit ensuite les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation préliminaire des matériaux élaborés, permettant d'explorer les propriétés structurales et électriques.

## II.2. Choix des matériaux et des dopants

Dans ce travail, nous avons élaboré différents matériaux de PZT (pur et dopé), dans la zone morphotropique (MPB). Ces nuances ont été choisies, en se référant aux résultats du matériau PZTMNNS, système quaternaire de formule chimique  $Pb_{(1-x)}M_x [Zr_{0,50}, Ti_{0,48} (Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{0,01} (Ni_{1/3}, Sb_{2/3})_{0,01}]O_3$  que nous avons étudié précédemment <sup>[22]</sup>. Un nouveau dopage au site 'A', par  $M_x$ :  $Gd^{3+}$ ;  $Eu^{3+}$ ;  $Ca^{2+}$ ;  $Sr^{2+}$  avec  $x=2\%$ , a été réalisé sur le système PZTMNNS

tentant d'élucider l'effet de ces cations sur la stabilité générale des caractéristiques de ce système. Le Tableau II.1 donne les rayons ioniques des différents ions constituant nos matériaux.

**Tableau II.1** : Rayon ionique effectif des ions <sup>[23-26]</sup>.

	Ion	Rayon ionique (Å)
Ion de base	Pb <sup>2+</sup>	1,49 (NC:12)
	Zr <sup>4+</sup>	0,72 (NC: 6)
	Ti <sup>4+</sup>	0,605 (NC:6)
Dopant au site A	Gd <sup>3+</sup>	0,938 (NC: 6)
	Eu <sup>3+</sup>	0,947 (NC: 6)
	Ca <sup>2+</sup>	1,35 (NC:12)
	Sr <sup>2+</sup>	1,44 (NC:12)
Dopant au site B	Mg <sup>+2</sup>	0,72 (NC: 6)
	Nb <sup>5+</sup>	0,64 (NC: 6)
	Ni <sup>2+</sup>	0,69 (NC: 6)
	Sb <sup>5+</sup>	0,60 (NC: 6)
	O <sup>2-</sup>	1,40 (NC: 6)

NC: nombre de coordinance

La stabilité de la structure pérovskite, après dopage, a été vérifiée pour toutes les compositions en calculant le facteur de tolérance de Goldschmit (*t*), qui quantifie globalement la compacité de la structure pérovskite et la liberté de mouvement des cations A et B. Les compositions élaborées, leur formule chimique, leur désignation et leur facteur de tolérance (*t*) sont présentées dans le *Tableau II.2*.

**Tableau II. 2:** Formule chimique, désignation et facteur de tolérance des différentes compositions.

Composition	Formule chimique	Désignation	<i>t</i>
P1: PZT non dopée	Pb (Zr <sub>0,52</sub> , Ti <sub>0,48</sub> ) O <sub>3</sub>	PZT	0,9896
PZT dopée en site B	Pb [Zr <sub>0,50</sub> Ti <sub>0,48</sub> (Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> ) <sub>0,01</sub> (Ni <sub>1/3</sub> Sb <sub>2/3</sub> ) <sub>0,01</sub> ]O <sub>3</sub>	PZTMNNS	0,9839
P2: PZTMNNS dopée en site A : 2% Gd <sup>3+</sup>	Pb <sub>0,98</sub> Gd <sub>0,02</sub> [Zr <sub>0,50</sub> Ti <sub>0,48</sub> (Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> ) <sub>0,01</sub> (Ni <sub>1/3</sub> Sb <sub>2/3</sub> ) <sub>0,01</sub> ]O <sub>3</sub>	PZTMNNS-Gd	0,9801
P3: PZTMNNS dopée en site A : 2% Eu <sup>3+</sup>	Pb <sub>0,98</sub> Eu <sub>0,02</sub> [Zr <sub>0,50</sub> Ti <sub>0,48</sub> (Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> ) <sub>0,01</sub> (Ni <sub>1/3</sub> Sb <sub>2/3</sub> ) <sub>0,01</sub> ]O <sub>3</sub>	PZTMNNS-Eu	0,9802
P4: PZTMNNS dopée en site A : 2% Ca <sup>2+</sup>	Pb <sub>0,98</sub> Ca <sub>0,02</sub> [Zr <sub>0,50</sub> Ti <sub>0,48</sub> (Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> ) <sub>0,01</sub> (Ni <sub>1/3</sub> Sb <sub>2/3</sub> ) <sub>0,01</sub> ]O <sub>3</sub>	PZTMNNS-Ca	0,9829
P5: PZTMNNS dopée en site A : 2% Sr <sup>2+</sup>	Pb <sub>0,98</sub> Sr <sub>0,02</sub> [Zr <sub>0,50</sub> Ti <sub>0,48</sub> (Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> ) <sub>0,01</sub> (Ni <sub>1/3</sub> Sb <sub>2/3</sub> ) <sub>0,01</sub> ]O <sub>3</sub>	PZTMNNS-Sr	0,9835

Notons que, dans la suite de ce manuscrit, les composés seront appelés: P1: PZT non dopé et P2 (*Gd*) ; P3(*Eu*) ; P4(*Ca*) et P5(*Sr*) : PZT dopé au site A et B.

Notre nouveau choix s'est porté sur deux dopants de la famille des terres rares :  $Gd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  et deux autres de la famille d'alcalino-terreux :  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ . La question qui se pose est : est-ce qu'un tel choix est justifié ? Cette démarche se résume à la caractérisation des matériaux élaborés.

L'introduction de dopants donneurs (adoucisseurs) ;  $Gd^{3+}$  ( $r_{Gd^{3+}} = 0,938 \text{ \AA}$ ) ou  $Eu^{3+}$  ( $r_{Eu^{3+}} = 0,947 \text{ \AA}$ ) diminue la concentration en lacunes d'oxygène, puisque les ions  $Pb^{2+}$  quittent leurs sites pour maintenir l'électro-neutralité perturbée par l'excès de charge positive dans les sites-A. Ainsi, les compositions *P2(Gd)* et *P3(Eu)* obtenues, sont dites douces; elles sont facilement polarisables car les lacunes de Pb n'interdisent pas le déplacement des parois de domaines (contrairement aux lacunes d'oxygène). De plus, leurs rayons ioniques sont inférieurs à celui de Pb ( $1,49 \text{ \AA}$ ) ce qui nous laisse suggérer que les rotations d'antiphase vont être susceptibles de se produire où le facteur de tolérance est abaissé de 0,989 (PZT non dopé) à 0,980, car le début de l'inclinaison est à  $t = 0,986$  comme a été prouvé par plusieurs auteurs [27-30] qui ont étudié la forte relation entre la valeur du facteur de tolérance ( $t$ ), les transitions de phase et leur effet sur les caractéristiques électriques du matériau. En conséquence, la symétrie va être abaissée dans les cellules unitaires, entraînant une augmentation de l'anisotropie qui améliore les propriétés électriques dans ces nouveaux composés (P2 ; P3).

Pour les dopants isovalents  $Ca^{2+}$  ( $r_{Ca^{2+}} = 1,35 \text{ \AA}$ ) et  $Sr^{2+}$  ( $r_{Sr^{2+}} = 1,44 \text{ \AA}$ ), les rayons ioniques sont légèrement inférieurs au rayon du Pb ( $1,49 \text{ \AA}$ ), ce qui va entraîner l'augmentation du caractère ionique de la maille et stabilise la structure pérovskite dans les deux nouveaux composés (P4, P5). De plus, le facteur de tolérance n'a pas été affecté par ce dopage ( $t \sim 0,983$ ) confirmant la stabilité de la structure pérovskite. Ces prédictions préliminaires vont être discutées et détaillées dans le prochain chapitre.

## II.3 Procédé expérimental d'élaboration

### II.3.1 Produits de départ

Les matériaux ont été élaborés à partir des poudres commerciales, dont le nom, la formule chimique, la masse molaire, la pureté et la provenance sont rassemblées dans le Tableau II.3.

Tableau II. 3: Caractéristiques des produits utilisés.

Produits commercialisés		Masse molaire (g/mol)	Pureté chimique* (%)	Fournisseur référence
Produits de base	Oxyde de Plomb: PbO (Massicot) (orthorhombique)	223.20	99	BIOCHEM
	Dioxyde de Zirconium ZrO <sub>2</sub> (Baddeleyite) (monoclinique)	123.22	99	BIOCHEM
	Dioxyde de Titane TiO <sub>2</sub> (70% Anatase + 30% Rutile) (quadratique)	79.87	99	BIOCHEM
Dopants (modificateurs)	Trioxyde de Gadolinium Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (au site A)	362.50	99.99	Alfa Aesar
	Trioxyde d'Europium Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (au site A)	351,920	99.99	Alfa Aesar
	Carbonate de Calcium CaCO <sub>3</sub> (au site A)	100,0900	99.99	Alfa Aesar
	Carbonate de Strontium SrCO <sub>3</sub> (au site A)	147,6300	99.99	Alfa Aesar
	Oxyde de Magnésium MgO (au site B)	40.30	99.6	Alfa Aesar
	Pentoxyde de Niobium Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (au site B)	265.81	99.95	Alfa Aesar
	Monoxyde de Nickel NiO (au site B)	74.69	99.6	Alfa Aesar
	Pentoxyde d'Antimoine Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (au site B)	291.42	99	BIOCHEM

Il faut noter que les céramiques constituées essentiellement d'oxydes métalliques, ont une grande inertie chimique, due à leur température de fusion très élevée, ce qui en fait d'eux des matériaux de choix pour des applications à haute température.

La vérification de la nature et la pureté de nos oxydes de départ sont justifiées par rapport aux fichiers de diffraction de poudre en utilisant la base de données : AMCSD-PDF2 (the American Mineralogist Crystal Structure Data base), utilisant le logiciel Match. Les diffractogrammes relatifs à chacune des poudres d'oxydes de base : oxyde de Plomb (PbO), dioxyde de Zirconium (ZrO<sub>2</sub>) et dioxyde de Titane (TiO<sub>2</sub>) à température ambiante, sont illustrés dans la Figure II.1: a, b et c. respectivement (En bleu le diagramme expérimental, en rouge ou vert les pics des références AMCSD correspondants).

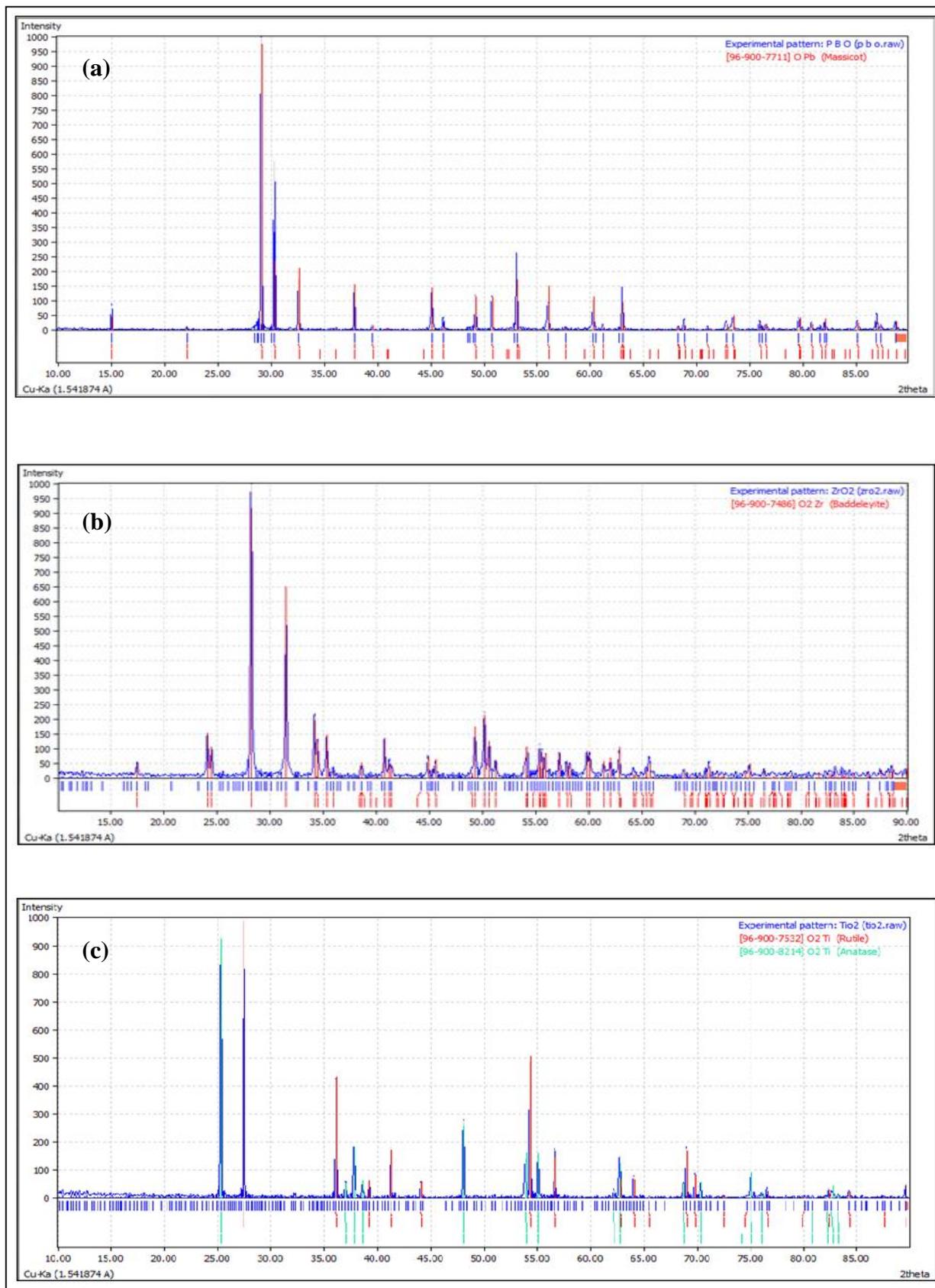


Figure II.1 : Diffractogrammes des poudres : (a) PbO, (b) ZrO<sub>2</sub> et (c) TiO<sub>2</sub> à température ambiante.

### II.3.2 Synthèse des poudres et des céramiques massives par voie solide

La synthèse des céramiques par voie solide comporte deux parties principales afin d'aboutir à des matériaux de structure bien déterminée et de composition la plus dense:

- ❶ la calcination (ou chamotage), *réaction chimique*, est l'opération préliminaire de formation de la structure de phase pérovskite de la future céramique.
- ❷ le frittage, *densification*, est l'opération finale de densification et d'obtention de pièces massives en céramique avec différentes caractéristiques morphologiques et physiques.

Signalons que, la première partie de la synthèse : la calcination et ses conditions thermiques de formation de la phase PZT, feront l'objet du prochain chapitre.

#### II.3.2.1 Partie ❶- Etapes de formation des poudres de PZT

Les différentes étapes de formation de nos poudres de PZT, par voie solide, sont illustrées dans l'organigramme de la Figure II.2. Cet organigramme peut être, en général, résumé en deux étapes principales: *Mélange-broyage* et *Calcination*.

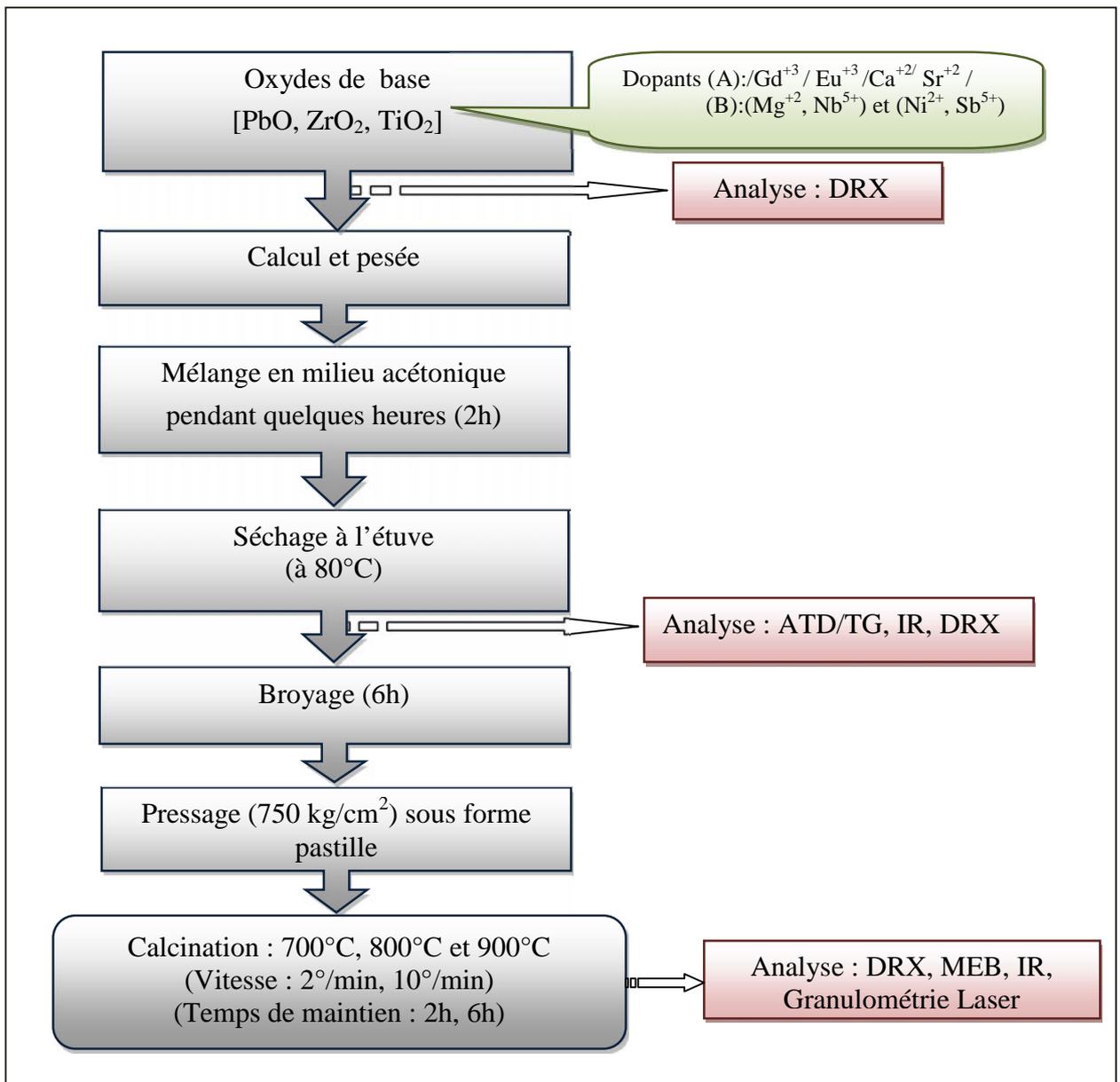
##### ❶ (a) Mélange et broyage

Les poudres de départ (oxydes et carbonates) sont pesées et mélangées en proportions stœchiométriques correspondant à la composition (cationique et anionique) nominale désirée. Ils sont pesés, à l'aide d'une balance de précision de type ALS 220 - 4N ;  $d = 0,1$  mg.

Pour obtenir un mélange homogène, les poudres sont diluées avec un peu d'acétone et par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique on facilite l'étape d'homogénéisation du mélange et cela pendant quelques heures. Ce mélange est ensuite séché pendant deux heures à 80 °C dans une étuve. Il faut noter que notre choix de l'acétone s'est basé sur le fait que celui-ci possède un point d'évaporation bas, ce qui facilite le séchage en plus que celui-ci ne réagit avec aucun produit du mélange.

Enfin, la poudre est broyée dans un mortier en verre pendant plusieurs heures (six heures). Pour faciliter les réactions à l'état solide, la poudre est compactée à l'aide d'une presse manuelle avec un moule qui donne la forme cylindrique aux pastilles d'environ 13 mm de diamètre et de 2mm d'épaisseur.

Notons bien, qu'au cours de cette première étape, on assure simultanément une répartition uniforme et un broyage des précurseurs, en particulier lorsque leurs granulométries sont très différentes.

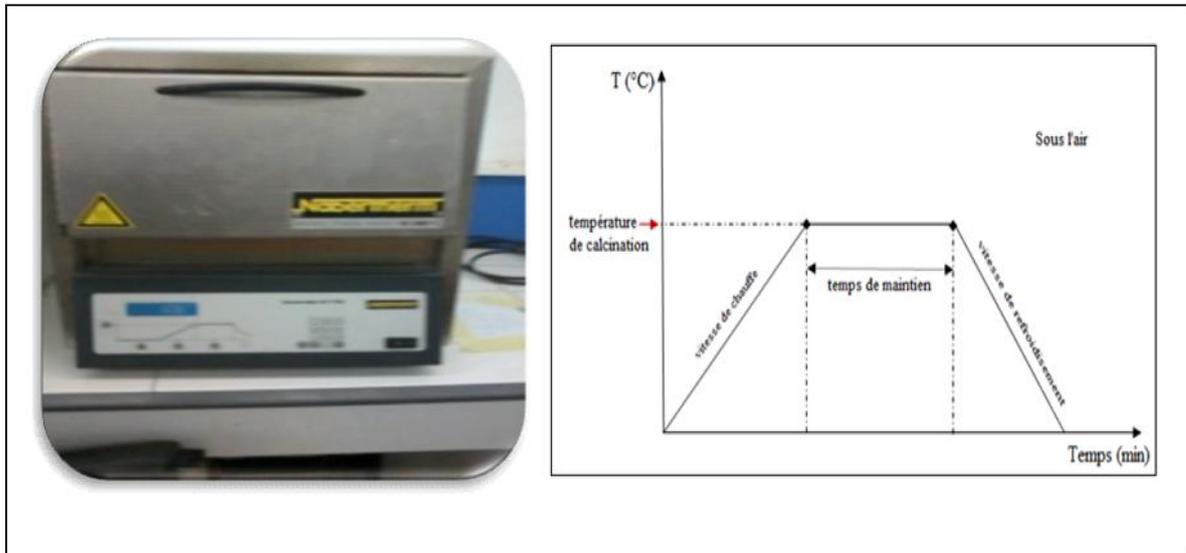


**Figure II.2 :** Principales étapes de formation et de caractérisation de la phase pérovskite des poudres de PZT non dopée et dopée par voie solide.

### ○ (b) Calcination

La calcination est l'opération la plus délicate dans la méthode de préparation à voie solide. Elle a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définie. Dans ce but, les échantillons placés sur une plaque en céramique sont soumis à un cycle thermique au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase pérovskite du PZT <sup>[31]</sup>.

La calcination de nos échantillons a été effectuée dans un four (*Nabertherm-D 2804-Lilienthal/Bremenau*) à régulation programmable permettant d'ajuster les principaux paramètres du traitement, qui influent directement sur la formation de la phase recherchée, qui sont : la *température*, la *vitesse de montée en température*, la *durée du palier thermique* et la *rampe de refroidissement* (Fig. II.3).



**Figure II.3 :** Four programmable et Schéma de cycle de calcination.

Il est utile de signaler qu'une analyse thermique différentielle/ thermogravimétrique (ATD/ATG), qui va être détaillée dans la suite de ce chapitre, est nécessaire pour prévoir à l'avance et/ou confirmer, la température de calcination de nos échantillons.

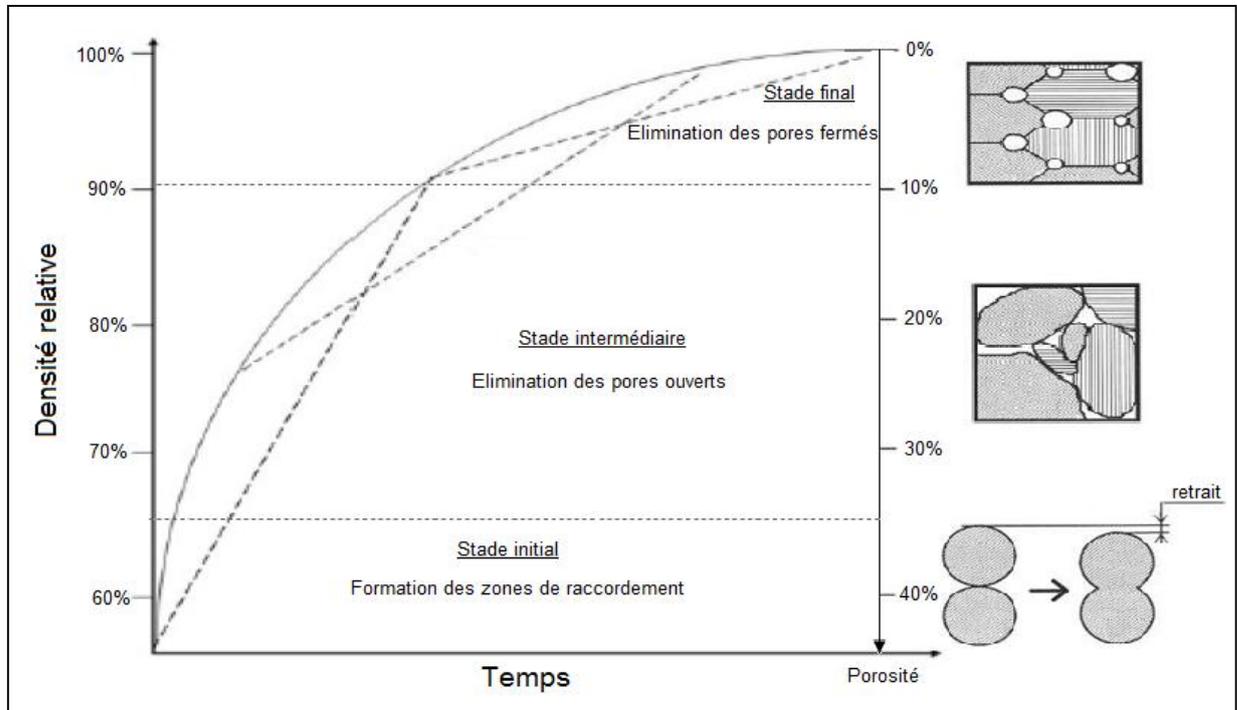
### II.3.2.2 Partie ②- Frittage des céramiques massives de PZT

#### II.3.2.2.1 Description du mécanisme de frittage

Le procédé le plus général pour l'obtention des pièces massives en céramique est le frittage <sup>[32-34]</sup>. C'est une étape centrale dans la fabrication des composés céramiques, en raison de l'impact important de ce procédé sur la plupart des propriétés <sup>[35-41]</sup>.

Le frittage permet de transformer le comprimé de poudre en une masse solide et cohérente par l'effet de la température. La température appliquée est normalement inférieure à la température de fusion du constituant principal. Ce deuxième traitement thermique a pour but de densifier la céramique, en permettant aux grains de croître, diminuant ainsi la porosité <sup>[42]</sup>.

Trois stades, dont chacun recouvre partiellement le suivant, peuvent être distingués, durant la montée en température et le palier de frittage afin de décrire l'évolution de la densification de la céramique (Fig. II.4) [43] :



**Figure II.4 :** Succession schématique des différentes étapes de frittage d'une céramique massive. [43]

✓ **Stade initial** : dans ce stade, il se forme des zones de raccordement entre les grains. Ce phénomène est activé par des mécanismes de diffusion, évaporation-condensation, et il se termine quand la taille de ces zones de raccordement, joints de grains, devient proche de 50% du rayon de grain (la densité relative  $d_r < 65\%$ ) (élimination de la porosité ouverte).

✓ **Stade intermédiaire** : durant ce stade, les pores ouverts diminuent de volume, jusqu'à se scinder en de nombreux pores fermés. Il y a ainsi, densification suite à l'élimination des pores ouverts ( $65\% < d_r < 92\%$ ).

✓ **Stade final** : enfin les grains grossissent et les porosités fermées sont progressivement éliminées ( $92\% < d_r < 100\%$ ).

Dans les deux dernières phases du frittage, on constate une prédominance des phénomènes de diffusion en volume et au joint de grain. Pour optimiser le frittage, il faut donc privilégier les mécanismes de diffusions en volume et aux joints de grains. Cependant, la

densification et la croissance des grains sont deux phénomènes en compétition lors du frittage, le grossissement des grains étant inévitable.

### II.3.2.2 Paramètres influençant le frittage

Le frittage est une opération très délicate dans la densification des céramiques. Elle dépend essentiellement de la granulométrie des poudres de départ, du profil de température (cinétique et palier) et de l'atmosphère de frittage. Ces paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition de la céramique [38,44,45], qui peuvent ainsi entraîner certains défauts microscopiques tels que : les agglomérats, les pores, les impuretés chimiques,....etc. Ceci peut sans doute expliquer l'abondance dans la littérature des questions se posant sur la compréhension des différents mécanismes et paramètres de frittage [34,46]. Ainsi, il est nécessaire de contrôler de façon précise les cycles thermiques de frittage imposés aux pièces céramiques afin d'obtenir un matériau plus dense et plus homogène, avec moins d'impuretés.

### II.3.2.3 Préparation des échantillons pour frittage

Trois principales étapes sont réalisées pour la préparation des échantillons de PZT pour le frittage : *le broyage, la mise en forme et le frittage* (Fig. II.5).

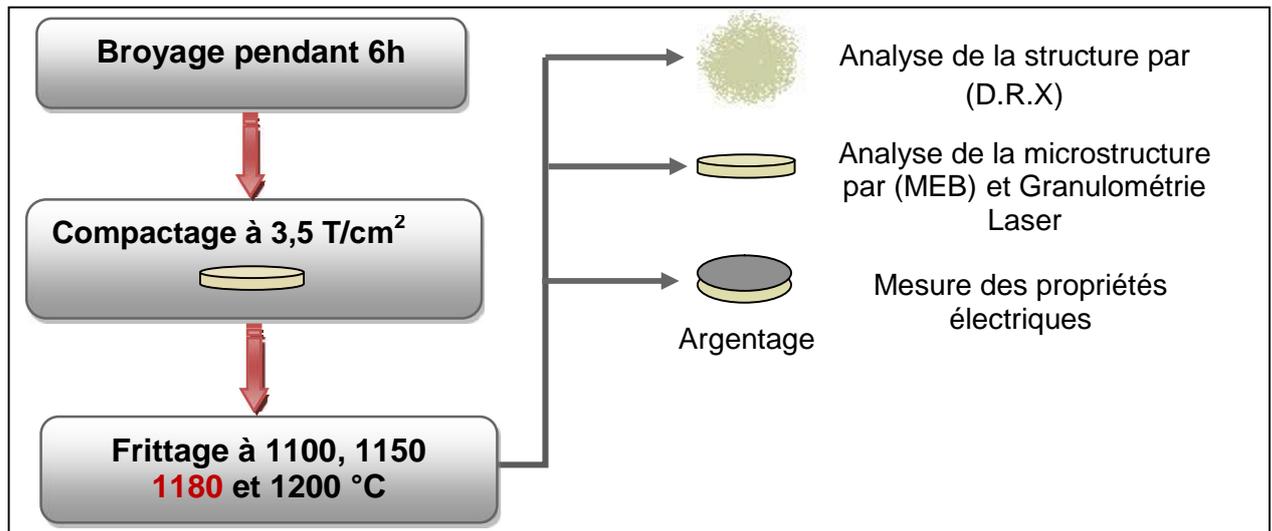


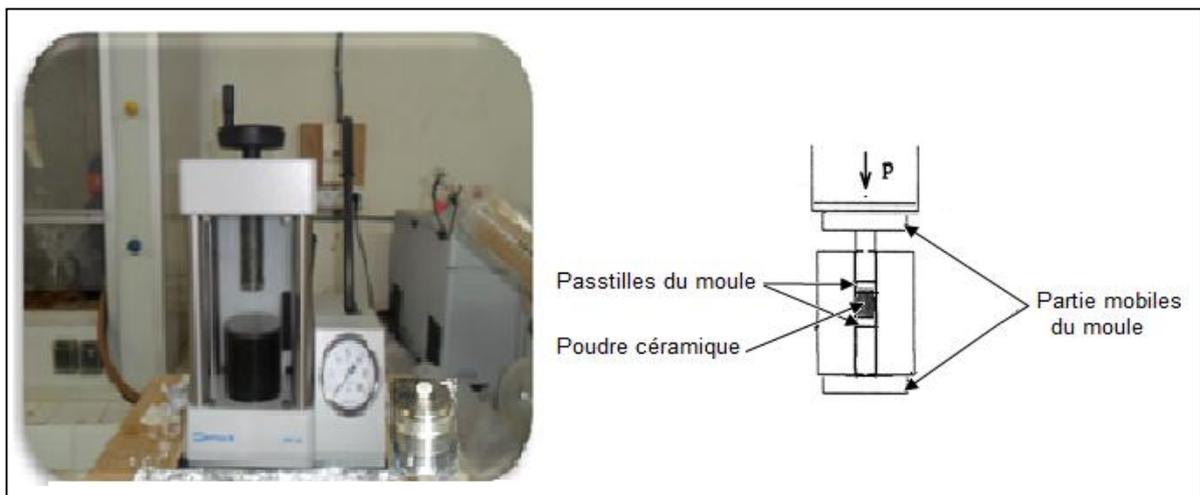
Figure II.5: Principales étapes de préparation des échantillons de PZT pour frittage.

### ☉ (a) broyage

Les échantillons calcinés sont broyés pendant six heures. Le broyage a pour but, la réduction des agglomérats ou agrégats formés lors de la calcination et l'homogénéisation de la poudre. En plus, la taille des particules diminue avec la durée de broyage.

### ○ (b) Mise en forme

La mise en forme de nos échantillons est faite dans une matrice cylindrique, moule en acier, sous pression uni-axiale en utilisant une presse hydraulique de type *Retsch PP29* avec une pression variant de 1,5 à 3,5 tonnes par  $\text{cm}^2$  (Fig. II.6). Un liant organique, (solution aqueuse d'alcool polyvinylique APV à 5% en masse dans l'eau), est ajouté, en quelques gouttes, pour favoriser le glissement des grains les uns par rapport aux autres et homogénéiser la pression lors de cette mise en forme [6,8,47]. Ce liant est ensuite éliminé par traitement thermique.



**Figure II.6 :** Presse hydraulique utilisé pour la mise en forme des pastilles et schéma du moule de pressage.

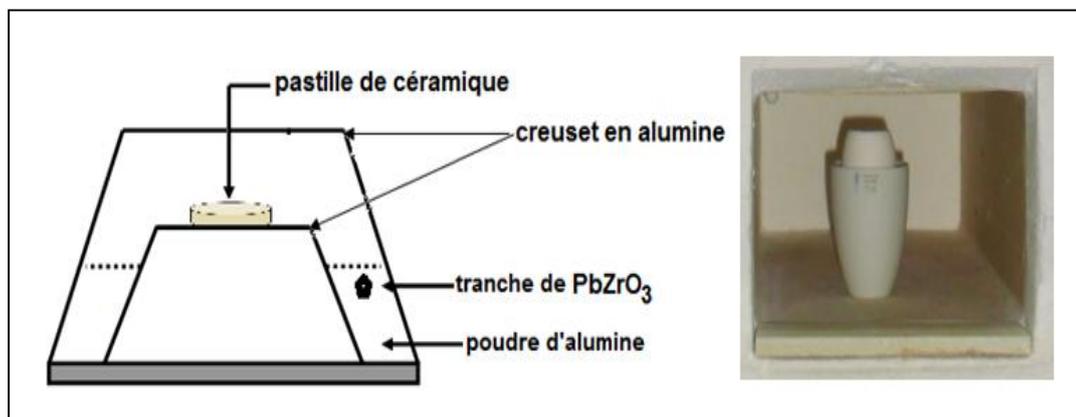
L'opération de pressage se résume en une montée contrôlée en pression jusqu'à  $3,5 \text{ T/cm}^2$  et une descente en pression qui se fait lentement pour éviter un relâchement brutal des contraintes internes susceptibles de provoquer la dégradation des céramiques crues. Les échantillons prennent alors des formes cylindriques :

Forme :  $\phi = \sim 13 \text{ mm}$ ,  $e = \sim 1 \text{ mm}$  ( $\sim 1 \text{ g}$  de poudre)

Les pastilles ainsi réalisées sont pesées afin de contrôler par la suite leurs pertes de masse (masse avant et après frittage). L'objectif de cette partie de compaction est d'obtenir des échantillons avec la meilleure compacité accrue possible.

### ○ (c) Frittage

Le frittage de nos pastilles de PZT (pure et dopée) est effectué dans le même four programmable utilisé précédemment pour le traitement thermique de calcination. Le frittage se fait, en utilisant des creusets en alumine, sous une atmosphère saturée de plomb pour éviter la volatilisation de l'oxyde de plomb qui est très volatile à  $T = 900^{\circ}\text{C}$  [48] mais, qui forme une phase liquide et rend la diffusion de matière plus facile et accélère le frittage [37,49,50]. Pour cela, une poudre de  $\text{PbZrO}_3$ , choisie comme poudre d'enrobage en maintenant une tension de vapeur en  $\text{PbO}$  supérieur à celle de la céramique à fritter [6,8,36,50], est introduite en sandwich dans le creuset de frittage qui contient de la poudre d'oxyde d'Aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Fig. II.7). Cette dernière sert également de tampon thermique pendant le refroidissement du four.



*Figure II.7: Dispositif de frittage.*

La température optimale de frittage de nos échantillons est déterminée par des essais sur des pastilles frittées à des températures comprises entre  $1100$  et  $1200^{\circ}\text{C}$ . Le cycle de frittage comporte une montée lente en température de  $2^{\circ}/\text{min}$  jusqu'à la température définie. La durée du palier est de 2 heures sous atmosphère d'air. La descente s'effectue avec une cinétique très lente par refroidissement naturel lié à la coupure du chauffage du four.

La perte de masse pour nos échantillons est contrôlée en pesant chaque pastille avant et après frittage ( $\Delta m$ ), elle ne doit pas dépasser les 2 %. L'étude de la densité de ces échantillons nous permet de déterminer la température optimale de frittage. Il est utile de noter qu'une diminution des dimensions ou retrait, subie par la pastille, est observée. Le retrait traduit une augmentation de compacité de la pastille qui atteint au moins 95%. Cette dernière se définit comme le rapport de la densité effective à la densité théorique (calculée à partir des résultats de la diffraction des rayons X).

## II.4. Techniques expérimentales de caractérisation : Analyses et Appareillages

Dans ce chapitre nous présentons également les différentes techniques expérimentales de caractérisation de nos échantillons au cours du processus d'élaboration.

### II.4.1. Analyse thermique ATD-ATG

#### a. Principe de l'analyse

L'étude des propriétés d'un matériau nécessite généralement l'analyse préliminaire de sa formation par différents dispositifs expérimentaux. Il est donc intéressant et parfois indispensable d'utiliser des dispositifs couplés pour obtenir des informations complémentaires avec une parfaite identité des conditions opératoires et un gain de temps appréciable.

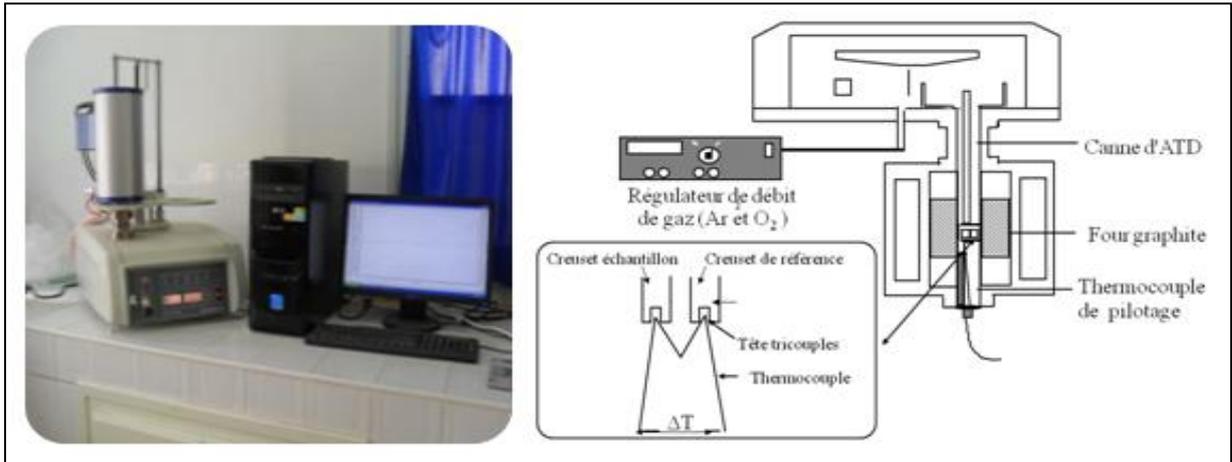
Les appareils couplés permettent d'obtenir simultanément les courbes d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (*ATD* et *ATG*), qui donnent le flux de matière mis en jeu :  $dm/dt$ . Ces techniques permettent notamment de déterminer les chemins réactionnels et de définir la température de formation du nouveau matériau.

L'*ATD* repose sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la poudre pendant les transformations physiques/chimiques qu'elle subit. On enregistre, au cours d'un cycle thermique à vitesse contrôlée, la différence de température entre l'échantillon et un matériau de référence thermiquement inerte.

L'*ATG* quand à elle, consiste à enregistrer les variations de masse, au cours de cycle thermique, liées à des réactions chimiques ou à des départs de constituants volatils adsorbés ou combinés dans le matériau. Les températures où interviennent ces pertes de masses constituent des informations complémentaires à celles obtenues par *ATD*.

#### b. Dispositif expérimental

La décomposition thermique de nos poudres céramiques qui conduit à la formation de la phase PZT a été effectuée à l'aide d'une thermo-balance qui comporte trois parties fondamentales, la balance qui assure la pesée en contenu de l'échantillon, un four avec sa régulation de la température et le dispositif automatique d'enregistrement. Elle est de type *L70/2171 Thyristor-Power Supply* (Fig. II.8).



**Figure II.8:** Dispositif d'analyse thermique ATD-ATG. (Univ. BISKRA).

Nos échantillons sous forme de poudre, de quelques dizaines de mg jusqu'à 50 mg, sont mis dans des nacelles en alumine. Les mesures sont effectuées de l'ambiante jusqu'à la température souhaitée (900°C), avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min.

## II.4.2 Analyses de la morphologie et la microstructure

### II.4.2.1. Masse volumique (ou Densité) et Porosité

La masse volumique d'une céramique, appelée aussi densité, est une grandeur physique très importante, compte tenu de l'impact direct de cette grandeur sur les propriétés structurales et électriques de la céramique. Elle dépend fortement de la température de frittage et elle peut être influencée par les densités des éléments constituants, ou modifiants, cette céramique.

Les mesures de la densité de nos échantillons solides, sous forme pastille, ont été réalisées à l'aide d'un pycnomètre à Hélium de type *AccuPyc 1330 –MICROMERITICS* (Fig. II.9).



**Figure II. 9:** Pycnomètre à Hélium, *AccuPyc1330*. (LMP. Univ. RENNES1 (FRANCE)).

La densité est déterminée par pesée, sur une balance de précision, et par mesure du volume de chaque échantillon. Le volume est déterminé en mesurant à température ambiante, la variation de pression d'Hélium entre deux chambres calibrées : la chambre échantillon (cellule de mesure) et la chambre d'expansion. En utilisant l'Hélium, on atteint par cette mesure la densité squelettique de la céramique. L'appareil peut mesurer un volume 'V' allant jusqu'à 12 cm<sup>3</sup>, avec une précision de ± 0.01% du volume de la chambre échantillon. Le volume de nos échantillons est en fait mesuré selon un cycle de 5 à 10 analyses (voir *Annexe II.1*). L'erreur commise sur la mesure de la masse volumique (densité) est majorée à ± 0,005 g.cm<sup>-3</sup>.

La densité relative  $D$  ou compacité  $C$ , définie par la relation (1), donne les premières informations sur l'état de densification du matériau après le traitement thermique.

$$D_r = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{th}} \quad (eq.1)$$

où :

$\rho_{exp}$  : la densité expérimentale de la céramique obtenue après frittage. Elle est égale au rapport de la masse ( $m$ ) de la pastille frittée par son volume (forme cylindrique; diamètre ( $\emptyset$ ) et épaisseur ( $e$ )):

$$\rho_{exp} = \frac{m}{f \left( \frac{\emptyset}{2} \right) e} \quad (eq.2)$$

$\rho_{th}$  : la densité théorique calculée à partir de la composition chimique et de la structure cristalline de l'échantillon, obtenue à partir des résultats de la diffraction des rayons X fournissant les paramètres de maille, donc le volume théorique de celle-ci:

$$\rho_{th} = \frac{Z M}{V N_A} \quad (eq.3)$$

où :

$Z$  : le nombre de motifs par maille élémentaire ;

$M$  : la masse molaire du composé ;

$V$  : le volume de la maille élémentaire ;

$N_A$  : le nombre d'Avogadro.

Un paramètre critique, inversement proportionnel à la densité, qu'on peut en plus par lequel vérifier la densification de nos céramiques est la porosité. Elle est donnée par la formule suivante :

$$\text{Porosité } (p) (\%) = \frac{V_{\text{apparent}} - V_{\text{squelettique}}}{V_{\text{apparent}}} \times 100 \quad (\text{eq.4})$$

où :

$V_{\text{apparent}}$  : le volume calculé à partir du diamètre et de l'épaisseur de la pastille;

$V_{\text{squelettique}}$  : est le volume mesuré par le pycnomètre.

Notons ici, que la porosité peut être aussi exprimée par la relation :

$$\text{Porosité } (p) (\%) = 1 - \frac{V_{\text{th}}}{V_{\text{exp}}} \times 100 \quad (\text{eq.5})$$

## II.4.2.2. Analyse granulométrie Laser

### a. Principe de l'analyse

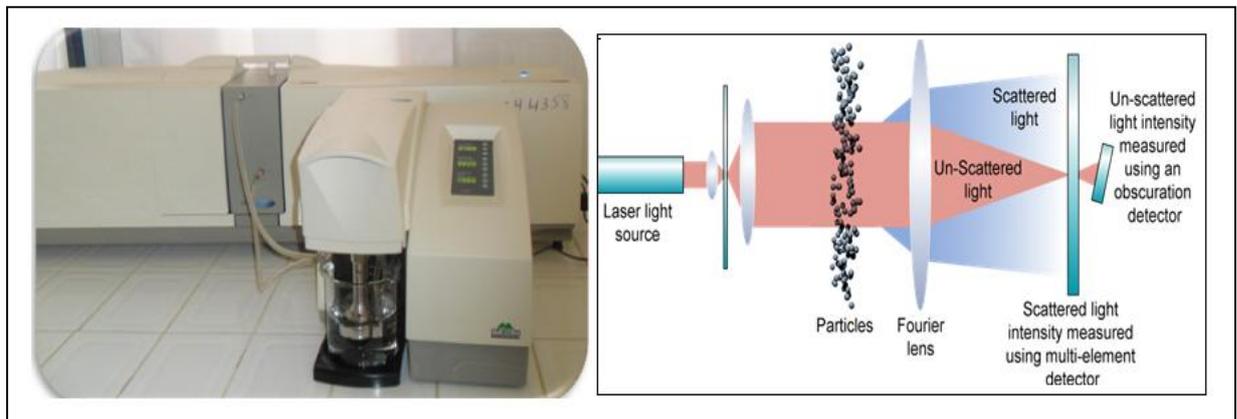
L'analyse granulométrique est l'opération consistant à étudier la répartition des différents grains d'un échantillon, en fonction de leurs caractéristiques (forme, taille, ...etc).

La répartition granulométrique est déduite de l'interaction entre l'ensemble de particules, constituants l'échantillon, et le faisceau laser incident par l'analyse de la tache de diffraction du faisceau. La grandeur mesurée est un diamètre équivalent de diffraction.

### b. Dispositif expérimental

Les mesures granulométriques sont effectuées pour nos échantillons en poudre en utilisant un granulomètre à diffusion laser de type *Malvern-MASTERSIZER 2000-HYDRO 2000MU voie liquide* (Fig II.10).

L'appareil est typiquement constitué de cinq sous-ensembles : un système de dispersion de la poudre - un système de mise en circulation de la poudre - un ensemble électronique d'amplification des signaux de mesure - un banc optique - un microordinateur. Cet appareil permet de mesurer les tailles des particules dans la plage 0,02 à 2000  $\mu\text{m}$ .



**Figure II.10:** Granulomètre à diffusion laser (Mastersizer -2000).(Univ.BISKRA).

Ainsi, La poudre est mise en suspension dans 600 à 700ml d'eau en ajoutant un dispersant (0,6g), mais qui ne doit pas dissoudre les particules, comme l'hexaméthaphosphate de sodium ( $\text{Na}_6\text{O}_{18}\text{P}_6$ ) et en utilisant les ultrasons, pendant 15 minutes, afin d'éliminer les agglomérats. Le premier résultat fourni par le granulomètre est la répartition en volume dans la population (échantillon), c'est-à-dire la répartition des sphères équivalentes qui pour le même volume occupé que par l'échantillon mesuré, conduit au même spectre. Les résultats sont fournis de façon numérique et graphique, donnant à la fois l'histogramme de répartition des classes, et la courbe du cumulé. Par ailleurs, de manière à valider les résultats obtenus, il est toujours préférable de les comparer à des observations en microscopie électronique.

### II.4.2.3. Analyse par MEB et EDS

#### a. Principe de l'analyse

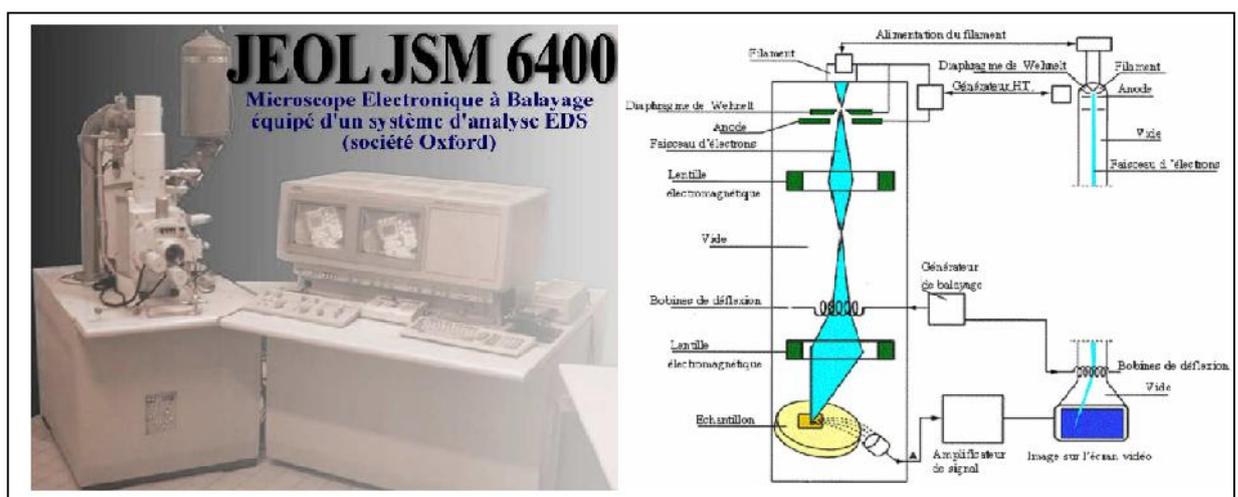
La microscopie électronique à balayage (*MEB*) est une technique d'analyse basée sur les interactions électrons-matière, permettant de produire des images en haute résolution de la surface ou de la tranche d'un échantillon.

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 des lentilles magnétiques balaye la surface de l'échantillon qui, en réponse, remet, des électrons secondaires, rétrodiffusés, Auger et des rayons X, (*Fig. II.11*). De, par leurs faibles énergies (environ 50 eV), les électrons secondaires (SE) 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

(la forme, la taille des grains et la microporosité des céramiques) dans une large gamme de grossissements. Les électrons rétrodiffusés (BSE) 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 <sup>[51]</sup>. On parle donc, de contraste chimique ou de numéro atomique. Ainsi, les électrons rétrodiffusés peuvent fournir des images permettant une analyse chimique qualitative d'un échantillon (homogénéité chimique).

### b. Dispositif expérimental

Les micrographies préliminaires de nos échantillons calcinés ont été réalisées à l'aide d'un microscope de type *JEOL JSM -6390*, au laboratoire des Rayons X de l'Université de Biskra. Les micrographies de nos échantillons frittés sont obtenues à l'aide d'un microscope de type *JEOL JSM- 6400*, au centre d'analyse de C.M.E.B.A (Centre de Microscopie Electronique à Balayage et micro-Analyse) de l'Université de Rennes I (France) (*Fig. II.11*). Le MEB utilisé travail avec un grandissement allant de 500 à 20000 et des tensions accélératrices de 10 à 15 kV. Il est couplé à un système de microanalyse des rayons X: EDS *Oxford* (Energy Dispersive X ray Spectroscopy) (logiciel d'Oxford Link).



**Figure II.11:** Microscope électronique à balayage *JEOL JSM- 6400*,  
Schéma de pénétration du faisceau d'électron dans un échantillon en MEB.

En raison du caractère d'isolant électrique de nos céramiques, l'observation à l'aide du *MEB* a nécessité la métallisation préalable des échantillons (pastilles) par une fine couche d'Or-palladium ou de carbone, qui assure l'évacuation des charges suite au bombardement de l'échantillon par le faisceau primaire d'électrons. Cette technique permet d'obtenir une meilleure résolution de l'image.

La microanalyse utilise le système *EDS* dont le principe repose sur le fait que l'échantillon irradié émet également des photons X (rayons X) qui proviennent du réarrangement du cortège électronique des atomes après ionisation et qui sont caractéristiques des atomes émetteurs : cette méthode permet donc de faire une analyse chimique locale (qualitative). L'intensité du rayonnement X, proportionnelle à la quantité d'atomes présents dans le matériau, permet après étalonnage, l'analyse semi-quantitative. L'analyse qualitative et semi-quantitative a été réalisée grâce au logiciel *Oxford* qui interface le *MEB*. Le chevauchement des pics d'énergie amène des incertitudes lors de la quantification et rend impossible la détection de certains éléments quand ils sont en très faibles quantités.

### II.4.3 Analyse de la structure cristalline par DRX

L'analyse par diffraction des rayons X (*DRX*) sur poudre est une méthode commode pour identifier le matériau et sa structure cristalline appréciée sa pureté en identifiant d'éventuelles phases secondaires, et de déterminer les paramètres de maille, ainsi que de calculer la taille moyenne des cristallites « $D_{DRX}$ » (élargissement de pics de diffraction).

#### a. Principe de l'analyse

La poudre, constituée d'une infinité de grains (cristallites), est bombardée par un faisceau de rayon X monochromatique de longueur d'onde connue produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (*fentes Soller*) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est placé sur un porte échantillon qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires (*hkl*). Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille des plans donnant lieux à la diffraction, c'est à dire pour lesquels la relation de *BRAGG* est vérifiée.

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n$$

(eq. II.6)

où :

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,

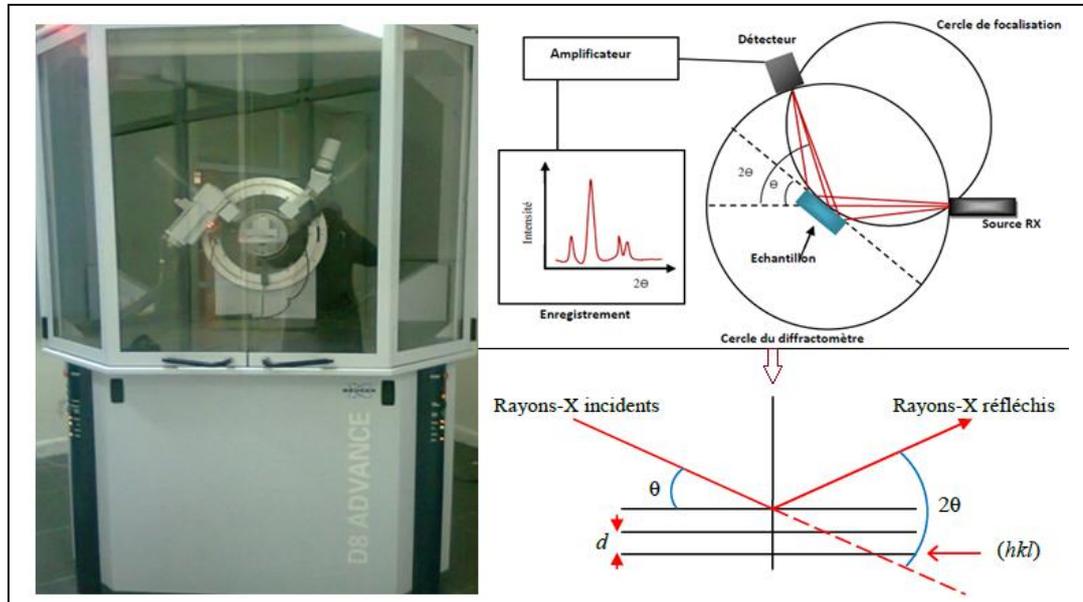
$n$  : Nombre entier,

$\theta$  : Angle de diffraction,

$d_{hkl}$  : Distance interréticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices  $h, k, l$ .

La figure II.12 montre une représentation schématisée d'un diffractomètre à poudre avec un montage en réflexion dit de Bragg-Brentano. Un détecteur mesure l'intensité du rayonnement (X) diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence ( $\theta$ ), l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc ( $2\theta$ ). Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme  $I = f(2\theta)$ .

Les diffractogrammes sont ensuite comparés à ceux de la base de données de l'ICDD-PDF2 (international Center for Diffraction Data, *ex-JCPDS* (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) correspondant à des matériaux de référence. Le logiciel de dépouillement utilisé pour l'indexation des différentes raies est l'X'Pert High Score Plus.



**Figure II.12 :** Diffractomètre à compteur BRUKER-AXE- D8,  
Principe du diffractomètre à poudre (Bragg-Brentano).

Une autre information que l'on peut obtenir de l'analyse par diffraction de RX, est la taille moyenne des cristallites ou longueur de cohérence. Il existe plusieurs méthodes pour l'évaluer. La plus connue est la méthode de Scherrer <sup>[52-54]</sup>.

Dans tous les cas, on considère la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic (Fig.II.13). On peut évaluer la taille moyenne des cristallites en appliquant la relation suivante :

$$D_{DRX} = \frac{k \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos \theta} \quad (eq. II.7)$$

avec :

$D_{DRX}$  : taille des cristallites du pic considéré,

$k$  : facteur de correction d'élargissement instrumental (voisin de 1 (0,9)),

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement X,

FWHM : largeur à mi-hauteur du pic de diffraction à  $\theta$ ,

$\theta$  : angle de diffraction.

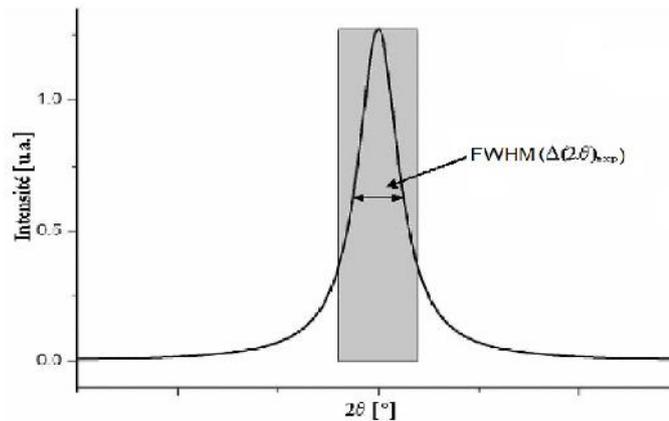


Figure II.13: Principe de détermination de la grandeur cristallites.

### b. Dispositif expérimental

Les diffractogrammes de nos poudres calcinées à différentes températures, vitesses de chauffe et temps de maintien sont réalisés au laboratoire des Rayons X de l'Université de Biskra à l'aide d'un diffractomètre vertical *BRUKER-AXE*, modèle *D8* (Fig. II.12) utilisant le rayonnement  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,541838 \text{ \AA}$ ) d'une anticathode de cuivre avec une tension d'accélération de 40kV et un courant de 40 mA. Ils sont enregistrés entre 10 et 90 degrés en  $2\theta$  à l'ambiante et avec un système automatique de comptage point par point avec un pas de  $0.02^\circ$ .

Les diffractogrammes de nos poudres frittées sont réalisés à l'ambiante au laboratoire des Rayons X de l'Université de Rennes1 à l'aide d'un diffractomètre à poudre vertical *PANalytical X'Pert MPD* utilisant la radiation  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ) d'une anticathode de cuivre. Ils sont enregistrés entre 5,01 et 89,98 degrés en  $2\theta$  avec un pas de  $0.026^\circ$ . Les phases sont ensuite identifiées par interrogation de la base de données ICDD PDF-2 du programme Search/Match.

Les taux de phase rhomboédrique et tétragonale sont déterminés à partir des intensités des pics  $(200)_R$  pour la phase rhomboédrique et  $(002)_T$ ,  $(200)_T$  pour la phase quadratique, dans le domaine angulaire  $(43^\circ - 47^\circ)$  en  $2\theta$  (Fig. II.14), selon les expressions:

$$R (\%) = \frac{I_{(200)_R}}{I_{(200)_T} + I_{(002)_T} I_{(200)_R}} \times 100 \quad (\text{eq.II.8})$$

$$T (\%) = \frac{I_{(200)_T} + I_{(002)_T}}{I_{(200)_T} + I_{(002)_T} I_{(200)_R}} \times 100 \quad (\text{eq.II.9})$$

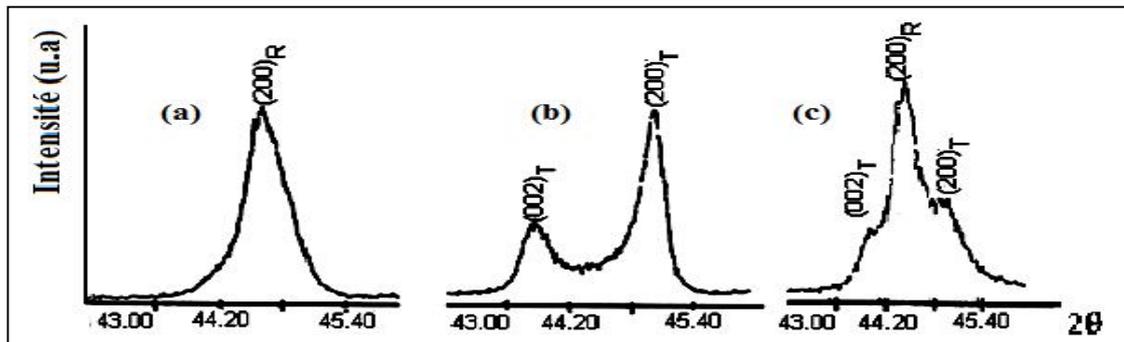


Figure II.14: Diffractogrammes typiques des phases: (a) rhomboédrique (R), (b) tétragonale (T) et (c) la phase tétragonale-rhomboédrique (T+R) <sup>[55]</sup>.

Le traitement des diffractogrammes et la détermination des paramètres de mailles ont été effectués à l'aide de logiciel X'Pert Plus. La déconvolution des pics pour déterminer les taux de phase en présence est faite par Profile Fit fournis par Panalytical.

## II.4.4 Analyses spectroscopiques

### II.4.4 1 Analyse par FTIR

#### a. Principe de l'analyse

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR: *Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy*) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon analysé. Dans les céramiques de structure pérovskite, l'étude des spectres d'absorption en infrarouge permet d'identifier les bandes B-O et O-B-O de la structure  $ABO_3$  <sup>[56,57]</sup>, confirmant ainsi la formation de la phase pérovskite recherchée. La grandeur physique placée en ordonnée de ces spectres infrarouges peut être soit la transmission :  $T = I / I_0$ , soit l'absorbance :  $A = -\log(T)$ , où  $I_0$  et  $I$  représentent respectivement les intensités incidente et transmise par l'échantillon.

### b. Dispositif expérimental

Les échantillons à analyser se présentent sous forme de pastille. Elles sont préparées par un mélange de 0,2 g de KBr (desséché) et 0,001 g de l'échantillon qui est broyé dans un mortier en agate et ensuite comprimé par une presse hydraulique. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à Transformée de Fourier de type *FTR-8400S SHIMADZU* (Fig. II.15) qui réalise une analyse simultanée dans la gamme de nombres d'onde compris entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

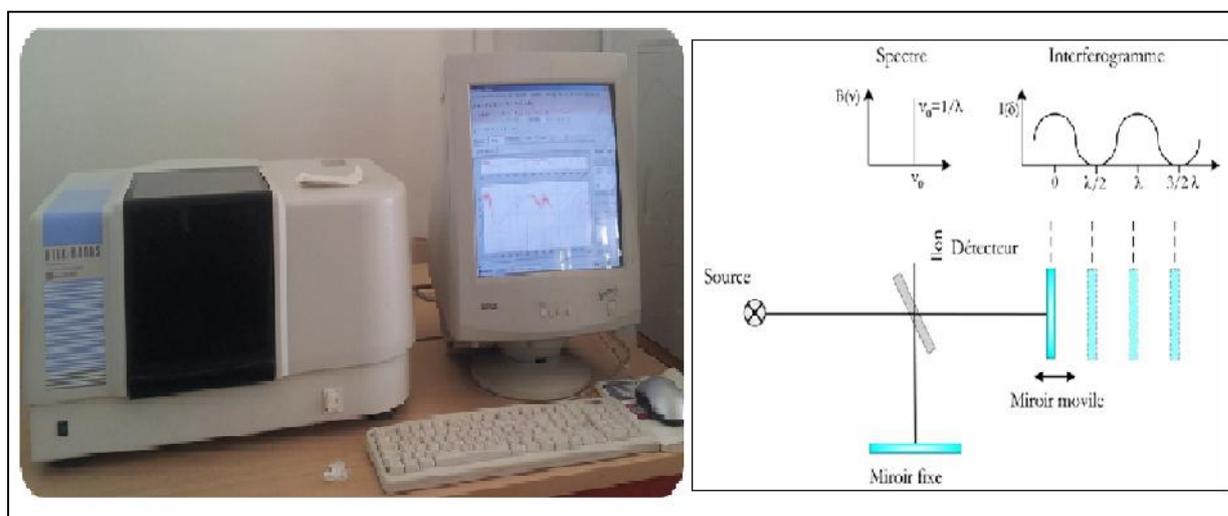


Figure II.15: Spectrophotomètre FTIR-8400S SHIMADZU. (Univ. de BISKRA).

### II. 4.4.2. Analyse par Spectroscopie RAMAN

La Micro-spectrométrie Raman est une technique d'analyse qui se révèle bien adaptée à la caractérisation vibrationnelle ou chimique des matériaux polaires <sup>[58-62]</sup>. C'est une méthode non destructive, rapide, et surtout elle est sensible à l'ordre à courte distance, ce qui permet d'obtenir des informations différentes et complémentaires des techniques de diffraction et de mesure diélectrique. Il s'agit de la méthode spectroscopique dotée de la meilleure résolution (un micron) pour l'identification, à température ambiante, la nature du composé (à la fois sa structure et sa composition chimique). Elle permet de détecter de très faibles variations structurales en fonction d'un paramètre externe (température, pression, contrainte etc.) ce qui fait d'elle un outil idéal pour étudier des transitions de phase structurales. Elle permet aussi de détecter la présence d'impuretés en faible quantité (0.5%).

### a. Principe de l'analyse

L'application de la méthode *RAMAN* à l'étude des céramiques ferroélectriques repose sur le principe des vibrations des atomes dans le réseau cristallin (grâce au lien étroit entre la ferroélectricité et la dynamique du réseau cristallin). Un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu de fréquence  $\nu_0$ , est focalisé sur l'échantillon à analyser. L'énergie  $E_0$  de la radiation incidente est définie par la relation suivante :

$$E_0 = h \nu_0 = h \frac{c}{\lambda_0} \quad (\text{eq.II.10})$$

Avec :

- $\nu_0$ : fréquence de la radiation incidente,
- $h$ : constante de Planck ( $h = 6.63 \times 10^{-34}$  J.s),
- $\lambda_0$ : longueur d'onde de la radiation incidente et  $c$ : vitesse de la lumière dans le vide ( $3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$ ).

Les photons incidents sont en grande partie réfléchis, transmis ou absorbés et une partie plus faible est diffusée (changement de direction de propagation n'obéissant pas aux lois de l'optique géométrique) :

- ✓ Une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence  $\nu_0$  que la radiation incidente, c'est la diffusion *Rayleigh* qui est élastique.
- ✓ Une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence : c'est la diffusion *Raman* qui est inélastique : elle représente environ 1 photon Raman pour  $10^8$  photons incidents.

La diffusion Raman correspond à l'interaction de la polarisabilité du composé avec la radiation incidente, entraînant un moment dipolaire induit dans le composé et l'émission d'un photon Raman. La *figure II.16* ci-dessous illustre les deux mécanismes de diffusion Raman pour deux niveaux d'énergie séparés par une énergie  $h \nu$ .

- Si la fréquence  $\nu_0 - \nu$  du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident ( $\nu_0$ ), il y a gain d'énergie vibrationnelle pour le composé (et perte d'énergie pour le photon) : on parle de *raie Stokes*.
- Si au contraire le photon incident est diffusé à une fréquence  $\nu_0 + \nu$ , il y a perte d'énergie vibrationnelle pour le composé (et gain d'énergie pour le photon) : on parle de *raie anti-Stokes*.

L'intensité de la diffusion anti-Stokes décroît rapidement lorsque augmente car la population du niveau excité diminue (conformément à la loi de Boltzmann). C'est pourquoi en diffusion Raman on ne considérera que les raies Stokes, plus intenses.

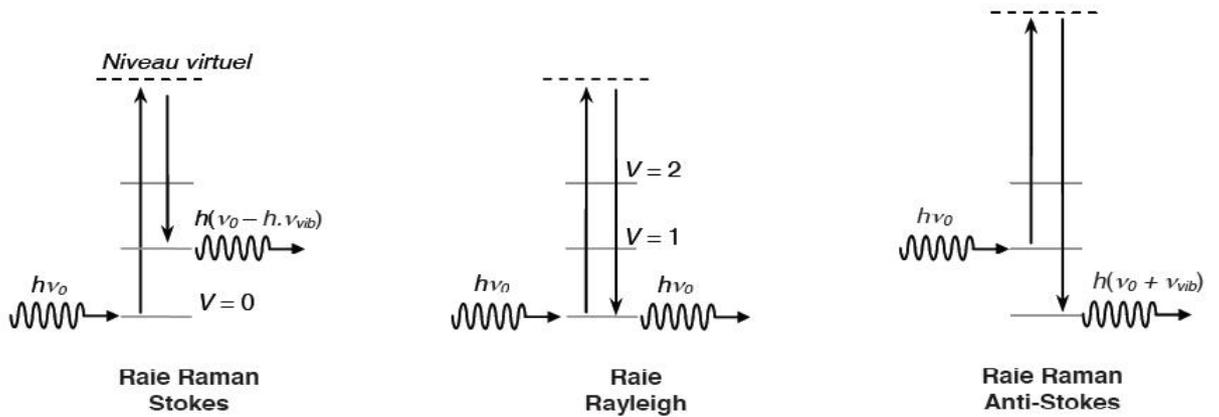


Figure II.16: Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman.

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé : si l'on considère les raies Stokes, cette différence est positive, et elle est nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh. En pratique, il est d'usage de convertir cette différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé en nombre d'onde (Fig. II.17)

Le nombre d'onde  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) est défini par la relation suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\hat{\nu}}{c} \tag{eq.II.11}$$

Avec  $\lambda$  : longueur d'onde de la radiation (cm),  $\hat{\nu}$  : fréquence de la radiation (Hz).

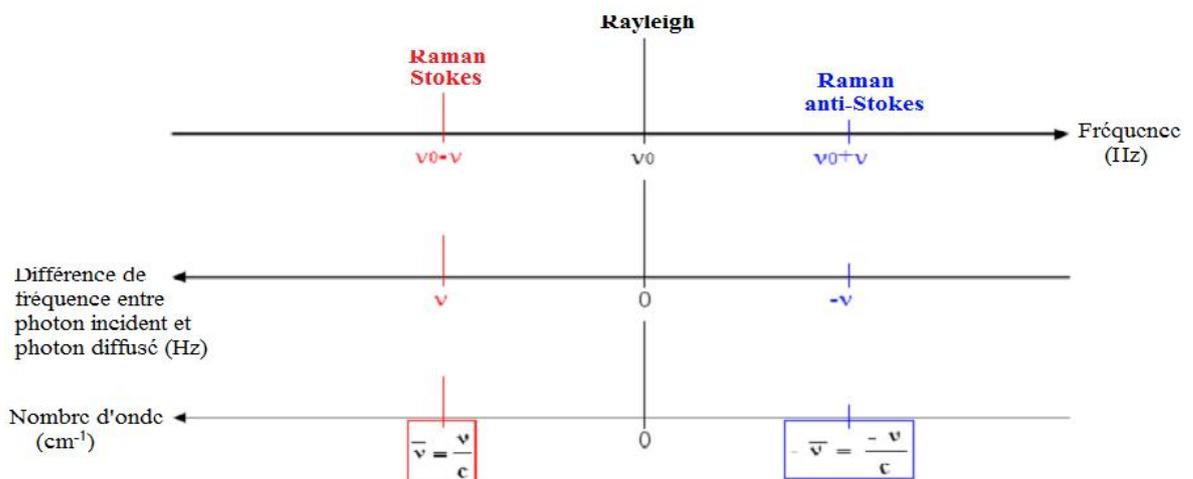
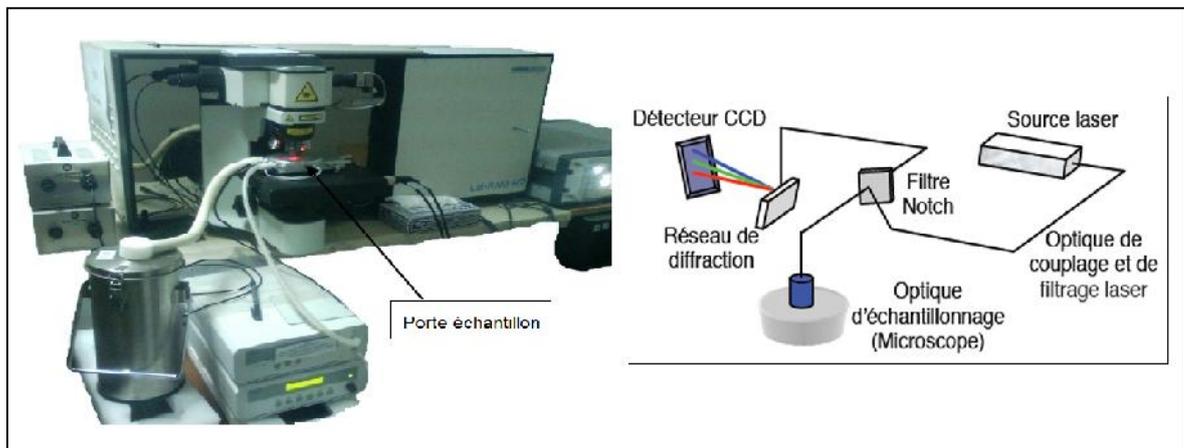


Figure II.17 : Correspondance entre fréquence et nombre d'onde.

**b. Dispositif expérimental**

Les spectres Raman pour nos échantillons sont enregistrés à température ambiante en fonction de la composition à l'aide d'un spectromètre Raman HR800. Ils sont réalisés au laboratoire des matériaux ferroélectriques (LMF) de l'Université de SFAX (Tunisie).

L'appareillage de spectrométrie Raman est schématisé sur la figure II.18 et il est constitué de quatre parties:



*Figure II. 18 : Spectromètre Raman HR800.*

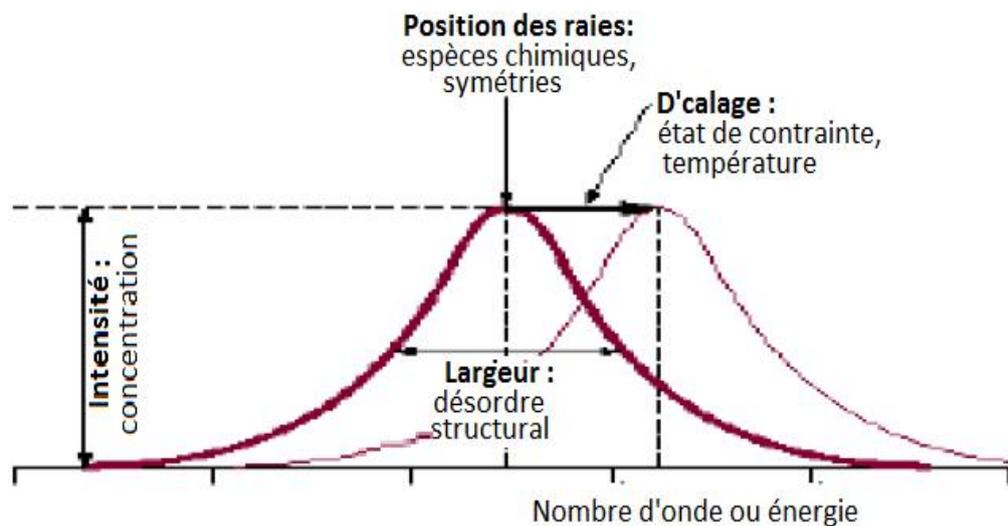
- Lumière excitatrice : La source de lumière est un laser Hélium polarisé de longueur d'onde =  $632,81\text{nm}$  (rouge).
- Microsonde à effet Raman: Elle est constituée par l'association d'un microscope optique à un spectromètre Raman. La microsonde permet une résolution spatiale (taille du spot du faisceau incident) de l'ordre du mm. Toutes nos mesures sont réalisées en utilisant la microsonde avec l'objectif x50. Ce dernier focalise le faisceau laser incident au niveau de l'échantillon. La lumière diffusée est collectée par le même objectif (il s'agit donc d'une rétrodiffusion) puis transmise à travers la lame séparatrice du microscope vers l'entrée du spectromètre.
- Spectromètre : Nous avons utilisé un spectromètre (HR800) possédant un filtre Notch ( $50\text{ cm}^{-1}$ ). Pour la dispersion de lumière rétrodiffusée, nous avons utilisé le réseau plan de 600 traits/mm.
- Capteur CCD (Charged Coupled Device), Dispositif à Transfert de Charges : La lumière diffusée sortant de la fente de sortie du spectromètre est reçue par un photomultiplicateur

refroidi à l'aide d'un réfrigérateur à effet Peltier. Ce détecteur est associé à un système de comptage de photons.

L'ensemble du spectromètre est piloté par un micro-ordinateur.

Les Informations qualitatives et quantitatives fournies par une raie Raman (Fig. II.19) sont :

- ✓ la position des raies renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon.
- ✓ la largeur des pics à mi hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon.
- ✓ l'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce.
- ✓ le déplacement des pics et la fonction de l'état de contrainte et/ou de la température.



**Figure II.19:** Informations qualitatives et quantitatives fournies par une raie Raman.

Il est à noter que la position des raies Raman est indépendante de la fréquence et de la puissance du laser choisi. Cependant un laser trop puissant peut entraîner un échauffement local de l'échantillon et être à l'origine d'un déplacement des pics.

## II.4.5 Mesures diélectriques

### a. Préparation des échantillons

Avant qu'on effectue les mesures diélectriques, les pastilles frittées de 13mm de diamètre et 1mm d'épaisseur, sont métallisées sur les deux faces par un dépôt d'une fine couche d'or à l'aide d'un pulvérisateur cathodique, pour qu'elles soient dans la configuration d'un condensateur plan (Fig. II.20).

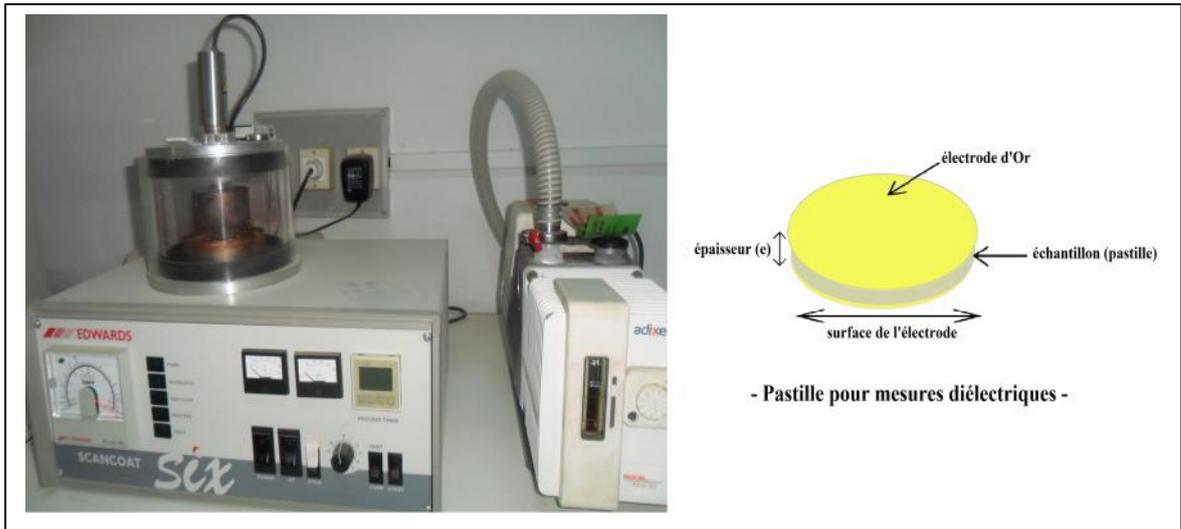


Figure II.20: Pulvérisateur cathodique.

La méthode de mesure utilisée est celle des impédances complexes. Elle consiste à étudier la réponse d'un échantillon céramique soumis à l'action d'un champ alternatif de fréquence variable. Cette réponse, propriété électrique caractéristique d'une céramique, est appelée, dans le cas des isolants, permittivité diélectrique  $\epsilon$ . Elle traduit l'état de polarisation d'un diélectrique.

La polarisation macroscopique  $P$  qui résulte de l'application d'un champ électrique  $E$  à un diélectrique est :

$$P = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) E = \epsilon_0 \chi E \quad (\text{eq. II.12})$$

Avec  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$  : constante diélectrique du vide

$\chi$  : susceptibilité du matériau

Dans le cas général, la permittivité est une grandeur complexe :

$$\epsilon^* = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' \quad (\text{eq. II.13})$$

La partie imaginaire traduit les pertes diélectriques. Le facteur de dissipation diélectrique est défini par :

$$D = \text{tg}(\delta) = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (\text{eq. II.14})$$

Pour réaliser les mesures diélectriques les échantillons (pastilles) métallisés sont connectés à l'analyseur d'impédance et sont soumis à un signal sinusoïdal d'amplitude et de fréquence ajustable. Ces mesures peuvent également être faites à différentes températures. L'échantillon étudié se comporte comme un condensateur traversé par un courant.

On peut modéliser son comportement par des circuits électriques équivalent formés des trois types de composants: résistance R, condensateur C et inductance L.

L'impédance complexe du circuit équivalent est donnée par la relation suivante :

$$Z = R + j \cdot X \quad (\text{eq. II.15})$$

dont la partie réelle R représente la résistance (au sens électrique) et la partie imaginaire X la réactance. Arbitrairement, tous les échantillons mesurés seront modélisés par un circuit R C en parallèle.

Préalablement à toute mesure d'impédance, l'analyseur doit être étalonné avec trois points caractéristiques du diagramme d'impédance complexe (Fig. II.21) [63]: la mesure en court-circuit (0  $\Omega$ ), la mesure en circuit ouvert (OS) et la mesure d'une charge adaptée: une résistance pure (50  $\Omega$ ).

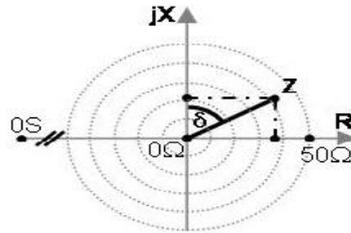


Figure. II. 21: Représentation du vecteur complexe Z dans le diagramme d'impédance.

L'impédance complexe [63] peut être exprimée par ses deux projections R et X sur les axes réels et imaginaires, mais on utilise plus souvent la capacité Cp (F) et le coefficient de pertes tg déduits de Z avec les relations suivantes :

$$\tan u = \frac{R}{X} \quad C_p = \frac{X}{2f \cdot f \cdot (R^2 + X^2)} \quad (\text{eq. II.16, 17})$$

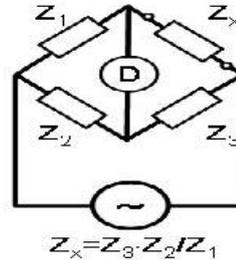
A partir de ces valeurs de Cp et tg , connaissant la géométrie de l'échantillon (son épaisseur (e) et sa surface (S), identique pour chacune des 2 électrodes), on remonte aisément à la

permittivité et l'impédance complexe :  $(v = v' - jv'')$  ;  $Z \left( \frac{1}{Z} = j.C.\check{S} \right)$

$$v' = \frac{C_p \cdot e}{v_0 \cdot S} \quad \text{et} \quad v'' = v' \cdot \tan u \quad (\text{eq. II.18, 19})$$

L'utilisation d'un pont de mesure permet de déterminer l'impédance Zx d'un échantillon pour des fréquences allant du continu à une centaine de MHz : l'échantillon est inséré dans une des branches du pont soumis à un signal électrique alternatif de fréquence réglable.

Les composants d'impédance  $Z_1$ ,  $Z_2$  et  $Z_3$  (des condensateurs, résistances et inductances) sont alors ajustés jusqu'à ce que le courant mesuré par le détecteur D soit nul, on peut alors aisément déduire la valeur de  $Z_x$  (Fig. II.22).

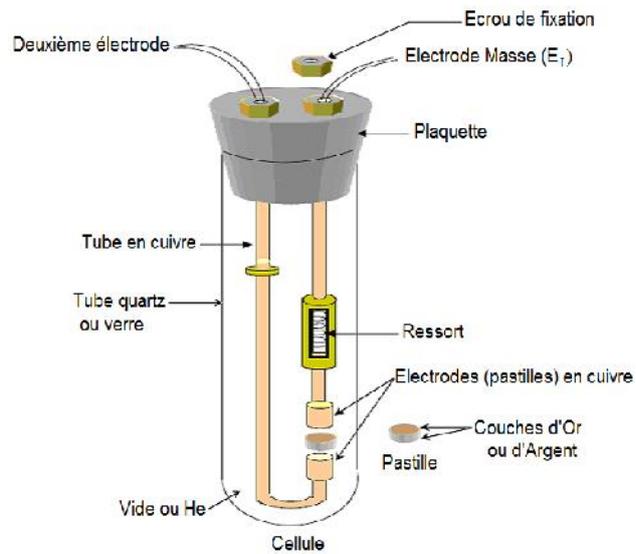


**Figure. II.22 :** Principe de fonctionnement d'un pont de mesure d'impédance manuel.

Ainsi, la méthode de mesure par pont d'impédance s'avère très efficace pour déduire divers propriétés diélectriques, de nos échantillons, à savoir leur transition de phases (température de transition  $T_c$ , nature de transition (du premier ou du second ordre), perte diélectrique ..... ) et leurs natures (classique ou relaxeur).

### b. Cellule et dispositif de mesure

Pour assurer parfaitement le contact électrique l'échantillon (pastille) est placé entre deux électrodes cylindriques. Ces électrodes en cuivre sont électriquement isolées et situées à l'intérieur d'un tube en verre qui permet de réaliser les mesures sous vide dynamique ou sous atmosphère contrôlée. Un piège à azote liquide, dont le but est d'éliminer toute trace d'humidité, complète l'ensemble du système. Pour les mesures en températures, une résistance chauffante entoure la cellule de mesure (Fig.II.23). Celles-ci sont connectées à un pont d'impédance 4284A qui permet des mesures électriques en fréquence allant de 20Hz jusqu'à 1MHz et dans une gamme de température de l'ambiante jusqu'à 800 K (Fig.II.24). Ces mesures électriques sont effectuées au sein de laboratoire des matériaux ferroélectriques (LMF) de l'Université de SFAX (Tunisie).



*Figure II. 23: Dispositif de la cellule porte échantillon pour mesures diélectriques.*



*Figure II. 24: Pont d'impédance et cellule de mesures diélectriques de type HP/Agilent 4284A. (LMF-SFAX).*

Le dispositif expérimental comprend:

- ✓ Le RCL-mètre HP 4284A. Cet appareil permet d'évaluer les grandeurs R, L et C sur une gamme de fréquences s'étendant de 20 Hz à 1 MHz. Il génère des signaux sinusoïdaux de 5 mV à 2 V de 50  $\mu$ A à 20 mA pour le courant. Le HP 4284A permet de mesurer la capacité et le facteur de perte avec une précision de base de  $\pm 0,05$  % pour la capacité et de 0,0005 % pour le facteur de perte à toutes les fréquences.

- ✓ Un four (cellule) THMSE600 qui permet de créer un environnement thermique de faible gradient thermique autour de l'échantillon. Ce four de forme cylindrique permet d'atteindre facilement des températures de 800°C.
- ✓ Un régulateur Linkam T95, utilisant des vitesses variant de 0 à 999,9°C/mn assure la programmation en température. Les mesures en températures et en fréquences sont ainsi automatisées.
- ✓ Un multimètre de type Hp-34401A pour mesurer la variation de tension aux bornes d'un thermocouple de type K.

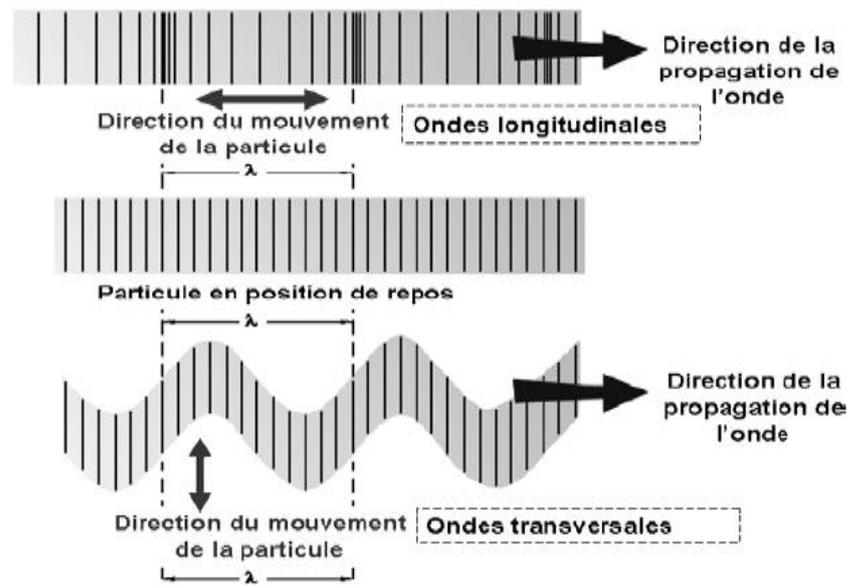
Les différents composants du dispositif : échantillon, four, thermocouple, pont d'impédance et régulateur sont commandés par un microordinateur à l'aide d'un programme écrit en Quick Basic permettant l'acquisition et l'enregistrement de mesures diélectriques.

#### II.4.6. Mesures mécaniques: Mesure des modules d'élasticité par Échographie Ultrason

Il est possible d'accéder aux caractéristiques d'élasticité; le module de Young  $E$ , les modules de cisaillement (le module de glissement ou de Coulomb  $G$ , le module de compression  $K$  et le module longitudinal  $L$ ) et le coefficient de Poisson  $\nu$ , d'un matériau en utilisant une méthode non destructive par échographie ultrasonore appelée méthode pulse-écho [64-67]. Elle présente l'avantage de conserver l'intégrité de l'échantillon après la mesure et donc de permettre un suivi *in situ* de leur évolution.

##### a. Principe de la mesure

Le principe de la méthode est basé sur la mesure des vitesses de propagation longitudinale  $V_L$  et transversal  $V_T$  d'une onde ultrasonore dans le matériau étudié (Fig. II.25). Ce type d'onde est une vibration mécanique de fréquence supérieure à celles du domaine audible (comprise entre 20 kHz et quelques centaines de MHz) et susceptible de se propager dans les solides.



**Figure II.25 :** Propagation et polarisation des ondes longitudinales et transversales [68].

- Les ondes longitudinales (ondes de traction-compression) correspondent à un déplacement des particules parallèlement à la direction de propagation de l'onde.
- Les ondes transversales (ondes de cisaillement) correspondent à un déplacement des particules perpendiculairement à la propagation de l'onde.

Les mesures des modules élastiques sont réalisées par réflexion grâce à des transducteurs piézoélectriques. Ces derniers qui jouent le rôle d'émetteur et de récepteur à la fois, transmettent une impulsion mécanique. L'onde se propage dans le matériau y est réfléchi sur la face opposée de l'échantillon. La présence de liaisons élastiques au sein d'un matériau provoque un retard temporel dans la réponse, qui s'accroît en fonction de la distance parcourue. Ainsi, la vitesse de propagation de l'onde dépend directement de la rigidité des liaisons du matériau [69]. Connaissant l'épaisseur  $e$  de l'échantillon, on mesure le retard temporel (temps mis par l'onde pour effectuer un aller-retour) entre deux échos successifs. La vitesse de propagation de l'onde est alors déduite de la relation suivante :

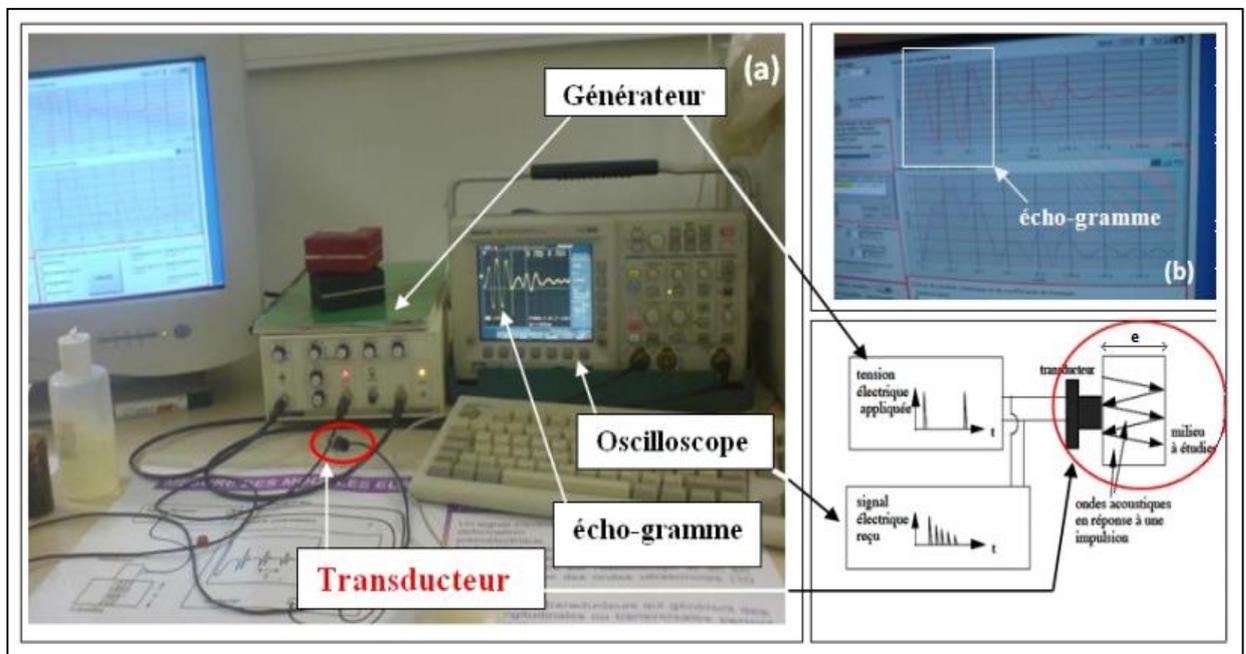
$$V_{\text{onde}} = \frac{2e}{\dagger} \quad (\text{eq. II.20})$$

### b. Dispositif expérimental

Les écho-gramme de nos échantillons de différentes compositions sont réalisés au laboratoire verres et céramiques de l'Université de Rennes1. Le *générateur* utilisé est un générateur d'impulsions électriques qui fournit le signal électrique de départ. Il est relié à une *sonde ultrasonore* « Panametrics 5800 » et à un *oscilloscope numérique* « Hewlett-Packard ».

La sonde ultrasonore a deux fonction principales : celle de transformer le signal électrique en onde ultrasonore et celle de capter les ondes ultrasonores réfléchies les transformer en signaux électriques. Les sondes mises à notre disposition sont des transducteurs à ondes longitudinales de différentes fréquences et des transducteurs à ondes transversales de fréquences variées. L'oscilloscope numérique permet de visualiser le signale électrique de départ et les signaux électriques correspondant aux échos-gramme, qui peuvent être représenter par l'intensité d'une onde en fonction du temps (Fig. II.24). D'après la figure II.24.b, on peut constater que l'amplitude d'un écho croit jusqu'à un maximum puis décroît. Ceci s'explique du fait de l'excitation puis de la désexcitation progressive du piézoélectrique.

Notons bien, qu'un pied à coulisse permet la mesure précise des épaisseurs des échantillons analysés est utilisé.



**Figure II.24:** a) Dispositif expérimental de mesure des vitesses longitudinales et transversales : b) un écho-gramme obtenu à partir de l'oscilloscope de l'échantillon.

### c. Calculs des modules élastiques <sup>[78]</sup>:

Ainsi, grâce à deux transducteurs différents, les valeurs des vitesses de propagations des ondes longitudinales et transversales sont obtenues et permettent de déterminer les modules élastiques selon:

#### ➤ **Module d'Young E :**

Si la contrainte est une traction simple unie axiale, la déformation se produit sous forme d'un allongement caractérisé par le module d'élasticité ou d'allongement appelé module d'Young. Il est calculé à partir de la relation :

$$E = \dots V_T^2 \frac{(3V_L^2 - 4V_T^2)}{V_L^2 - V_T^2} \quad (\text{eq. II.21})$$

Avec :

: Masse volumique de l'échantillon (kg. m<sup>-3</sup>),

$V_L, V_T$ : Vitesses de propagation des ondes longitudinales et transversales (m.s<sup>-1</sup>).

Notons que, le module d'Young d'un matériau est un paramètre important car il permet de définir la résistance de ce matériau avant la rupture. Les matériaux de module faible sont flexibles et subissent des déformations importantes sous charge. Dans la plupart des applications mécaniques, on recherche des matériaux de modules d'Young élevés.

#### ➤ **Modules de cisaillement G, L et K :**

Le module de cisaillement (Shear modulus) noté  $G$ , appelé aussi module de Coulomb, exprime la déformation transversale subite par l'application d'une contrainte tangentielle :

$$G = \dots V_T^2 \quad (\text{eq. II.22})$$

Le module longitudinal qui exprime l'allongement de l'échantillon sous l'effet de la contrainte appliquée est calculé à partir de la relation :

$$L = \dots V_L^2 \quad (\text{eq. II.23})$$

Dans le cas d'une sollicitation hydrostatique (pression exercée sur toutes les faces), on utilise le module volumique  $K$  « Bulk modulus » :

$$K = \dots \frac{(3V_L^2 - 4V_T^2)}{3} \quad (\text{eq. II.24})$$

➤ **Coefficient de Poisson** :

Le coefficient de Poisson exprime le rapport entre la déformation longitudinal et déformation transversale. Il caractérise la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué. Il est calculé à partir de la relation :

$$\epsilon = \frac{(V_L^2 - 2V_T^2)}{2(V_L^2 - V_T^2)} \quad (\text{eq. II.25})$$

où :

$$\epsilon = \frac{E}{2G} - 1 \quad (\text{eq. II.26})$$

Ces trois modules sont reliés au coefficient de Poisson comme suit :

$$G = \frac{E}{2(1 + \epsilon)} \quad (\text{eq. II.27})$$

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\epsilon)} \quad (\text{eq. II.28})$$

Tous ces paramètres peuvent décrire les qualités ou les défauts du matériau dans toutes les situations de mise sous contrainte.

## II.5 Conclusion

Dans ce deuxième chapitre, une description des moyens expérimentaux les plus couramment utilisés pour synthétiser et caractériser (physiquement, micro-structuralement, électriquement et mécaniquement) nos composés de PZT modifié est présentée. Il est utile de noter qu'aucune des techniques expérimentales citées ci-dessus ne suffit à elle seule pour caractériser de façon complète leurs propriétés. En effet, pour obtenir ou confirmer des résultats satisfaisants, il est préférable d'essayer différentes techniques. Le contexte de cette étude étant dorénavant fixé.

## Références Bibliographiques

1. **N. IZYUMSKAYA, Y. I. ALIVOV, S. J. CHO AND H. MORKO. (2007)**, *Processing, Structure, Properties, and Applications of PZT Thin Films*, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 32:111-202. DOI: 10.1080/10408430701707347
2. **J. FRANTTI. (2008)**, *Notes of the Recent Structural Studies on Lead Zirconate Titanate*, J. Phys. Chem. B, Vol. 112, No. 21.
3. **L.B. KONG, T.S. ZHANG, J. MA, F. BOEY. (2008)**, *Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique*, Progress in Materials Science 53, pp.207–322.
4. **ERNESTO SUASTE GÓMEZ. (2010)**, *Piezoelectric Ceramics*, Ho Yeow Hui. ISBN 978-953-307-122-0 (www.sciyo.com).
5. **EMMANUEL DEFAYÏ. (1999)**, *Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> sur silicium pour applications aux microsystèmes*, Thèse de Doctorat INSA -Lyon (France).
6. **ERIC BOUCHER. (2002)**, *Élaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique*, Thèse de Doctorat, I.N.S.A -LYON (France).
7. **MONA MORET. (2002)**, *Preparation and Properties of Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>*, Thèse Doctorat, Univ. NIJMEGEN (Pays-Bas).
8. **AZEDDINE HIZEBRY.(2007)**, *Propagation de fissures dans les céramiques piezo-electriques de type PZT*, Thèse de Doctorat, I.N.S.A -LYON (France).
9. **CHRISTOPHE CASTILLE. (2010)**, *Etude de MEMS piézoélectriques libérés et microstructurés par sérigraphie. Application à la détection en milieu gazeux et en milieu liquide*, Thèse de Doctorat en Électronique, Univ. BORDEAUX I (France).
10. **NUR SHAFIZA AFZAN BINTI SHARIF. (2015)**, *Synthesis and characterization of lead zirconate titanate (Pb[Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>]O<sub>3</sub>) Properties via high energy planetary ball milling*, Thèse de Doctorat , Univ. MALAYSIA PAHANG.
11. **N. S. A. SHARIF, J. J. MOHAMED, HASMALIZA MOHAMED, ZAINAL ARIFIN AHMAD AND W. A. WAN YUSOFF. (2017)**, *Synthesis and Characterization of Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> Properties via High Planetary Mill*, Materials Science Forum, ISSN: 1662-9752, Vol. 888, pp 96-102.doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.888.96.
12. **SCHÄFER J., SIGMUND W., ROY S., et al. (1997)**, *Low temperature synthesis of ultrafine Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> powder by sol – gel combustion*, J. Mater. Res., , vol. 12, No.10, pp. 2518-2521.
13. **Q. F. ZHOU A. X. KUANG T. S. ZHOU. (1992)**, *Study of preparation and properties of PZTceramic by sol-gel method*, Ferroelectrics Letters, Vol.14 , pp.73-78.
14. **SHAOPENG ZHANG, XIAOHUI WANG, LONGTU LI. (2012)**, *Synthesis and characterization of nanocrystalline PZT powders by a simple sol-gel method*, Key Engineering Materials Vols. 512-515, pp. 147-152.
15. **CHENG H., MA J., ZHU B., et al. (1993)**, *Reaction mechanisms in the formation of lead zirconate titanate solid solutions under hydrothermal conditions*, J. Am. Ceram. Soc., Vol.

- 76, No.3, pp. 625-629.
16. **WOJCIECH L. SUCHANEK AND RICHARD E. RIMAN. (2006)**, *Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders*, Advances in Science and Technology Vol.45, pp.184-193.
  17. **CHOY J., HAN Y., KIM J. (1995)**, *Hydroxide coprecipitation route to the piezoelectric oxide  $Pb(Zr, Ti)O_3$  (PZT)*, J. Mater Chem., Vol. 5, No.1, pp. 65-69.
  18. **RAO K. R. M., PRASADA RAO A. V., KOMARNENI S. (1996)**, *Reactive PZT precursor powder by coprecipitation*, Mater. Lett., Vol.28, pp. 463-67.
  19. **WESTON T.B., WEBSTER A.H., NAMARA V.M.Mc. (1967)**, *Variation in properties with composition in lead zirconate titanate ceramics*, Canad. Ceram. Soc. J., Vol. 36, pp.15-20.
  20. **Y. LEYET-RUIZ, A. PÉREZ-RIVERO, M. FERNÁNDEZ, E. PÉREZ-DELFIN, F. GUERRERO, J. A. EIRAS. (2009)**, *Preparation and characterization of PZT nanopowder using high energy ball milling*, Vol. XXI, N° 3.
  21. **MRIDULA KUMARI, ARUN SINGH, JAGDHAR MANDAL. (2014)**, *Structural and Dielectric Properties of PZT Ceramics Prepared by Solid-State Reaction Route*, International Journal of Scientific & Engineering Research, Vol. 5, Issue 4.
  22. **Z. NECIRA. (2005)**, *Étude structurale et physique des céramiques à base d'oxyde de type PZT*, Thèse Magister, Univ. BISKRA.
  23. **JOHN A. DEAN. (1999)**, *LANGE'S HAND BOOK OF CHEMISTRY*, Quinzième Édition McGraw Hill, New York. ISBN 0-07-016384-7.
  24. **ROBERT D. SHANNON. (1976)**, *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Study of Inter Atomic Distances in Halides and Chalcogenides*, Acta Cryst., A32, 751. DOI:10.1107/s0567739476001551
  25. **ZHENG et al. (2002)**, *Effects of octahedral tilting on piezoelectric properties of Sr/Ba/Nb-doped soft PZT ceramics*, Journal of the American Ceramic Society, Vol.85,No.9, p.2340.
  26. **E. R. NIELSEN, E. RINGGAARD, M. KOSEC., Liquid-phasesintering of  $Pb(Zr, Ti)O_3$  using  $PbO-WO_3$  additive**, Journal of European Ceramic Society, 22, p. 1852 (2002).
  27. **E. L. COLLA, I. M. REANEY and N. SETTER. (1993)**, *Effect of structuralchanges in complex perovskites on the temperature-coefficient of the relative permittivity*, J. Appl. Phys. 74, 3414.
  28. **IAN M. REANEY, ENRICO L. COLLA and NAVA SETTER. (1994)**, *Dielectric and structural characteristics of Ba- and Sr-based complex perovskites as function of tolerance factor*, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 33, pp. 3984-3990, Part 1, No. 7A.
  29. **EITEL, R. E., RANDALL, C. A., SHROUT, T. R. and REHRIG, P. W. (2001)**, *New high temperature morphotropic phase boundary piezoelectric based on  $Bi(Me)O_3-PbTiO_3$  ceramics*, Jpn. J. Appl. Phys, 40, pp. 5999-6002.
  30. **SUCHOMEL, M. R. and DAVIES, P. K. (2004)**, *Predicting the position of the morphotropic phase boundary in high temperature  $PbTiO_3-Bi(B'B'')O_3$  based dielectric ceramics*, J. Appl. Phys., 96(8), pp.4405-4410.
  31. **Y. MATSUO and H. SASAKHI. (1965)**, *Formation of lead Zirconate- Lead Titanate Solid Solutions*, Journal of American Ceramic Society, Vol. 48, No. 6, pp. 289-291,.

32. GERMAN, R. M. (1996), *Sintering Theory and Practice*, John Wiley & Sons, Inc, New.
33. RAHAMAN, M. N. (2003), *Ceramic Processing and Sintering*, CRC Press.
34. XIANLIANG HUANG. (2009), *Sintering kinetics and properties of highly pure Lead Zirconate Titanate ceramics*, Thèse de Doctorat, Univ. Bayreuth (Allemagne).
35. HANKEY, D. L. and J. V. DIGGERS. (1981), *Solid-State Reactions in the System PbO-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>*, Journal of the American Ceramic Society 64(12): C-172-C-173.
36. KINGON, A. I. and J. B. CLARK (1983), *Sintering of PZT Ceramics: I, Atmosphere Control*, Journal of the American Ceramic Society 66(4): 253-256.
37. KINGON, A. I. and J. B. CLARK (1983), *Sintering of PZT Ceramics: II, Effect of PbO Content on Densification Kinetics*, Journal of the American Ceramic Society 66(4): 256-260.
38. P. GR. LUCUTA, FL. CONSTANTINESCU, and D. BARB. (1985), *Structural Dependence on Sintering Temperature of Lead Zirconate-Titanate Solid Solutions*, J. Am. Ceram. Soc., 68 (10) 533-37.
39. LAL, R., N. GOKHALE, et al. (1989), *Effect of sintering parameters on the microstructure and properties of strontium modified PZT ceramics prepared using spray-dried powders*, Journal of Materials Science 24(8): 2911-2916.
40. JIN, B. M., J. KIM, et al. (1997), *Effects of grain size on the electrical properties of PbZr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub> O<sub>3</sub> ceramics*, Applied Physics A: Materials Science & Processing 65(1): 53-56.
41. HAMMER, M., C. MONTY, et al. (1998), *Correlation between Surface Texture and Chemical Composition in Undoped, Hard, and Soft Piezoelectric PZT Ceramics*, Journal of the American Ceramic Society 81(3): 721-724.
42. G. S. UPADHYAYA. (2000), *Sintered metallic and ceramic materials*, Ed. J. Wiley & Sons.
43. D. BERNACHE-ASSOLANT. (1993), *Chimie-physique du frittage*, Edition Hermès FORCERAM Paris, pp. 178, 179, 194, 195, 214, 216, 288 et 306.
44. S. CHIANG, M. NISHIOKA, R. M. FULRATH, and J. PASK. (1981), *Effect of Processing on Microstructure and Properties of PZT Ceramics*, Am. Ceram. SOC. Bull., 60 (4) pp. 484-89.
45. K. OKAZAKI AND K. NAGATA. (1973), *Effects of Grain Size and Porosity on Electrical and Optical Properties of PLZT Ceramics*, J. Am. Ceram. SOC., 56 (2) 82-86.
46. DAMIEN GENDRON. (2001), *Étude numérique et expérimentale du frittage à l'échelle du grains*, Univ. BBRDEAUX 1, France.
47. FERES BENABDALLAH. (2013), *Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire (1-x)BaTi<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>-xBa<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> / Corrélations structures et propriétés*, Thèse Doctorat, Univ. BORDEAUX 1 (France) et Univ. SFAX (Tunisie).
48. S.KIM.G.S.LEE,SHROUT,T.R et al. (1991), *Fabrication of fine grain piezoelectric ceramics using reactive calcinations*, J.Mater.Sci,Vol.26,pp.4411-4415.
49. GARG, A. and D. C. AGRAWAL. (1999), *Effect of net PbO content on mechanical and electromechanical properties of Lead Zirconate Titanate ceramics*, Materials Science and

- Engineering B 60(1): 46-50.
50. **HÄRDTL, K. H., RAU, H. (1969)**, *PbO vapor pressure in the  $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$  system*, *Solid state commun*, Vol. 7, n° 1, pp. 41-45.
  51. **B. J. KENNEDY, C. J. HOWARD et B.C. CHAKOUMAKOS. (1999)**, Phase transitions in perovskite at elevated temperatures-a powder neutron diffraction study, *J. Phys. Cond. Matter*, Vol.11(6) pp.1479-1488.
  52. **HANAWALT, J.D.; RINN, H.W.; AND FREVEL, L.K. (1938)**, *Chemical Analysis by X-Ray Diffraction*, Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, 10(9), pp. 457-512.
  53. **A. L. PATTERSON. (1939)**, *The Scherrer Formula for I-Ray Particle Size Determination*, *PHYSICAL REVIEW*, Vol. 56, 15, pp. 978-982.
  54. **A. KHORSAND ZAK, W.H. ABD. MAJID. (2010)**, *Characterization and X-ray peak broadening analysis in PZT nanoparticles prepared by modified sol-gel method*, *Ceramics International*, 36, pp. 1905-1910.
  55. **AHMED BOUTARFAIA.(2000)**, *Investigations of co-existence region in lead zirconate-titanate solid solutions: X-ray diffraction studies*, *Ceramics International*, 26, pp. 583-587.
  56. **J.T. LAST. (1957)**, *Infrared-absorption studies on barium titanate and related materials*, *Phys. Rev.* 105, pp.1740-1750.
  57. **A. KHORSAND ZAK, W.H. ABD. MAJID. (2010)**, *Characterization and X-ray peak broadening analysis in PZT nanoparticles prepared by modified sol-gel method*, *Ceramics International* 36 , pp.1905-1910.
  58. **GERALD BURNS and BRUCE A.SCOTT. (1970)**, *Raman Spectra of Polycrystalline Solids; Application to the  $PbTi_{1-x}Zr_xO_3$  System*, *Physical Review Letters*, Vol. 25, No.17, pp. 1191-1194.
  59. **FILHO A G S, LIMA K C V, AYALA A P, et al.(2002)**, *Raman scattering study of the  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  system: rhombohedral-monoclinictetragonal phase transitions*. *Phys Rev B*, 66: 132107
  60. **J.ROUQUETTE, J. HAINES, V. BORNAND, M. PINTARD et PH. PAPET. (2004)**, *Étude du diagramme des phases pression-température du système PZT : Études cristallographiques, spectroscopiques et diélectriques*, *J. Phys. France* 113, pp. 143-149. DOI : 10.1051/jp4 :20040031.
  61. **S. Y. WANG, B. L. CHENG, A CAN WANG, S. Y. DAI, K. J. JIN, Y. L. ZHOU, H. B. LU, Z. H. CHEN, AND G. Z. YANG. (2006)**, *Raman spectroscopy studies of Ce-doping effects on  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  thin films*, *Journal of Applied Physics* 99, 013504. DOI: 10.1063/1.2150263.
  62. **SHANNIGRAHI S R, TRIPATHY S. (2007)**, *Micro-Raman spectroscopic investigation of rare earth-modified lead zirconate titanate ceramics*, *Ceramics International*, 33: 595.
  63. **C. HUBER. (2003)**, *synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences*, Thèse de Doctorat, Univ. Bordeaux I (France).
  64. **NOËLLE MERCIER. (1974)**, *Contrôle Non Destructif de Matériaux par Ultrasons*, Thèse de Doctorat, O.N.E.R.A. Univ. Paris VI (France).

65. **O.R.GERICKE. (1963)**, *Determination of the Geometry of Hidden Defects by Ultrasonic Pulse Analysis Testing*, J.A.S.A. 35, 364.
66. **N.P. CEDRONE and D.R. CURRAN. (1964)**, *Electronic Pulse Methods for Measuring the Velocity of Sound in Liquids and Solids*, J.A.S.A. 25, 963.
67. **E.P. PAPADAKIS. (1972)**, *Absolute Accuracy of the Pulse Echo Overlap Method and the Pulse-Superposition Method for Ultrasonic Velocity*, J.A.S.A. 52, 843
68. **M. MARZENCKI and S. BASROUR.(2006)**, *Enhanced Models For Power Output Prediction From Resonant Piezoelectric MicroPower Generators*, EuroSensors XX, Göteborg, Sweden, 130-131, 17-20.
69. **M. POULAIN, G. MAZÉ. (1988)**, *Chemistry of fluoride glasses*, Chemtronics 3,77-85.
70. **L.D. LANDAU and E.M. LIFSHITZ. (1970)**, *Theory of Elasticity*, Vol.7, Pergamon Press, Oxford.

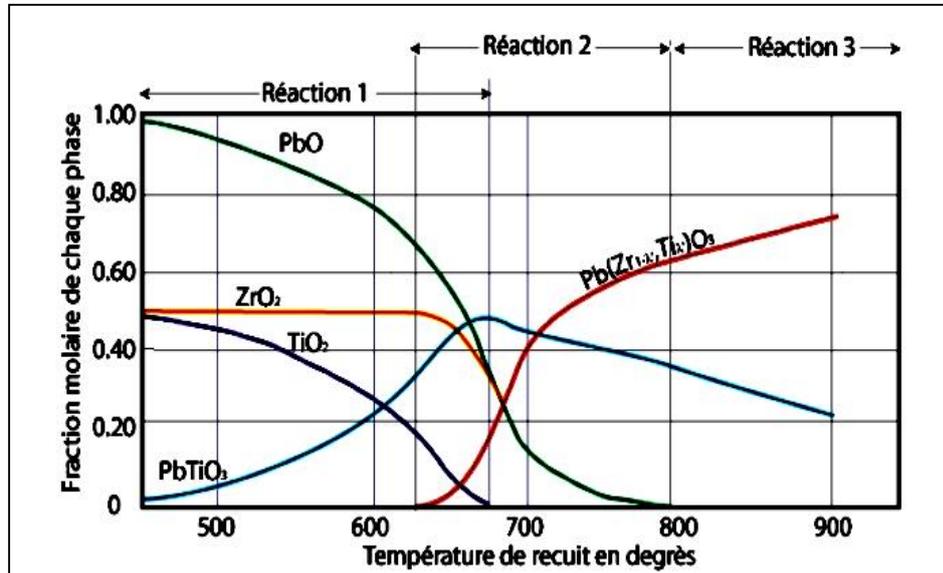
# CHAPITRE III

Étude des Conditions  
Thermiques de Formation  
des Solutions Solides PZT  
Pure et Dopée

## II.1 Introduction

Étudier un composé, c'est avant tout identifier ses constituants et définir ses étapes de formation en déterminant leurs conditions. La formation de la solution solide  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  appelée PZT est régie par des séquences de réactions à partir de trois oxydes:  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ . Ces réactions sont aujourd'hui bien connues et plusieurs travaux les décrivent très bien [1-16].

La majorité des auteurs s'accordent sur les séquences suivantes : À partir des trois oxydes, à basse température, seuls  $\text{PbO}$  et  $\text{TiO}_2$  réagissent afin de former du  $\text{PbTiO}_3$ . À température  $T \approx 650^\circ\text{C}$ , l'oxyde de zirconium réagit avec le reste de  $\text{PbO}$  et le  $\text{PbTiO}_3$  formé pour donner une solution solide riche en zirconium  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x'}\text{Ti}_{x'})\text{O}_3$ . La principale et la dernière étape est la formation de  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ , où  $x > x'$ , qui provient de la réaction entre  $\text{PbTiO}_3$  et la solution solide riche en zirconium. Cette suite de réaction représente les étapes principales de formation d'une solution solide de PZT, ceci est représenté par la Figure III.1 qui montre les différentes phases présentées en fonction de la température [3].



**Figure III.1 :** Étapes principales de formation d'une solution solide de PZT utilisant les poudres:  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  [3].

Figure III.1 (la réaction entre oxydes se fait en trois étapes)

Les phases dans le système  $\text{PbO} : \text{TiO}_2 - \text{PbO} : \text{ZrO}_2$  en fonction de la température de calcination [Matsuo et al 1965]

Réaction1 :  $\text{PbO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{PbTiO}_3$

Réaction2 :  $\text{PbTiO}_3 + \text{PbO} + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$

Réaction3 :  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3 + \text{PbTiO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$

Plusieurs paramètres peuvent intervenir sur la modification des séquences réactionnelles, notamment la formation de composés intermédiaires ( $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$ )<sup>[7,17-20]</sup>. Parmi ces paramètres, les plus importants sont :

- ☒ la nature des produits de départ et leurs caractéristiques (pureté, structure, taille des grains, etc...) <sup>[9,12,13,18-20]</sup> ;
- ☒ le choix de la composition du mélange réactionnel avec l'addition des différents dopants <sup>[7,13,16,17,21,22]</sup> ;
- ☒ le profil thermique (les conditions du traitement thermique) dans le processus de calcination à savoir : la température, la vitesse d'échauffe/refroidissement et le temps de maintien) <sup>[6,12,23-27]</sup>

Notons que, ce dernier paramètre qui nous intéresse plus particulièrement et qui fait l'objet de ce chapitre.

Dans ce chapitre, nous aborderons l'étude détaillée de l'effet des conditions thermiques sur la formation de la phase PZT pour les solution solides  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (pure et dopée). Ces conditions vont être recensées et comparées afin d'essayer de déterminer le profil thermique le plus avantageux du point de vue de la pureté de la phase pérovskite recherchée.

### III.2 Compositions choisies pour l'étude

Nous limiterons notre étude expérimentale à deux compositions de PZT près de la frontière morphotropique de phase (FMP) et qui ont été choisies sur la base des résultats obtenus antérieurement <sup>[28-30]</sup>.

Les deux compositions, synthétisées par voie solide suivant le protocole expérimental et les conditions opératoires détaillées dans le Chap. II, répondent aux compositions chimiques (en matrice) présentées dans le Tableau III.1.

**Tableau III.1** : Formule chimique et désignation des compositions choisies.

Composition	Formule chimique	Désignation
PZT pure	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}, \text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$	P1: PZT
PZT dopée	$\text{Pb}_{0,98}\text{Gd}_{0,02}[\text{Zr}_{0,50}, \text{Ti}_{0,48}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,01}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0,01}]\text{O}_3$	P2: PZTMNNS-Gd

Le PZT est la forme du matériau qui résulte du processus de calcination de la poudre obtenue après réaction de leurs différents constituants. Deux paramètres thermiques prépondérants interviennent pendant l'étape de calcination et qui entrent dans le profil de température : cinétique (vitesse de chauffe/refroidissement) et palier (temps de maintien), influent directement sur la formation de la solution solide  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ .

En tenant compte que, la calcination à environ  $900^{\circ}C$ , des poudres préparées par voie solide, conduit son doute à la formation de la phase PZT, pour cela nous avons choisi les températures :  $700^{\circ}C$ ,  $800^{\circ}C$  et  $900^{\circ}C$ .

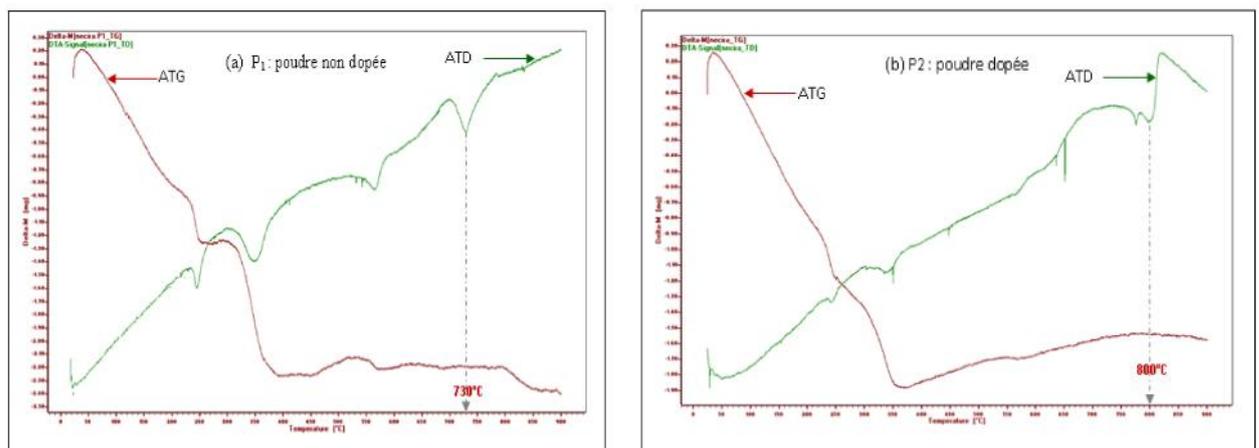
Nous avons opté pour une approche en deux étapes :

- ⌘ Varier la vitesse de montée/descente en température:  $2^{\circ}/min$  et  $10^{\circ}/min$ .
- ⌚ Varier le temps de maintien : 2h et 6h.

### III.3 Caractérisation des poudres calcinées de PZT : Résultats et discussions

#### III.3.1 Caractérisation des phases par ATD-TG

Nous avons suivi la formation de la phase PZT, ainsi que les réactions intermédiaires (décomposition, oxydation, ...etc. ) par l'analyse thermique différentielle ATD couplée à l'analyse thermogravimétrique ATG de l'ambiante jusqu'à  $900^{\circ}C$ . Cette analyse apporte un complément d'information sur la synthèse et ces conditions thermiques (température de formation de la phase recherchée). La Figure III.2. montre les résultats de cette analyse pour le mélange en poudre des compositions (pure et dopée) choisis pour cette étude.

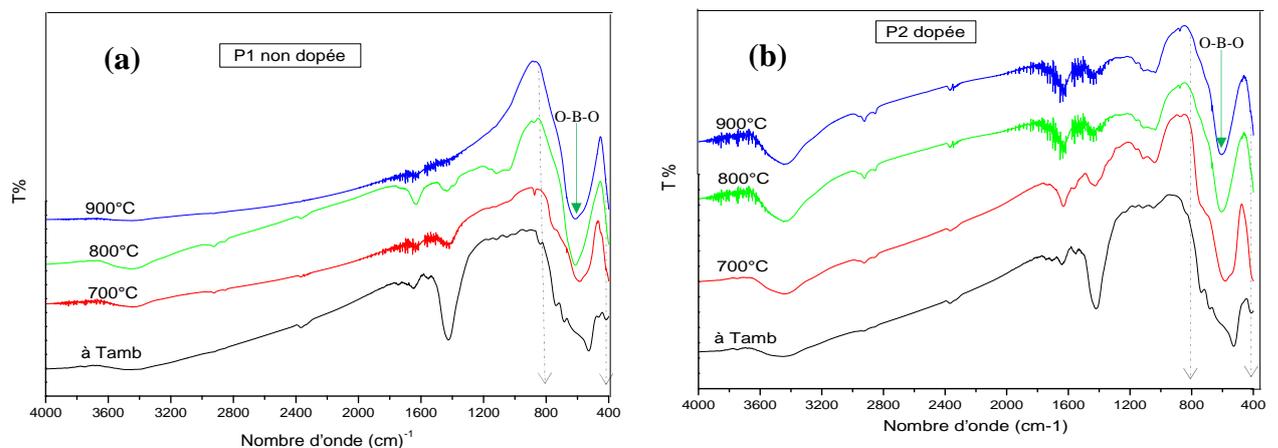


**Figure III.2 :** Courbe de l'ATD-TG de la poudre de mélange à température ambiante et une vitesse de chauffe  $5^{\circ}/min$  : (a) poudre non dopée ; (b) poudre dopée.

Ces résultats confirment notre bon choix de l'intervalle de température (entre 700°C et 900°C) pour la calcination de nos échantillons. Les courbes ATG révèlent des pertes de masse de quelques pourcentages (3-3,4)%, associées à un effet endothermique observé sur les courbes ATD, vers 730°C pour le composé non dopé et vers 800°C pour le composé dopé, correspondant aux réactions de leur décomposition. L'écart de température entre les deux composés indique que le dopage influe sur la température de décomposition de ce type de solution. Il faut noter que l'intervalle des pics entre la température ambiante ( $T_{amb}$ ) et 700°C concerne le mécanisme de formation de la solution PZT qui a été bien étudié ultérieurement [16,23, 31-34]

### III.3 .2 Caractérisations des phases par FTIR

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge (IR) n'est qu'une étape préliminaire qui nous renseigne une autre fois sur la température de formation de la phase pérovskite du PZT. L'analyse par IR, dans l'intervalle comprise entre 4000-400  $cm^{-1}$ , des poudres du P1 et P2 (pure et dopée) traitées de l'ambiante jusqu'à 900°C est illustrée sur la Figure III.3.



**Figure III.3:** Spectres de FTIR des échantillons calcinés aux températures indiquées ( $2^{\circ} C/min$  ; 2h) (a) P1 non dopée et (b) P2 dopée.

Les spectres sur Fig.III.(a) et Fig.III.(b) montrent la bande la plus importante, concernant les échantillons calcinés à 800°C et 900°C, qui s'étend de 800 à 400  $cm^{-1}$  avec une transmittance minimale  $\nu_1$  à  $\sim 495$   $cm^{-1}$  et une autre  $\nu_2$  à  $\sim 600$   $cm^{-1}$ . Ces deux bandes d'absorption ont été attribuées à  $TiO_6$  et  $ZrO_6$  dans le mode octaédrique (O-B-O), qui attestent la formation de la phase pérovskite ( $ABO_3$ ) du PZT [35-37]. Les bandes à environ 3500  $cm^{-1}$  et 1600  $cm^{-1}$  indiquent probablement la présence d'eau dans le KBr, qui a été utilisé pour diluer les échantillons dans les pastilles. Ces résultats sont en accord avec le résultat d'autres

chercheurs [38,39]. Les bandes,  $\nu_1$  et  $\nu_2$ , semblent être plus proéminents dans l'échantillon PZT dopé correspondant à la formation de nouvelles liaisons dues aux dopants [40].

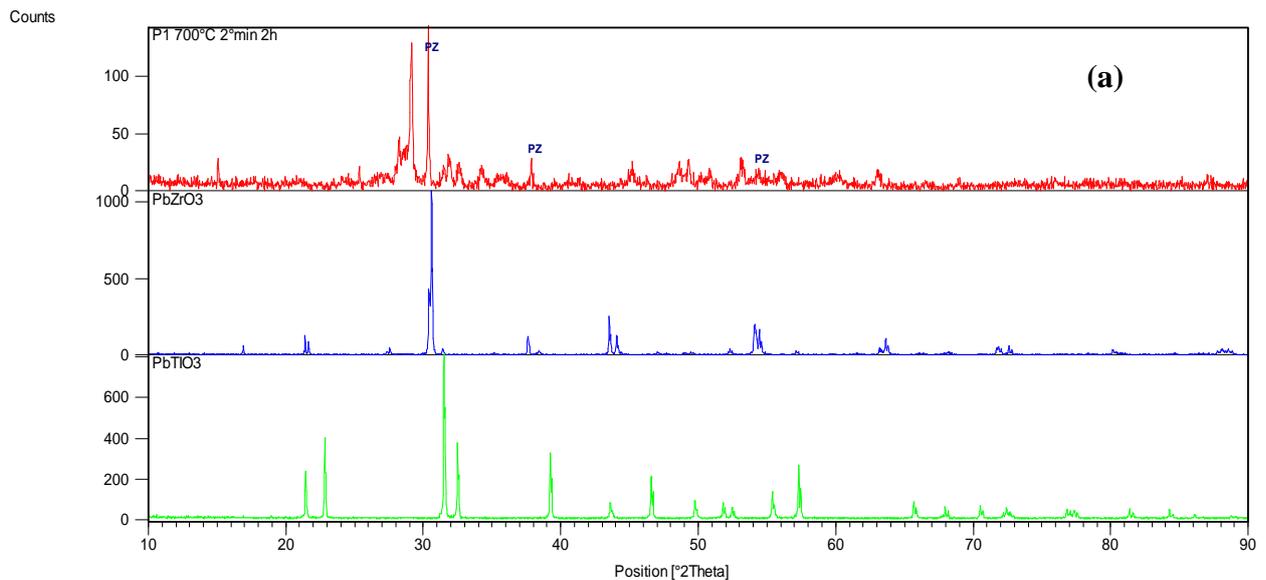
### III.3 .3 Caractérisation des phases par DRX

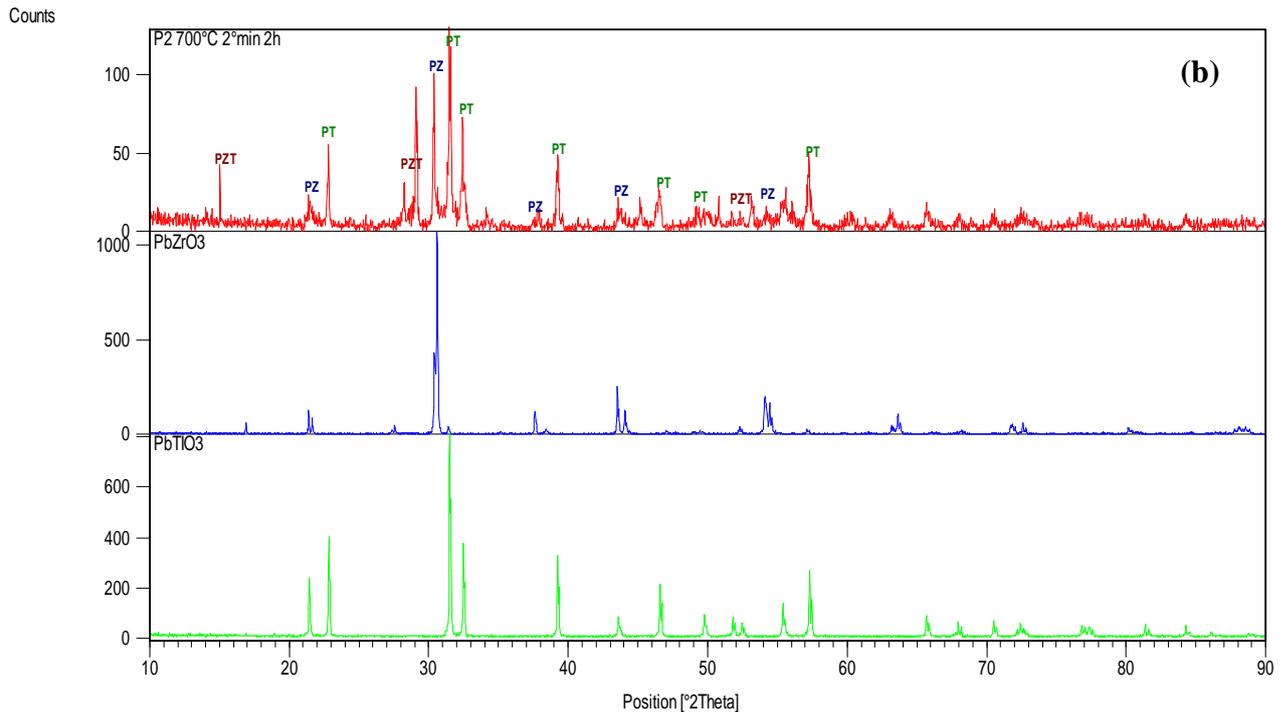
Pour étudier l'influence des paramètres thermiques sur le déroulement de la réaction de formation de la phase PZT, pure et dopée, nous avons effectué notre analyse de diffraction des rayons X sur des échantillons qui sont traités selon les détails présentés dans le Tableau III.2.

**Tableau III.2 :** Conditions de traitement thermique pour calciner des PZT pure et dopée.

Température (°C)	Vitesse de chauffe (°C/min)	Temps de maintien (h)
700 - 800 - 900	2	2
	2	6
	10	2

Tous les échantillons obtenus après chaque traitement thermique, et qui ont été soigneusement broyés, sont caractérisés par leur diffractogramme qui est enregistré dans le domaine angulaire  $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$  et qui semble être suffisant pour l'identification des différentes phases. La Figure III.4-(a) ,(b) montre les diffractogrammes des composés P1 (pur) et P2 (dopé) calcinés à  $700^\circ\text{C}$  et maintenus pendant 2h avec une vitesse de chauffe de  $2^\circ/\text{min}$ .

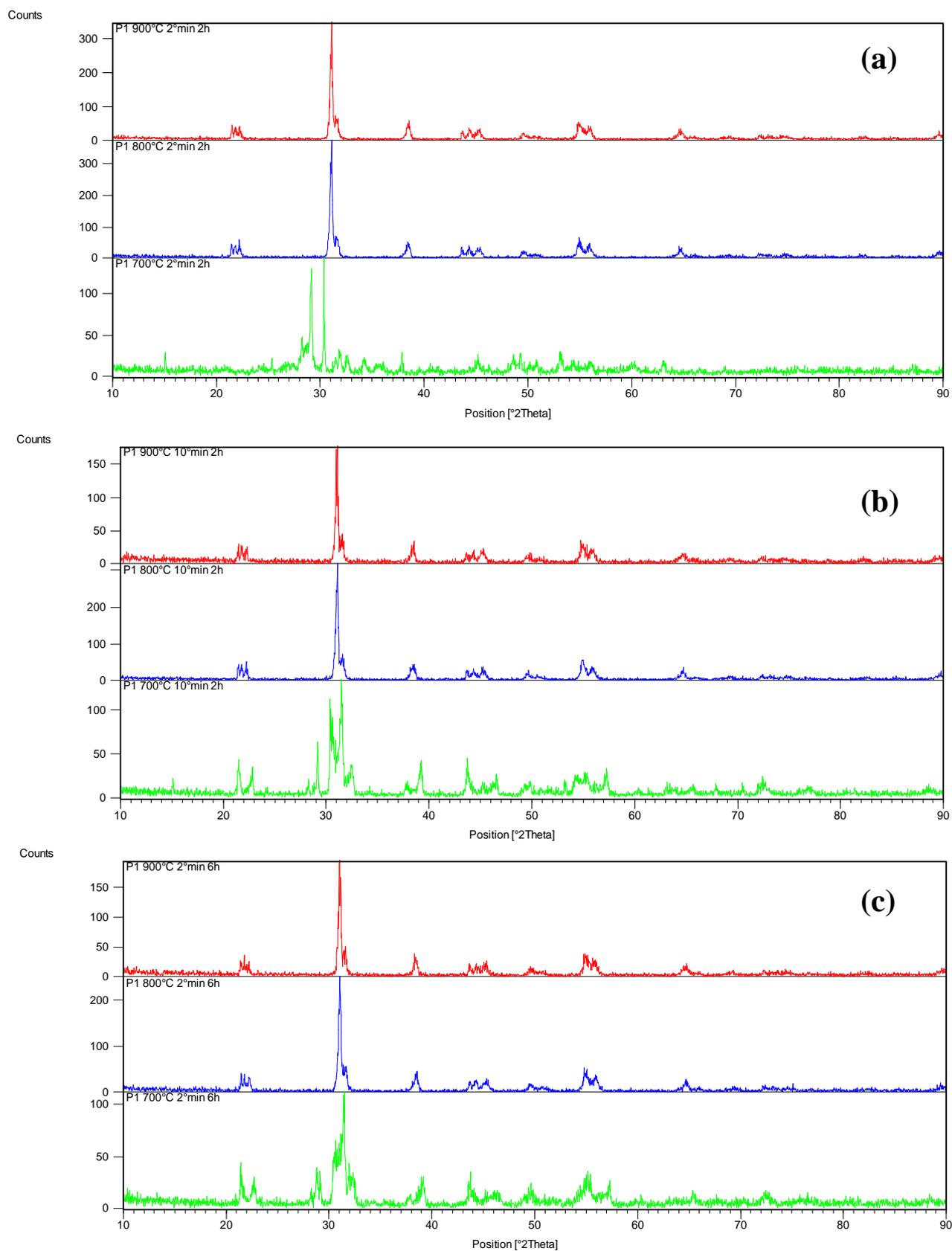




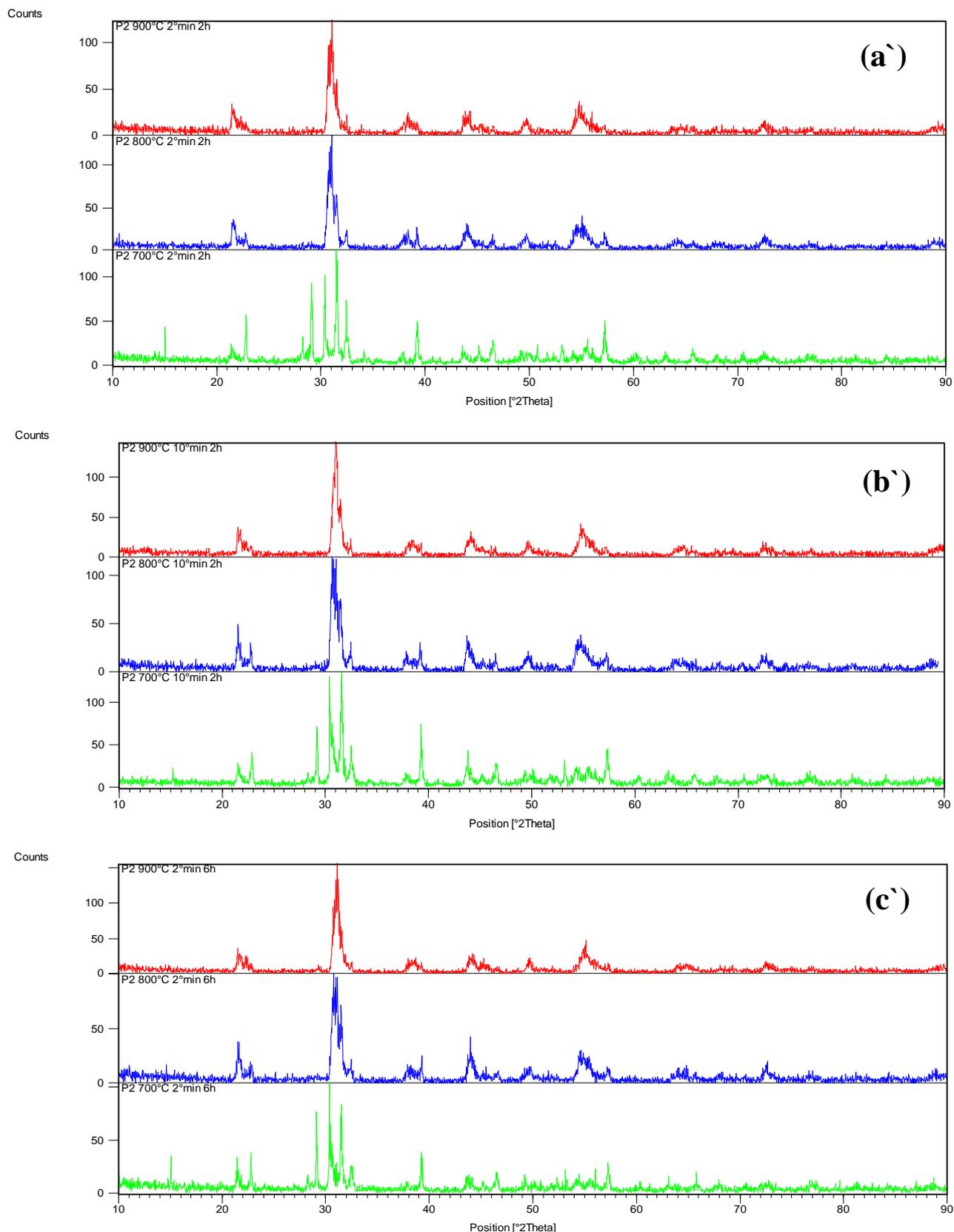
**Figure III.4:** Diffractogrammes des poudres calcinées à 700°C avec 2°/min pendant 2h : (a) P1 et (b) P2.

D'après ces figures (a) et (b), on remarque qu'à cette température la formation de la phase PZT n'est pas complète. Il ya des pics caractéristiques des phases intermédiaires:  $\text{PbTiO}_3$  (PT) et  $\text{PbZrO}_3$  (PZ)<sup>[20,23]</sup>. Pour déceler ces phases, on a procédé à leur identification par les diffractogrammes des composés : PT(JCPDS n ° 06-0452) et PZ: (JCPDS n ° 035-0739) respectivement (voire Annexe III. Diffractogrammes de PT et PZ). Cette température peut être considérée comme une limite inférieure de la gamme de température de formation de la phase PZT.

L'analyse DRX a été réalisée aussi pour des compositions de P1 et P2 à différentes vitesses de chauffe et temps de maintien. Les Figures: III.5 ((a), (b), (c)) et III.6 ((a`), (b`), (c`)) respectivement, illustrent les résultats de cette analyse.



**Figure III.5:** Diffractogrammes des poudres PZT non dopées (P1) calcinées à 700, 800 et  $900^\circ\text{C}$  aux: (a) :  $v = 2^\circ/\text{min}$  et  $t = 2\text{h}$  ; (b) :  $v = 10^\circ/\text{min}$  et  $t = 2\text{h}$  ; (c) :  $v = 2^\circ/\text{min}$  et  $t = 6\text{h}$ .



**Figure III.6:** Diffractogrammes des poudres PZT dopées (P2) calcinées à 700, 800 et 900 °C aux : (a) :  $v = 2^\circ/\text{min}$  et  $t = 2\text{h}$  ; (b) :  $v = 10^\circ/\text{min}$  et  $t = 2\text{h}$  ; (c) :  $v = 2^\circ/\text{min}$  et  $t = 6\text{h}$ .

D'après les figures III.5 et III.6, à des températures supérieures à 700°C, on remarque l'existence de la phase caractéristique de la composition PZT <sup>[41-44]</sup> de structure pérovskite, près de la MPB (coexistence des deux phases tétragonale et rhomboédrique correspondant aux fichiers *JCPDS no. 33-0784* et *73-2022*, respectivement). Ainsi, la phase PZT est totalement formée (pas de traces des phases PT ou PZ) à 800°C. Au-delà de 800°C, il n'ya plus d'évolution notable, ce qui permet de considérer cette température (800°C) comme la température nécessaire de formation de la composition PZT pour une vitesse de 2°/min et un temps de maintien de 6h. Sur les mêmes figures, on constate que la vitesse de chauffe a une influence notable sur la formation de la phase PZT. Un changement de vitesse de 2°/min à 10°/min accélère le mécanisme réactionnel est ceci interrompe la formation des phases intermédiaires (PT et PZ) ce qui mène au retardement de la formation totale de la phase PZT. En fait, plus le temps de maintien est long plus la phase cherchée est totalement formée.

En outre et sachant que, le dopage peut accélérer le mécanisme réactionnel, on peut certifier que, la formation totale des compositions de PZT dopées nécessite, une augmentation de la température de calcination jusqu'à 900°C, une vitesse de chauffe de 2°/min et un temps de maintien jusqu'à 6h.

### III.3 .4 Caractérisation de la morphologie des phases par MEB

Pour évaluer l'influence des paramètres thermiques, cités dans le Tableau III.2, sur la microstructure de nos échantillons, une analyse par microscope électronique à balayage a été effectuée. Les micrographes de nos échantillons sont comparés sur les Figures : III.7. (a)- (b) et III.8. (a)-(b).

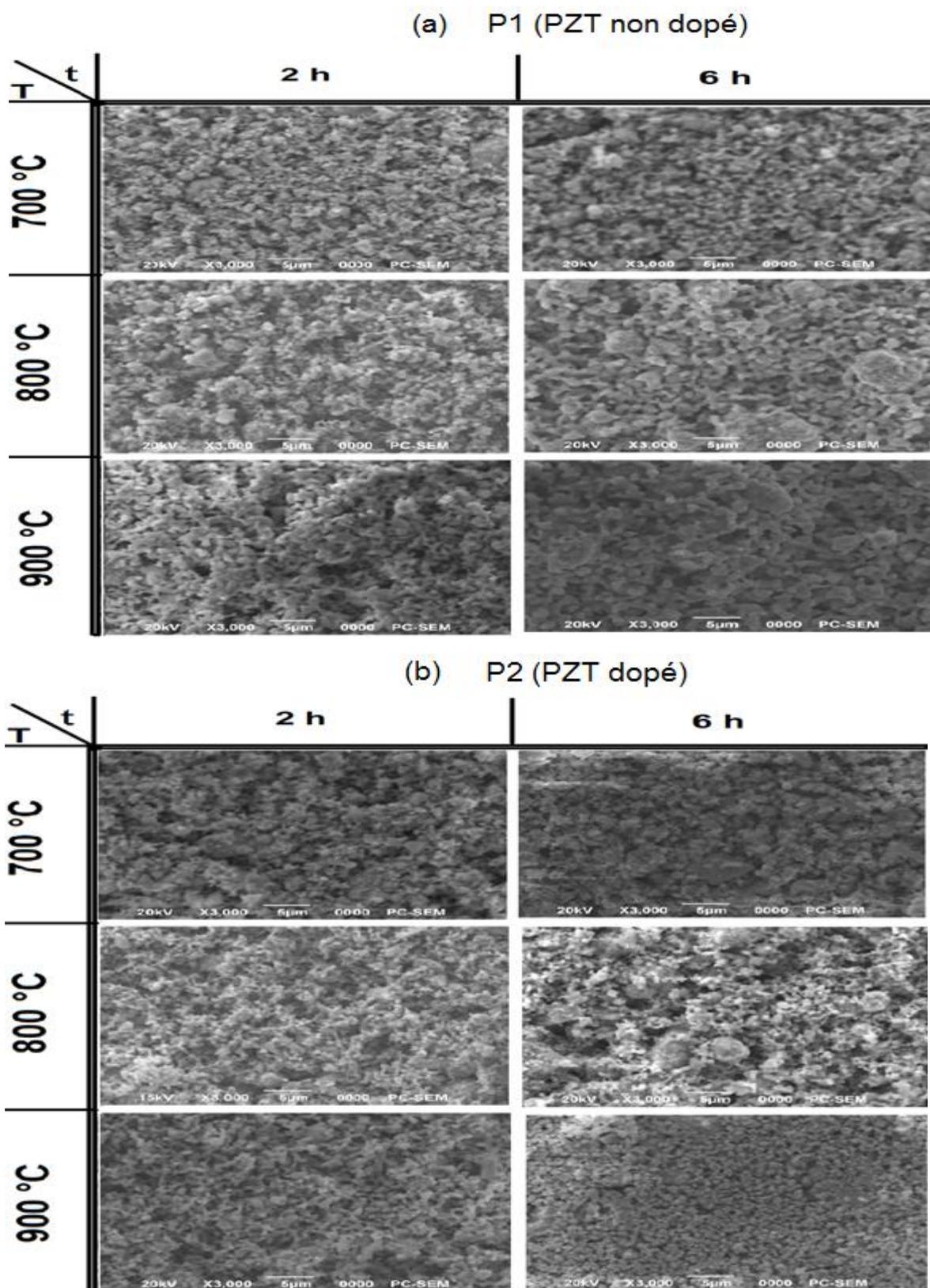


Figure III.7: Micrographes de MEB : (a) P1 (PZT non dopé) et (b) P2 (PZT dopé) calcinés à : 700, 800 et 900°C à des temps de maintien :  $t = 2h$  et  $t = 6h$ .

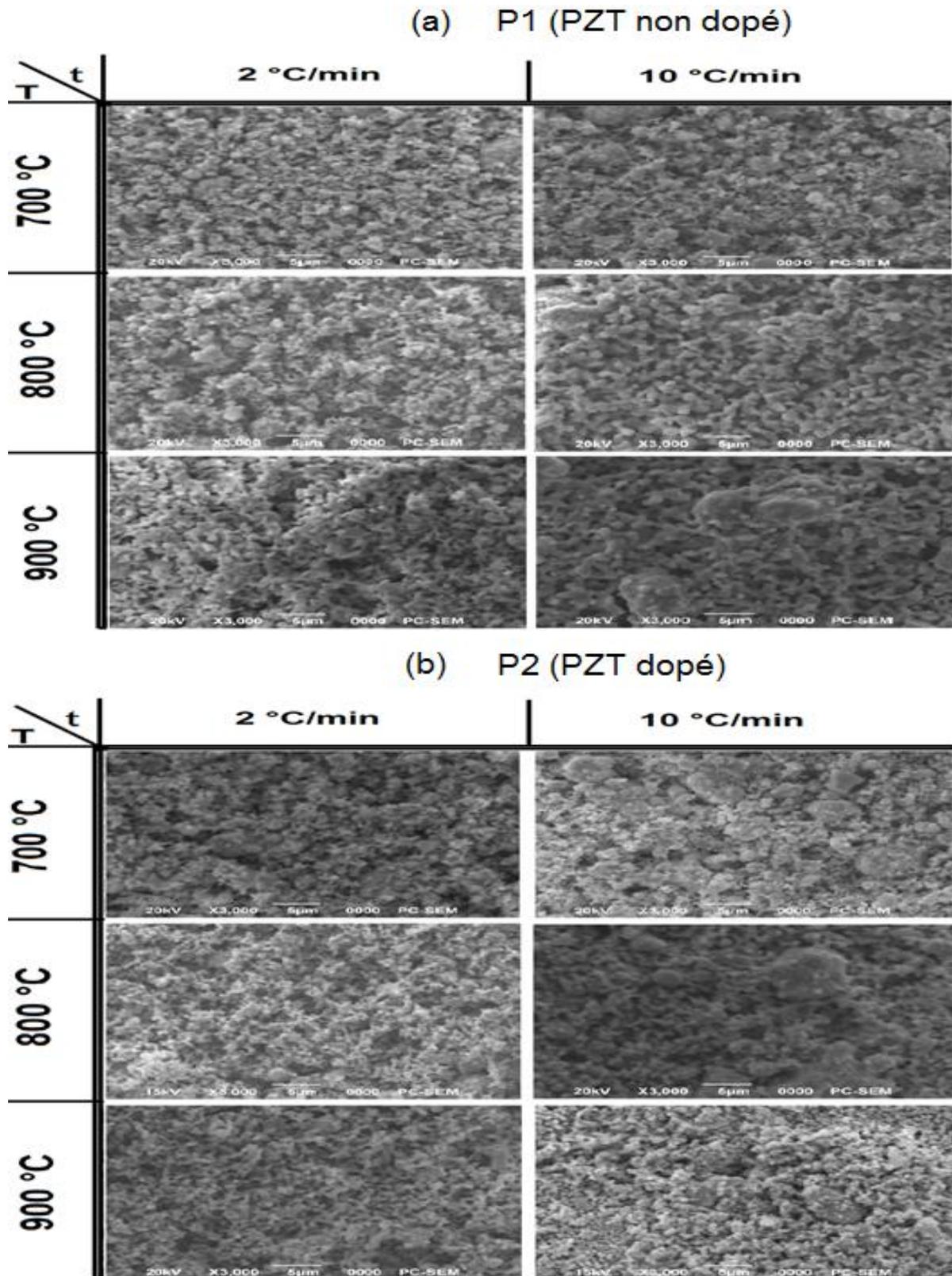


Figure III.8: Micrographes de MEB: (a) P1 (PZT non dopé) P2 (PZT dopé) calcinés à : 700, 800 et 900°C à des vitesses de chauffe :  $v = 2^\circ/\text{min}$  et  $10^\circ/\text{min}$ .

Les Figure III.7 et III.8 nous montrent que, la morphologie des échantillons évolue avec la température, le temps de maintien et la vitesse de chauffe au cours de procédé de calcination. En fait, l'augmentation de la température (de haut en bas) ou de temps de maintien (de gauche à droite) a menée a une augmentation de la taille des grains. La forme des grains est devenue progressivement plus régulière avec l'augmentation du temps et de la température. Ces évolutions ont été observés pour la vitesse de chauffe la plus basse (2°/mn). Au seuil élevé de température et de temps de maintien (800°C et 6 heures), pour les deux compositions de PZT (non dopé et dopé), les grains ont une bonne répartition et une forme qui indique la phase pure du PZT [43,44].

À notre connaissance, des résultats comparables utilisant d'autres ; méthodes, compositions et conditions thermiques, ont été reportés dans la littérature [6,12,33,27].

## II.5 Conclusion

Les résultats obtenus dans cette partie de notre étude, de l'effet des paramètres thermiques (température, vitesse de chauffe, et temps de maintien) sur la formation de la phase PZT, pour les deux compositions, l'une non dopée  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$  et l'autre dopée en site A et B de la pérovskite  $\text{Pb}_{0,98}\text{Gd}_{0,02}[(\text{Zr}_{0,52}, \text{Ti}_{0,48})_{0,98}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,01}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0,01}]\text{O}_3$  (PZTMNNS-Gd), nous ont révélé que la température minimale pour la formation totale de la phase PZT, par voie solide, est 800°C. Le temps de maintien et la vitesse de chauffe ont une grande influence sur les étapes de formation de la phase recherchée. En effet, plus le temps de maintien est long (6 heure) plus la formation de PZT est meilleure. En revanche, plus la vitesse de chauffe est basse (2°/min) plus cette formation est meilleure. Enfin, cette étude nous a permis de suggérer un profil thermique, qui n'est pas normalisé pour la synthèse de nouvelles compositions de PZT, mais qui nous a facilité un bon choix d'un de ces paramètres thermique. Cependant, nos nouveaux composés (P2; P3; P4 et P5) ont été tous calcinés à 900°C avec 2°/min pendant 6h.

## Références Bibliographiques

1. **A. E. ROBINSON and T. A. JOYCE.** (1962), *Preparation of Lead-Zirconate-Titanate Compositions*, Trans. Br. Mater., Ceram. SOC., 61, pp.85-93.
2. **S. MORI, H. MITSUDA, K. DATE, Y. KIOKI, and T. MIYAZAWA.** (1964), *Study of Formation Process of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Solid Solution With High Temperature X-Ray Diffractometry and Differential Thermal Analysis*, Nat. Tech. Rept. 10, 32.
3. **MATSUO Y., SASAKI H.** (1965), *Formation of Lead Zirconate-Lead Titanate solid solutions*, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 48, pp. 289-291.
4. **W. M. SPERI.** (1969), *Thermal Analysis of Processes Which Occur During The Calcining of Adulterated and Unadulterated Lead Zirconate-Lead Titanate*, Thèse Doctorat, Rutgers Univ. New Brunswick.
5. **O. TOMEJI and AL.** (1973), *Perovskite Formation Process in Pb(Ti, Zr)O<sub>3</sub> Ceramics Containing SiO<sub>2</sub>*, Japan.
6. **T. YAMAGUCHI, S. H. SHO, M. HAKOMORI, H. KUNO.** (1976), *Effect of Raw Materials and Mixing Methods on the Solid State Reactions Involved in Fabrication of Electronic Ceramics.*, Ceramurgia international, Vol. 2, No. 2, 76-80.
7. **D. L. HANKEY, J. V. BIGGERS.** (1978), *Solid state reaction in the system PbO-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.*, Univ. of Pennsylvania, Materials research laboratory: Ferroelectric Materials Annual Report, Appendix 9.
8. **N. S. IBRAIMOV, N. E. TROSHIN, I. A. SILENT'EVA, ZH. A. DOLGAYA, and V. A. GOLOVNIN.** (1978), *On the formation of Lead Titanate-Zirconate*, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy; V. 14(2); pp. 276-279.
9. **S. VENKATARAMANI and JAMES V. BIGGERS.**(1980), *Reactivity of Zirconia in Calcining of Lead Zirconate-Lead Titanate Compositions Prepared from Mixed Oxides*, Ceramic Bulletin. Vol. 59, No.4,.
10. **D. L. HANKEY and J.V. BIGGERS.** (1981), *Solid state reactions in the system PbO-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>*, J. Am. Ceram. Soc., 64.
11. **S. S. CHANDRATREYA R. M. FULRATH and J. A. PASK.** (1981), *Reaction mechanisms in the formation of PZT solid solutions*, Journal of the American Ceramic Society Vol. 64, No.7,p.422.
12. **A. I. KINGON, PJ. TERBLANCHE, J. B. CLARK.** (1982), *Effect of reactant dispersion on formation of PZT solid solutions*, Ceramics international, Vol. 8, No. 3.
13. **B. V. HIREMATH, A. I. KINGON and J. V. BIGGERS.** (1983), *Reaction sequence in the formation of Lead Zirconate-Lead Titanate solid solution: role of raw materials*, Materials Research Laboratory, the Pennsylvania State Univ., pp790-792.
14. **E. JAREN, P. DURAN.**(1986), *Mechanism of the solid state formation of lead zirconate titanate*. Journal de physique, Tome 47, No.2.
15. **COUSIN, P., and ROSS, R. A.** (1990), *Preparation of Mixed Oxide: A Review*, Mater. Sci. & Eng., A.130, pp.119-125.
16. **N. ABDESSALEM, Z. NECIRA, M. ABBA, A. BOUTARFAIA.** (2012), *Etude des séquences réactionnelles de formation de la solution solide : 0,48 PbZrO<sub>3</sub>-0,47 PbTiO<sub>3</sub>-0,05 Pb (Cr<sub>1/5</sub>, Zn<sub>1/5</sub>, Sb <sub>3/5</sub>)O<sub>3</sub>*, Journal of Fundamental and Applied Sciences, 4(2), p72-78.

17. **A. BOUTARFAIA. (2001)**, *Study of the solid state reaction and the morphotropic phase boundary in  $Pb(Zr,Ti)O_3$ - $Pb(Fe_{1/5}, Ni_{1/5}, Sb_{3/5})O_3$  Ceramics.*, Ceramics international 27.
18. **A.M. AMER, S.A. IBRAHIM, R.M. RAMADAN and M.S. AHMED. (2005)**, *Reactive Calcination Derived PZT Ceramics*, Journal of Electroceramics, 14, 273–281.
19. **C. BENHAMIDECHE, C. BOUDAREN, S.E. BOUAOUD, A. BOUTARFAIA. (2005)**, *Synthesis and reactional study in solid solutions  $xPbZrO_3$ - $yPbTiO_3$ - $zPb(Fe_{1/5}, Ni_{1/5}, Sb_{3/5})O_3$ .*, Silicates Industriels 70(9-10):pp.143-148.
20. **C.BENHAMIDECHE, H.ALLAL, A.BOUTARFAIA,S. E.BOUAOU. (2009)**, *Study of solid-state reaction in  $Pb(Zr,Ti)O_3$  ceramics doped with  $(Fe^{2+}, Ni^{2+}, Sb^{3+})$  ions.*, Acta Cryst. A65, 288.
21. **MARLYSE DEMARTIN. (1997)**, *Influence de l'élaboration et de la microstructure sur le déplacement des parois de domaine et les propriétés électromécaniques de céramiques de  $Pb(Zr,Ti)O_3$  et  $BaTiO_3$ .*, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechniques Fédérale de Lausanne.
22. **I.N. ANDRYUSHINA, .A.REZNICHENKO, L.A.SHILKINA, K.P.ANDRYUSHIN, S.I. DUDKINA. (2013)**, *The PZT system( $PbTi_x Zr_{1-x}O_3$ ,  $0 < x < 1.0$ ): The real phase diagram of solid solutions(room temperature)(Part2)*, Ceramics International ,39 , pp.1285–1292.
23. **R. MAKHLOUFI. (2000)**, *Etude des séquences réactionnelles de formation de la solution solide :  $Pb_{0,95}Ba_{0,05}[Zr_{0,53} Ti_{0,42} (Al_{0,5} Sb_{0,5})_{0,05}]O_3$  de structure pérovskite.*, Thèse de Magister, Univ. Biskra.
24. **Z. BRANKOVIC, G. BRANKOVIC, C. JOVALEKIC, Y. MANIETTE, M. CILENSE, J.A. VARELA. (2003)**, *Mechanochemical synthesis of PZT powders*, Materials Science and Engineering, A345, pp.243-248.
25. **ZUPEI YANG, YUNFEI CHANG, XIMEI ZONG, JIANGKUN ZHU. (2005)**, *Preparation and properties of PZT–PMN–PMS ceramics by molten salt synthesis*, Materials Letters 59 , pp.2790 – 2793.
26. **FRANCESCA BORTOLANI, ROBERT A. DOREY. (2010)**, *Molten salt synthesis of PZT powder for direct write inks*, Journal of the European Ceramic Society.
27. **AMID SHAKERI, HOSSEIN ABDIZADEH and MOHAMMAD REZA GOLOBOSTANFARD. (2012)**, *Effects of Calcination Parameters on the Microstructure and Morphology of PZT Nanoparticles Prepared by Modified Sol–Gel Method*, Advanced Materials Research, ISSN: 1662-8985, Vol. 576, pp. 326-329.
28. **A. BOUTARFAIA, C. BOUDAREN, A. MOUSSER, et al. (1995)**, *Stady of transition line of PZT ceramics by X-Ray diffraction*, Ceramics international, Vol. 21, pp. 391-394.
29. **A. BOUTARFAIA. (2000)**, *Investigations of co-existence region in lead zirconate titanate solid solutions: X-ray diffraction studies*, Ceramics International, 26, pp.583-587
30. **Z. NECIRA. (2005)**, *Etude structurale et physique des céramiques à base d'oxyde de type PZT*, Thèse de Magister, Univ. de Biskra.
31. **A. BOUTARFAIA. (1992)**, *Etude de la ligne de transition de phase de la céramique de type Zircone –Titanate de Plomb notée PZT dans le système:  $xPbZrO_3$ -  $yPbTiO_3$ - $zPb(Fe^{3+}_{0,2}, Ni^{2+}_{0,2}, Sb^{5+}_{0,6})O_3$* , Thèse de Magister, Univ. de Constantine.
32. **C. BENHAMIDECHE. (1998)**, *Synthèse et Etude de la coexistence de phases tétragonale -Rhombodébrale dans la solution solide de Zirconate-Titanate de Plomb*, Thèse de

- Magister, Univ. de Constantine.
33. **S. ZAHL. (2002)**, Etudes de nouveaux matériaux de céramiques dans le système:  $x\text{PbZrO}_3$ - $y\text{PbTiO}_3$ - $z\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3},\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$  Thèse de Magister, Univ. de Biskra.
  34. **A. ZEKRI. (2005)**, *Synthèse, Caractérisation par la Diffraction des RX et Etude des Propriétés Piézoélectriques de la Solution Solide 0,51 PbZrO<sub>3</sub>-0,47PbTiO<sub>3</sub>-0,01Pb(Ni<sub>1/3</sub>,Sb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0,01Pb(Ni<sub>1/3</sub>,Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>*, Thèse de Magister, Univ. de Biskra.
  35. **J.T. LAST. (1957)**, *Infrared-absorption studies on barium titanate and related materials*, Phys. Rev. 105, pp.1740–1750.
  36. **M. A. ZAGHETE, J. VARELA, M. CILENSE, C. PAIVA-SANTOS, W. C. LONGO and E. LONGO. (1999)**, *The Effect of Is Structural Seeding on the Microstructure and Piezoelectric Properties of PZT Ceramics*, Ceram. Internat., Vol.25, No.1, pp.239-244.
  37. **SALWA MANSOUR, AHMED EID, LAMYAA ABD EL-LATIF, MOHAMED RASHAD, MOHAMED AFIFI, JOSEPH TURNER. (2017)**, *Dielectric and piezoelectric performance of gadolinium-doped Lead Lanthanum Zirconate Titanate.*, Int J Appl Ceram Technol.;1-9.
  38. **KIM CJ, YOON DS, JIANG Z-T, ET AL. (1997)**, *Investigation of the drying temperature dependence of the orientation in sol–gel processed PZT thin films.*, J Mater Sci.; 32:pp.1213-1219.
  39. **LEE DH, DERBY B. (2004)**, *Preparation of PZT suspensions for direct ink jet printing.*, J. Eur. Ceram. Soc.; 24: pp.1069-1072.
  40. **KAUR A, SINGH A, ASOKAN K, ET AL. (2014)**, *Structural and optical properties of iron doped barium strontium titanate.*, Int .J. Edu. Appl. Res.; 4:pp.2249-4944.
  41. **A. KHORSAND ZAK, W.H. ABD. MAJID. (2010)**, *Characterization and X-ray peak broadening analysis in PZT nanoparticles prepared by modified sol-gel method*, Ceramics International, 36, pp.1905-1910.
  42. **CHAOUKI BOUDAREN, ABDELHAMID MOUSSER & LE CHUC. (1997)**, *PZT Formation in the Presence of Dopants*, Ceramics International, 23, pp. 279-282.
  43. **S.R.SHANNIGRAHIR., N.P.CHOUDHARYH., N.ACHARYA. (1999)**, *X-ray, SEM and dielectric studies of Gd-modified sol–gel-prepared lead Zirconate-Lead Titanate solid solution*, Vo.39, I. 6, pp. 318-323.
  44. **NITU KUMARI, ARUN SINGH and JAGDHAR MANDAL. (2013)**, *Preparation and Structural characterization of Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> ceramics from solid state reaction method*, IRJES, Volume 2, Issue 10, pp. 48-50.

# CHAPITRE IV

## *Partie A*

Étude de L'effet de L'adition  
de Certains Aditifs  
( $Gd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ) Sur  
Les Caractéristiques  
Morphologiques et Structurales  
du Système PZTMNNS

## IV-A.1 Introduction

Les évolutions structurales liés aux remplacements d'un élément par un autre, dans la pérovskite PZT, et qui peuvent affecter toutes les propriétés, ont attiré l'attention de plusieurs auteurs sur ce type de matériau [1-6].

La thématique de ce chapitre, dans sa première partie (A), concerne l'utilisation des analyses physico-chimiques (Pycnométrie à Hélium, Granulométrie Laser, *MEB*, *EDS*, *DRX* et *RAMAN*) pour une caractérisation structurale de nos composés: PZTMNNS-*Gd* (P2); PZTMNNS-*Eu* (P3); PZTMNNS-*Ca* (P4) et PZTMNNS-*Sr* (P5) (dopés en site A avec 2% de chaque cation: Gd<sup>3+</sup> ; Eu<sup>3+</sup> ; Ca<sup>2+</sup> ; Sr<sup>2+</sup>). Elle s'inscrit dans le cadre des études précédentes dans le laboratoire sur le système quaternaire PZTMNNS (PZT dopé en site B par 1%(Mg, Nb) et 1%(Ni, Sb)) près de la frontière morphotropique (FMP). Cette approche a l'avantage de permettre l'identification de la pureté et la cristallisation des phases recherchées et l'évaluation de l'effet de ce nouveau dopage, en site A, sur les caractéristiques morphologiques et structurales de ces composés. La pureté des phases, ainsi identifiées, permet alors une meilleure caractérisation de leurs propriétés diélectriques et mécaniques (ce qui fera l'objet de la deuxième partie (B) de ce chapitre).

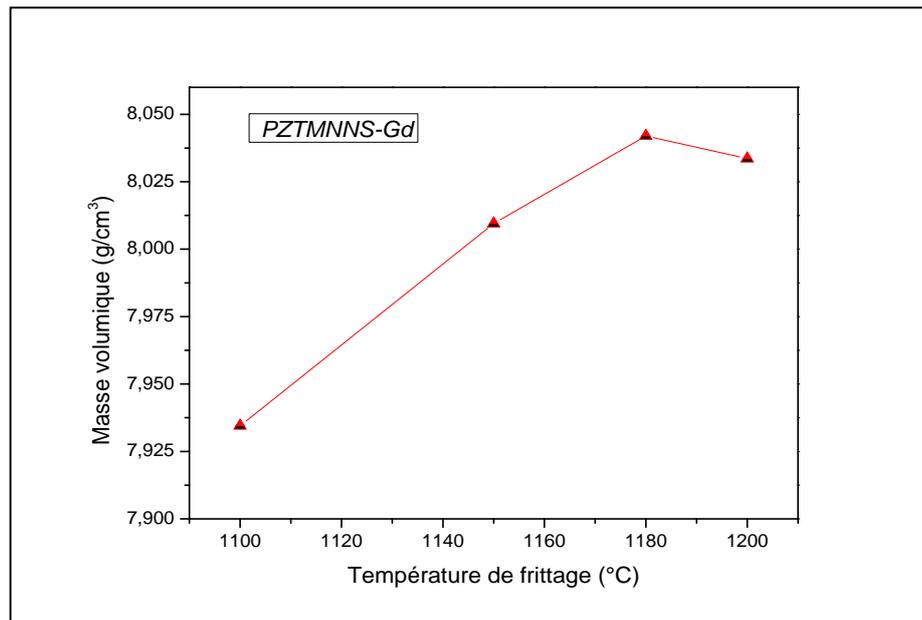
## IV-A.2. Caractérisation morphologique et microstructurale des composés PZTMNNS- $M_x$

### IV-A.2.1. Masse volumique (ou Densité) et Porosité

Les mesures de la masse volumique sont effectuées sur des échantillons en pastilles. La masse volumique ou la densité des nouveaux composés synthétisés de PZTMNNS- $M_x$  est étudiée en fonction de la température de frittage dans la gamme de température 1100 -1200 °C. Cette étude est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage qui influe directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau. L'idéal est d'obtenir des céramiques denses constituées de petits grains de l'ordre de quelque  $\mu\text{m}$  de diamètre avec une température de frittage la plus basse possible.

Rappelons que, pour chaque température les densités expérimentales de nos composés sont données directement de pycnomètre à Hélium (*voir Chap.II*). Les densités théoriques sont calculées d'après les diagrammes de DRX.

D'après cette analyse, le constat général, de l'évolution de la masse volumique, en fonction de la température de frittage, est similaire pour les différents échantillons; la densité augmente en augmentant la température de frittage jusqu'à atteindre une valeur maximale à 1180°C puis elle diminue. La Figure IV-A.1 montre l'évolution de la densité du composé PZTMNNS-Gd, choisi pour cette présentation, en fonction de la température de frittage. Cette température est donc, la température de frittage optimale pour ces nouveaux composés.



**Figure IV-A.1:** Évolution de la densité du composé PZTMNNS-Gd en fonction de la température de frittage

L'augmentation de la masse volumique implique une diminution du nombre et de la dimension des pores, ce qui signifie que le volume de la maille diminue et par conséquent la structure devient plus compacte. Cependant et par la suite, nous limiterons notre présentation aux échantillons frittés à 1180°C.

En ce qui concerne la diminution de la densité lorsque la température dépasse la valeur optimale de frittage, elle peut être expliquée par le déplacement des atomes à des températures plus élevées et qui vont pouvoir bouger et laisser des espaces vides donnant naissance aux pores qui ont tendance à se former aux interfaces, ce qui va baisser la densité du matériau.

L'étape suivante consiste à voir l'effet du dopage en site A par des cations de la famille des terres rares : Gd<sup>3+</sup> ; Eu<sup>3+</sup> et de la famille des alcalins terreux : Ca<sup>2+</sup> ; Sr<sup>2+</sup> sur ; la densité,

la compacité et la porosité du système PZTMNNS- $M_x$ . Les résultats de ce contrôle pour chaque composé, sont récapitulés dans le Tableau IV-A.1.

**Tableau IV-A.1** : Récapitulatif des valeurs des masses volumiques (expérimentales et théoriques), de la compacité et de la porosité des différents échantillons frittés à 1180°C.

Composition	Masse volumique Exp. (g/cm <sup>3</sup> )	Masse volumique Thé. * <sub>th</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	Compacité (densité relative) C = D <sub>r</sub> (%)	Porosité (%)
<b>PZTMNNS-Gd</b>	8,042	8,051	~ 99,8	~ 0.0378
<b>PZTMNNS-Eu</b>	8,03	8,049	~ 99,7	~ 0.0441
<b>PZTMNNS-Ca</b>	7,9	7,991	~ 98,8	~ 0.0474
<b>PZTMNNS-Sr</b>	7,9	8,02	~ 98,4	~ 0.0476

\*<sub>th</sub>: pour une composition de PZT biphasique (T+R) est donnée par la relation suivante :

$$\rho_{th} = \frac{Z \cdot M}{N_A} \left[ \frac{T(\%)}{a_T^3 \cdot c_T} + \frac{R(\%)}{a_R^3} \right]$$

Z : nombre de motif (1)

N<sub>A</sub> : nombre d'Avogadro

M : masse molaire de la composition en matrice.

T(%) et R(%) : taux des phases rhomboédrique et tetragonale.

a<sub>T</sub>, c<sub>T</sub> et a<sub>R</sub> : paramètre de maille.

D'après ces résultats, on remarque généralement que les pourcentages expérimentaux des quatre nuances sont en bon accord avec ceux trouvés par d'autres chercheurs [7] et dépassent même les valeurs attendues (~99%). Les écarts par rapport aux valeurs attendues sont acceptables, ce qui prouve la bonne densification de ces nouveaux composés en comparaison avec ceux, non dopé en site A (système PZTMNNS: 98% de compacité).

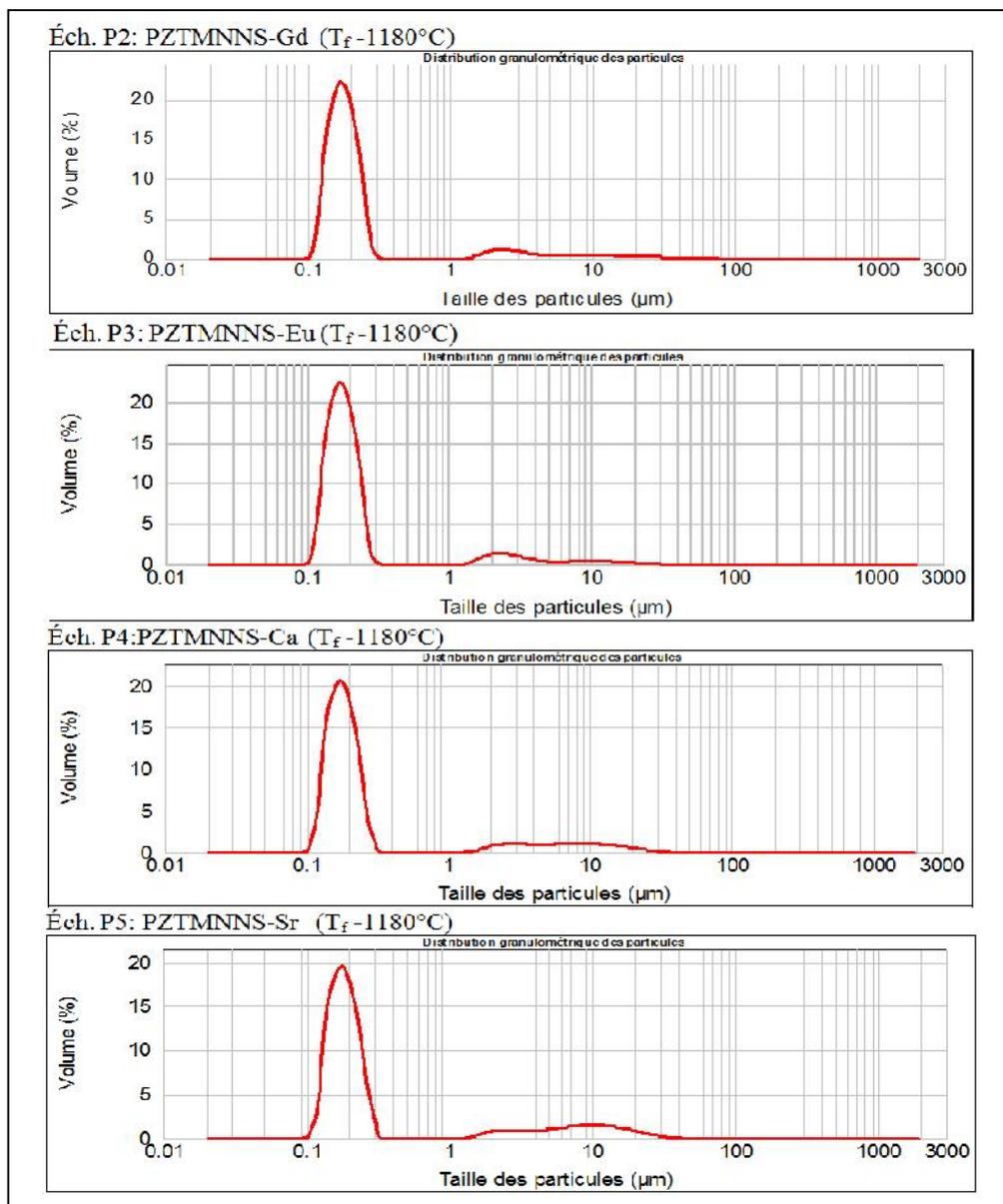
On constate aussi que, les composés dopés par un cation de la même famille (terres rares ou alcalin terreux) présentent des valeurs moyennes très similaires. En revanche, un petit écart décroissant est remarqué entre les composés dopés par les cations des terres rares (PZTMNNS-Gd et PZTMNNS-Eu) et les composés dopés par les cations d'alcalins terreux (PZTMNNS-Ca et PZTMNNS-Sr). Ce décalage suit logiquement l'évolution des distances moyennes qui dépend du rayon ionique du cation substitué ( $r_{Gd} < r_{Eu} < r_{Ca} < r_{Sr}$ ), ce qui signifie que le volume de la maille diminue, la porosité diminue aussi et par conséquent la structure devient plus compacte.

On peut aussi dire que, la masse volumique du système PZTMNNS- $M_x$  est directement influencée par la masse volumique des éléments incorporés. Ceci peut être expliqué par :

Le remplacement par des cations plus denses  $Gd^{3+}$  ( $r_{(Gd)}= 0,938 \text{ \AA}$ , masse atomique 157,25 u.m.a) ou  $Eu^{3+}$  ( $r_{(Eu)}= 0,947 \text{ \AA}$ , masse atomique 151,964 u.m.a) par rapport aux cations moins denses  $Ca^{2+}$  ( $r_{(Ca)}= 1,35 \text{ \AA}$ , masse atomique 40,078 u.m.a) ou  $Sr$  ( $r_{(Sr)}= 1,44 \text{ \AA}$ , masse atomique 87,62 u.m.a) a pour effet la densification du système.

#### IV-A.2.2. Caractérisation par granulométrie Laser

Les résultats de l'analyse granulométrique laser de nos poudres frittées de *PZTMNNS-Gd*, *PZTMNNS-Eu*, *PZTMNNS-Ca* et *PZTMNNS-Gd* sont illustrés sur la Figure IV-A.2.



**Figure IV-A.2:** Distribution granulométrique des particules des poudres frittées à 1180°C de: (P2) PZTMNNS-Gd, (P3) PZTMNNS-Eu, (P4) PZTMNNS-Ca et (P5) PZTMNNS-Sr.

Les premières observations sur l'allure des courbes granulométriques, pour les quatre compositions, nous révèlent une similarité dans la répartition des grains; uni-modales en nombres de particules (une seule population majoritaire). Cette distribution uni-modale peut être expliquée par l'homogénéité et l'uniformité des grains réarrangés à la température de frittage 1180°C. Les poudres de ces composés présentent également des distributions granulométriques étroites (0,1-0,2 µm). Les diamètres; minimal, moyen et maximal de chaque composition sont identiques et sont reportés dans le Tableau IV-A.2.

**Tableau IV-A.2:** Distribution granulométrique des poudres de différentes compositions (P2, P3, P4 et P5) frittées à 1180°C: Valeurs des diamètres: minimal, moyen et maximal.

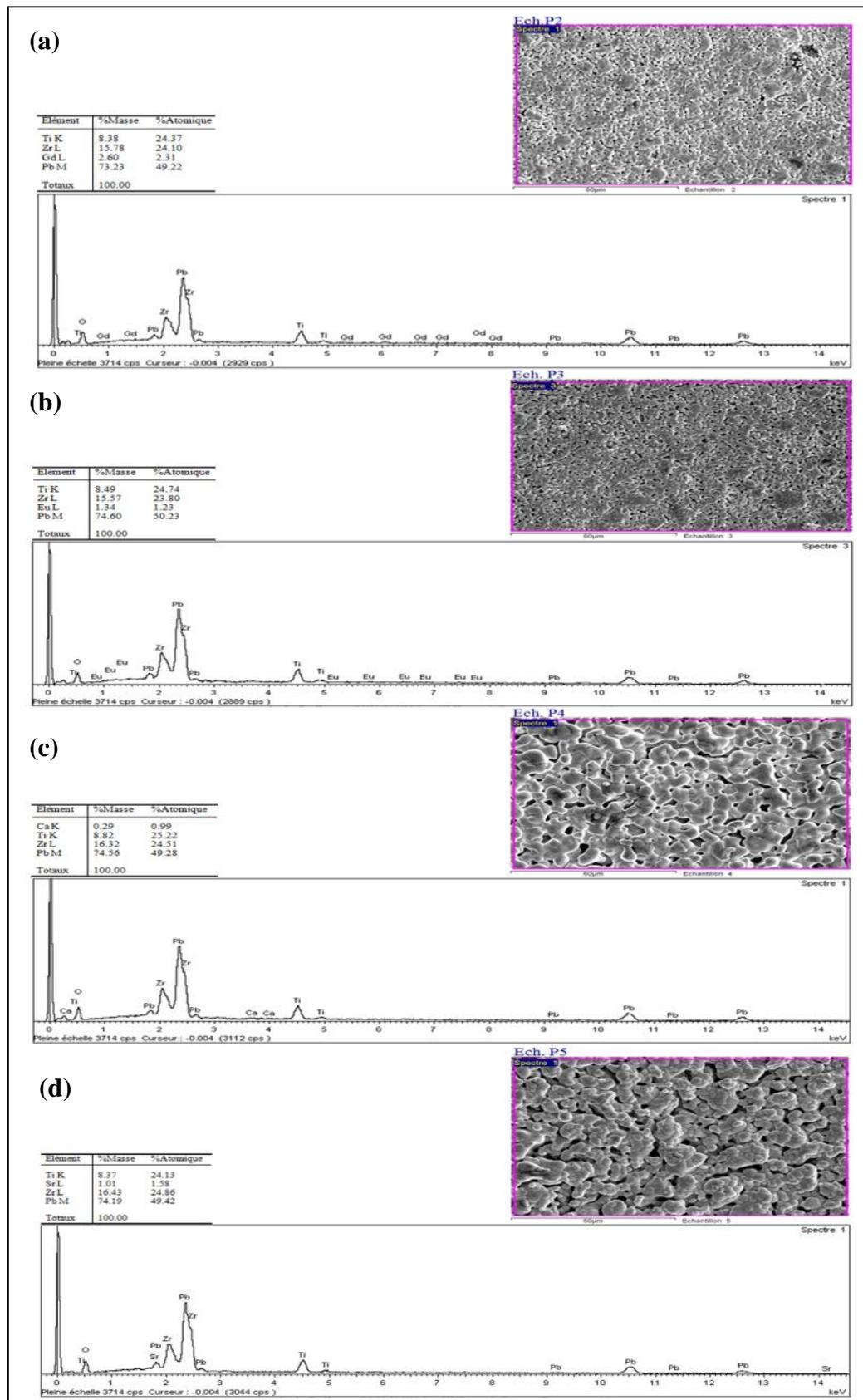
Composition	Diamètre min. (µm)	Diamètre moy. (µm)	Diamètre max. (µm)
<i>PZTMNNS-Gd</i>	0,132	0,179	1,888
<i>PZTMNNS-Eu</i>	0,132	0,179	1,766
<i>PZTMNNS-Ca</i>	0,136	0,183	4,698
<i>PZTMNNS-Sr</i>	0,139	0,194	7,428

Ces résultats viennent confirmer ce que nous avons noté précédemment concernant la compacité de ces composés et l'effet des cations de la famille des terres rares (Gd ; Eu) sur l'homogénéité et la bonne cristallinité des deux composés (PZTMNNS-Gd et PZTMNNS-Eu). Ces premiers résultats, concernant le dopage par des cations de la famille des terres rares, viennent confirmer ceux donnés dans la littérature <sup>[8,9]</sup>.

#### **IV-A.2.3 Caractérisation par MEB et EDS**

L'étape suivante consiste à dégager plus d'informations sur la qualité microstructurale de nos compositions synthétisées par des analyses chimiques plus avancées à savoir, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS), qui fournissent une indication qualitative précise des éléments constitutifs de nos céramiques.

Ainsi, la morphologie, la pureté, l'uniformité et l'homogénéité de nos échantillons céramiques sont évaluées et justifiées d'après les micrographies MEB et les spectres EDS illustrées dans la Figure IV-A.3.



**Figure IV-A.3:** Micrographies MEB et spectres EDS des compositions frittées à 1180°C :  
(a) PZTMNNS-Gd, (b) PZTMNNS-Eu, (c) PZTMNNS-Ca, (d) PZTMNNS-Sr.

Les observations au MEB de clichés des quatre échantillons (P2, P3, P4 et P5) frittés à 1180°C, ont révélées une évolution de la taille des grains mais aussi de leurs morphologies avec le type de cation substitué. Pour les deux échantillons, P2 et P3, dopés par les cations de terre rare, leur microstructure est constituée de petits grains, de forme plus ou moins sphérique avec des tailles moyennes relativement homogènes de l'ordre de ~1micron (calculées par le logiciel Visiometre). De plus, on remarque que ces échantillons ont l'aspect de céramiques massives bien densifiées.

Il est important de noter, que des études citées dans la littérature ont signalées qu'une relation étroite lie la taille des grains avec les différentes propriétés du matériau associée à l'évolution de la configuration du domaine ferroélectrique [10-13]. Egalement, des propriétés optimales du matériau peuvent être atteintes avec des grains de l'ordre de 0,8 à 1 µm et c'est la taille à partir de laquelle la distorsion structurale de la pérovskite commence à diminuer [10]. De plus, au dessous d'une certaine taille critique de grains, les domaines ferroélectriques sont alignés selon une seule direction, alors qu'au dessus de cette dernière, différentes orientations sont possibles [13].

Ainsi, les tailles des grains de nos échantillons P2 et P3 sont voisin de l'intervalle cité précédemment. De plus, on peut dire que le dopage de terre rare a limité la croissance des grains du système PZTMNNS-(2%)M (M terre rare).

Pour les deux autres échantillons P4 et P5, dopés par les cations d'alcalins terreux, on observe un grossissement des grains. En effet, ce dopage provoque un changement significatif de la forme et de la taille des grains (taille moyenne ~ 3µm) confirmant ainsi les résultats des observations granulométriques.

Partant de ces constatations morphologiques mais avec une certaine imprécision dans la détermination de la taille moyenne des grains par MEB, nous avons essayé de mettre en évidence la taille moyenne des cristallites de chaque composition, calculée par la méthode de Scherrer (*c.f. chap. II*) on se basant sur les données cristallographiques de DRX (Tableau IV-A.3).

**Tableau IV-A.3 : Taille moyenne des cristallites des compositions: P2, P3, P4 et P5.**

Composition	Taille Moyenne des cristallites : D <sub>DRX</sub> (nm)
PZTMNNS-Gd	46,028
PZTMNNS-Eu	46,098
PZTMNNS-Ca	54,299
PZTMNNS-Sr	53,844

Les résultats du Tableau IV-A.3, révèlent une similarité dans la taille des cristallites des composés dopés par des cations de la même famille. Elle croît également, du P2 au P5 confirmant ainsi les constatations signalées précédemment par MEB.

La Figure IV-A.3 présente également les résultats de la microanalyse EDS des quatre nuances préparées par le procédé MC et frittées à 1180°C, montrant la quantité relative des principaux éléments constituant nos composés, sachant que nous n'avons mis en évidence que les éléments de base (Pb, Zr et Ti) et le dopant du site A (Gd ; Eu ; Ca ; Sr). Dans un premier constat, ça peut être observé qu'il n'y a pas d'impureté dans les compositions synthétisées démontrant une grande pureté des matières premières et la fiabilité du processus MC.

Dans un second constat et d'après le Tableau IV-A.4, en comparant la composition chimique (*analysée*) de la matrice cristalline des compositions synthétisées à celle du mélange initial (*nominale*), on peut dire que les résultats des deux compositions (*nominale* et *analysée*) sont relativement proches avec des écarts acceptables. Ces écarts sont probablement dues aux erreurs commises lors de la pesée des produits de départ. Notons ici qu'un exemple de calcul de la composition nominale est décrit dans l'annexe (*c.f. Annexe IV-A*).

**Tableau IV-A.4: Microanalyse chimique (EDS) des compositions: PZTMNNS-Gd (P2), PZTMNNS-Eu (P3), PZTMNNS-Ca (P4) et PZTMNNS-Sr (P5).**

Composition (% mole)	Atome (%)	Pb	Gd	Zr	Ti
P2	Nominale	48,27	0,98	24,63	23,64
	Analysée	49,22	2,31	24,1	24,37

Composition (% mole)	Atome (%)	Pb	Eu	Zr	Ti
P3	Nominale	48,27	0,98	24,63	23,64
	Analysée	50,23	1,23	23,8	24,74

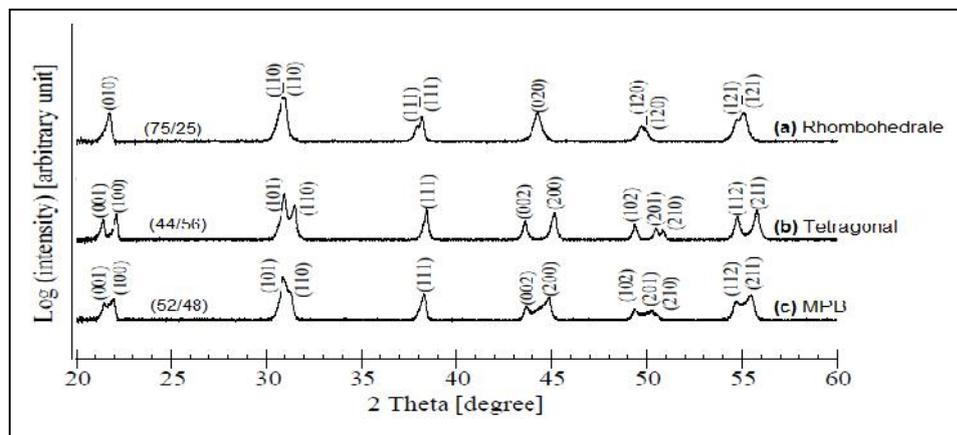
Composition (% mole)	Atome (%)	Pb	Ca	Zr	Ti
P4	Nominale	48,27	0,985	24,63	23,64
	Analysée	49,28	0,99	24,51	25,22

Composition (% mole)	Atome (%)	Pb	Sr	Zr	Ti
P5	Nominale	48,27	0,98	24,63	23,64
	Analysée	49,42	1,58	24,86	24,13

### IV-A.3. Caractérisation structurale des composés PZTMNNS- $M_x$ par DRX

#### IV-A.3.1. Identification des phases de PZTMNNS- $M_x$

La pureté cristalline des quatre composés PZTMNNS- $M_x$  frittés à 1180°C a été contrôlée, à température ambiante, par analyse de diffraction des rayons X (DRX) et leurs diffractogrammes ont été traités à l'aide du programme X'Pert HighScore Plus. L'indexation des raies est faite par comparaison avec les valeurs présentées dans les fichiers ICDD PDF-2 du programme Search/Match relatives aux compositions : rhomboédrique (R) ( $PbZr_{0.75}Ti_{0.25}O_3$ , JCPDS N° 01-086-1712), tétragonale (T) ( $PbZr_{0.44}Ti_{0.56}O_3$ , JCPDS N° 00-050-0346) et MPB ( $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ , JCPDS N° 01-070-4060) (Fig. IV-A.4).



**Figure IV-A.4 :** Diffractogrammes références des compositions de PZT : (a) Rhomboédrique, (b) Tétragonale, (c) MPB d'après les données cristallographiques tirées du logiciel X'Pert High Score Plus.

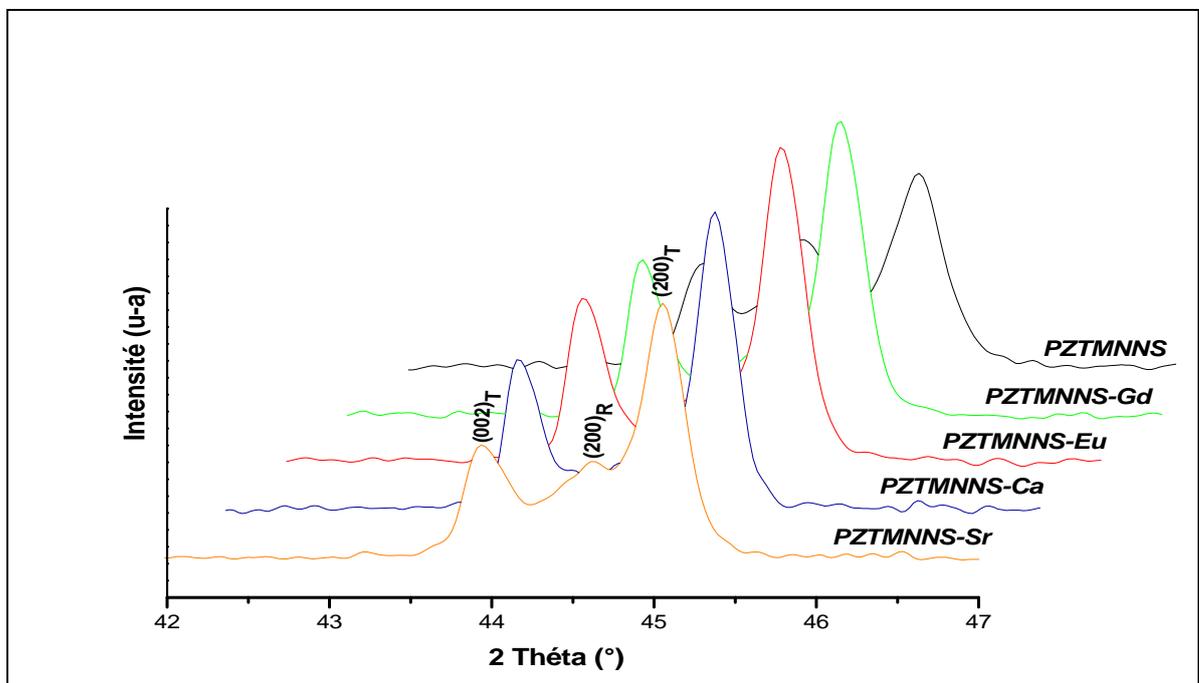
Au dessous de la température de Curie la structure de PZT se présente sous la forme de deux phases ferroélectriques, l'une rhomboédrique (R) (riche en  $PbZrO_3$ ) qui présente un diffractogramme caractérisé par un seul pic  $(200)_R$  dans le domaine angulaire  $(43^\circ - 46^\circ)$  en  $2\theta$  <sup>[14]</sup> (Fig. IV-A.4 (a)). L'autre phase est tétragonale (T) (riche en  $PbTiO_3$ ) où la raie  $(200)_R$  se dédouble en deux raies  $(200)_T$  et  $(002)_T$  (Fig. IV-A.4 (b)). En outre, la coexistence des deux phases (T + R) près de MPB est caractérisée par la superposition des pics de diffraction des deux phases qui se distinguent par les réflexions  $(002)_T$ ,  $(200)_T$  et  $(200)_R$  (Fig. IV-A.4 (c)). Il n'est pas toujours facile de détecter la MPB puisque les raies se chevauchent et se présentent sous forme d'une seule raie large. Cela est dû à la différence entre les valeurs des paramètres des deux réseaux rhomboédrique ( $a_R$ ) et tétragonal ( $a_T$  et  $c_T$ ) de la structure pérovskite du PZT. Ils sont d'autant plus proches que la différence de composition des deux phases est plus faible.

Il est à noter que la coexistence des phases tétragonale et rhomboédrique est claire dans la région angulaire  $43^\circ < 2\theta < 47^\circ$  correspondant au triplement des raies (002)<sub>T</sub>, (002)<sub>R</sub> et (200)<sub>T</sub>. Elle peut être aussi détectée dans plusieurs régions du diffractogramme. Le Tableau IV-A.5 résume les régions en 2 les plus importantes de la coexistence des phases R et T.

**Tableau IV-A.5 : Région de coexistence des phases tétragonale-rhomboédrique et l'indexation des plans correspondants**

2	(hkl) <sub>T</sub>	(hkl) <sub>R</sub>
21-23	(001), (100)	(100)
30-33	(101), (110)	(110), (10 $\bar{1}$ )
43-47	(002), (200)	(200)
53-56	(112), (211)	(211), (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ ), (21 $\bar{1}$ )

Ainsi, la Figure IV-A.5 montre les diffractogrammes de poudres des quatre compositions sélectionnées comparées à celle non dopée en site A (PZTMNNS) dans le domaine angulaire ( $43^\circ - 47^\circ$ ) en  $2\theta$ .



**Figure IV-A.5: Diffractogrammes de poudres frittées à 1180°C correspondant aux compositions : PZTMNNS, PZTMNNS-Gd, PZTMNNS-Eu, PZTMNNS-Ca et PZTMNNS-Sr.**

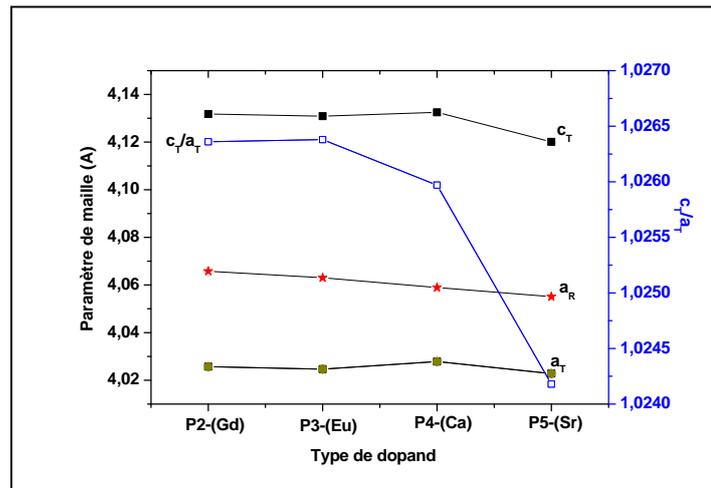
Les phases synthétisées sont bien celles recherchées et aucune phase parasite, comme le pyrochlor <sup>[9]</sup>, n'a été observée, à part une petite trace non notable du PbO dans les diffractogrammes de compositions P2 et P3 à  $2\theta = 19^\circ$  (c.f. Annexe IV-A), qui peut être due à l'atmosphère du frittage (riche en PbO) <sup>[15]</sup>.

Les quatre nuances élaborées sont près de la zone MPB, justifiée par la présence simultanée d'un doublet de raies (200)<sub>T</sub>, (002)<sub>T</sub> et d'une raie simple (200)<sub>R</sub>, indiquant la coexistence des deux phase ; tetragonale et rhomboédrique respectivement <sup>[16,17]</sup>. On remarque aussi que ces diffractogrammes sont plus ou moins similaires. En effet, les mêmes séquences de raies de diffraction sont observées avec un léger décalage des valeurs angulaires de l'un à l'autre. Ce décalage suit logiquement l'évolution des distances M-O causé par le nouveau dopage en site A et il est plus important lorsque la nature du cation change de famille de terre rare (Gd<sup>3+</sup> ; Eu<sup>3+</sup>) à la famille d'alcalin terreux (Ca<sup>2+</sup> ; Sr<sup>2+</sup>). D'ailleurs, la position des pics de diffraction caractéristique de la structure biphasique est déplacée graduellement vers les grandes valeurs des angles ( $2\theta$ ) quand le dopage passe de Sr au Gd, due à la diminution du volume de la maille. L'intensité des pics des raies (002)<sub>T</sub>, (200)<sub>R</sub> et (200)<sub>T</sub> diminue quand le dopage passe de Gd au Sr approchant ainsi de celle de PZTMNNS. Ces résultats sont en cohérence avec ceux trouvés dans d'autres travaux expérimentaux sur PZT modifié par des cations de terre rare et des cations d'alcalin terreux <sup>[9,18-23]</sup>. En comparant nos résultats avec ceux des travaux antérieurs, un point intéressant qui mérite d'être signalé concerne la stabilité de la phase MPB après dopage du système PZTMNNS par 2% en site A par un des cations choisis (Gd, Eu, Ca et Sr).

#### **IV-A.3.2. Paramètres de maille des composés PZTMNNS-M<sub>x</sub>**

Certes que, les paramètres de maille du système PZTMNNS sont les premiers à être influencés par le nouveau dopage. Cependant, une stabilité de la structure pérovskite du système étudié est nécessaire après chaque nouveau dopage pour ne pas dégrader les propriétés physiques du matériau.

L'influence de chaque incorporation du M<sub>x</sub> (Gd, Eu ; Ca ; Sr) en site A du système PZTMNNS a été étudiée par le calcul des paramètres de maille. Ce calcul a été fait à l'aide du logiciel XPert HighScore sur les résultats de DRX. La Figure IV-A.6 illustre l'évolution des paramètres a<sub>T</sub>, c<sub>T</sub> et a<sub>R</sub> ainsi que le rapport de distorsion c<sub>T</sub>/a<sub>T</sub> des différentes compositions et leurs valeurs sont présentés dans le Tableau IV-A.6 respectivement.



**Figure IV-A.6 :** Évolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction de la composition PZTMNNS- $M_x$  ( $M_x$ : Gd; Eu; Ca; Sr) près de MPB.

**Tableau IV-A.6:** Valeurs des paramètres de maille et du rapport de distorsion des compositions : PZTMNNS-Gd, PZTMNNS-Eu, PZTMNNS-Ca, PZTMNNS-Sr.

Composition	Structure cristalline	Paramètre de maille (Å)			$c_T/a_T$
		$c_T$	$a_T$	$a_R$	
PZTMNNS-Gd	T+R	4.13180	4.02568	4.06578	1.02636
PZTMNNS-Eu	T+R	4.13086	4.02468	4.06304	1.02638
PZTMNNS-Ca	T+R	4.13248	4.02786	4.05894	1.02597
PZTMNNS-Sr	T+R	4.12012	4.02282	4.05508	1.02418

La considération des données du tableau au dessus montre clairement que l'incorporation de chaque cation en site A (Pb) est effective vu les changements opérés sur les valeurs des paramètres de maille  $a_T$ ,  $c_T$  et  $a_R$ . La variation de ces paramètres est reliée à la distorsion de la structure, définie par le rapport  $c_T/a_T$ , qui diminue, diminution de la tétragonilité, lorsque le dopage passe des cations de terre rares (Gd ; Eu) aux cations d'alcalino-terreux (Ca ; Sr). On peut cependant noter une évolution logique des distances moyennes qui sont en accord avec les rayons ioniques correspondants et qui peut être expliquée par la différence entre les rayons ioniques du Pb (1,49 Å), du Gd (0,938 Å) et du Eu (0,947 Å) respectivement, augmentant relativement, la distorsion dans ces deux composés. Ainsi, la structure du système PZTMNNS est d'autant plus stable après le dopage par Ca et par Sr. Rappelons que, leurs rayons (1,35Å et 1,44Å respectivement) sont plus proches du rayon de Pb.

#### **IV-A.4. Caractérisation spectroscopique des composés PZTMNNS- $M_x$ par micro-RAMAN**

La spectroscopie Raman apparaît comme un outil d'analyse particulièrement bien adapté à l'étude des matériaux ferro-piézoélectriques de la famille des PZT [24-27] qui présente une phase complexe de structures cristallines : rhomboédrique (R), tétragonale (T) et intermédiaire (MPB), définie comme une structure monoclinique [28,29].

En effet, cette technique est directement reliée aux entités polaires et elle est très sensible aux petites modifications structurales. Lors de l'interaction lumière-matière (du type photon-phonon), il en résulte bien évidemment les ondes Raman qui contiennent l'information unique ou la signature Raman du milieu cristallin. Ces ondes sont les modes normaux de vibration du milieu cristallin exploitant ainsi le phénomène physique selon lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière y circulant. Ce décalage en fréquence correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu, et donne des informations sur le composé lui-même ; sa nature (formule chimique, éléments constituants) et sa phase (symétrie, agencement des atomes, structures cristallines), etc.

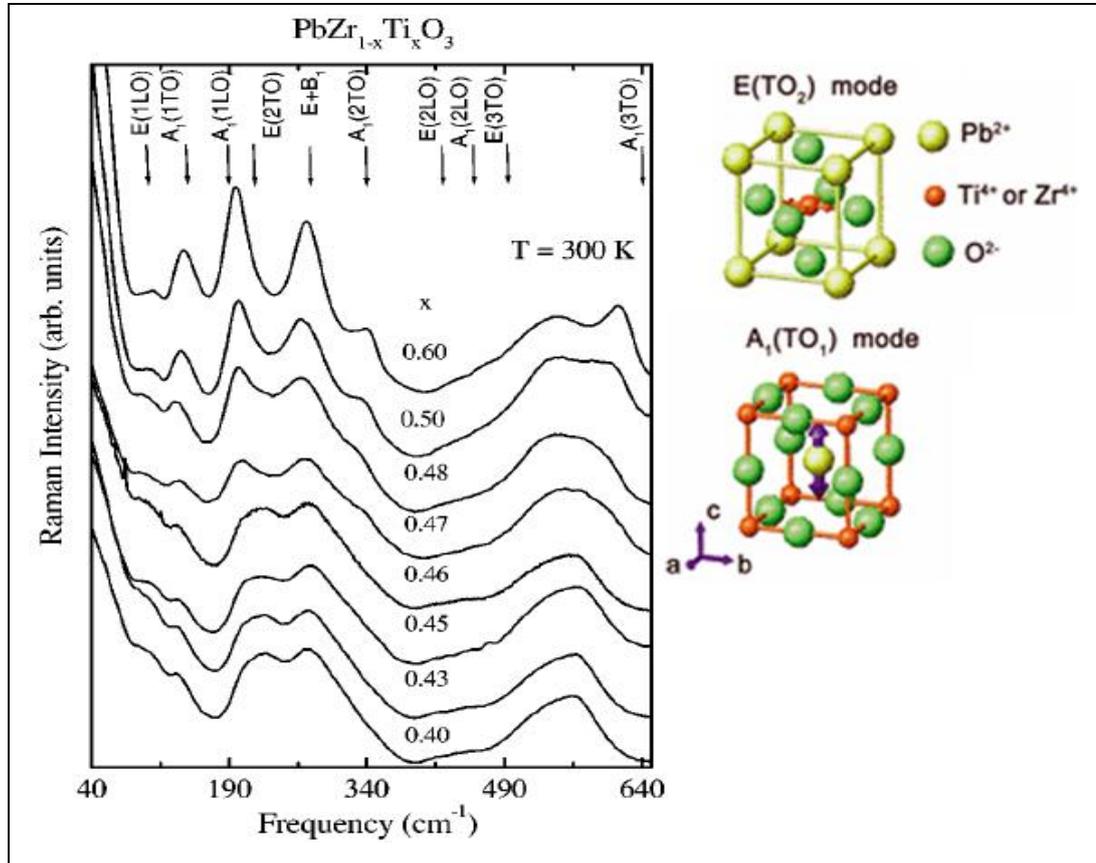
Le Tableau IV-A.7, d'après la littérature [30-45], donne les déplacements et les modes Raman de la composition  $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$  mesurés dans une gamme de fréquence de 200-1000  $cm^{-1}$ .

**Tableau IV-A.7 : Déplacements et modes Raman en  $Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O_3$  dans la gamme de fréquence de 200–1000  $cm^{-1}$  [30-45].**

Raman shift ( $cm^{-1}$ )	Raman mode	Vibration mode	Phase structure
825	$A_1(3LO)$	B–O stretching	Tetra
765	$R_h$	B–O stretching	Rhom
700	$E(4LO)$	B–O stretching	Tetra
600	$A_1(3TO)$	O–B–O bending	Tetra
565	$R_l$	O–B–O bending	Rhom
530	$E(4TO)$	O–B–O bending	Tetra
425	$E(2LO)$	O–B–O bending	Rhom or tetra
324	$A_1(2TO)$	$BO_6$ rotation	Rhom or tetra
265	Silent $E+B_1$	B-localized	Rhom or tetra
225	$E(2TO_2)$	$BO_6$ rotation	Rhom
205	$E(2TO_1)$	$BO_6$ rotation	Tetra

(TO) : mode transverse optique.  
(LO) : mode longitudinal optique.

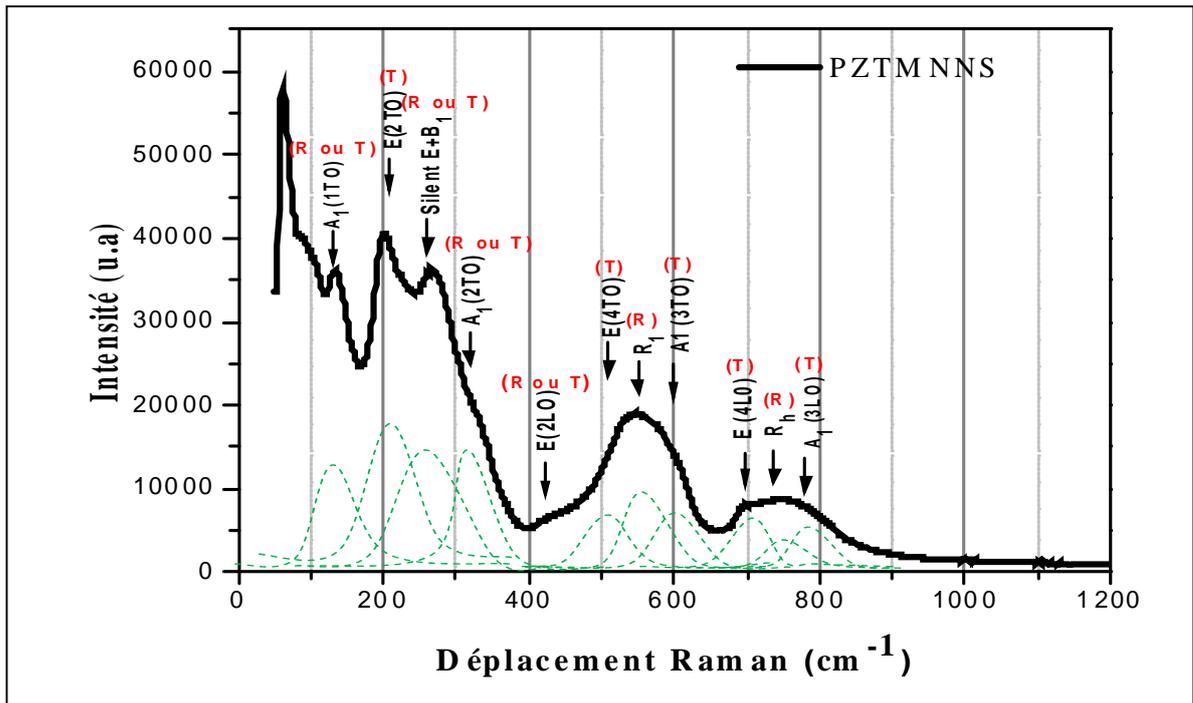
La Figure IV-A.7 montre également, les spectres Raman de la composition PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> avec 0,40 x 0,60 selon **A. G. SOUZA FILHO et al.** [28].



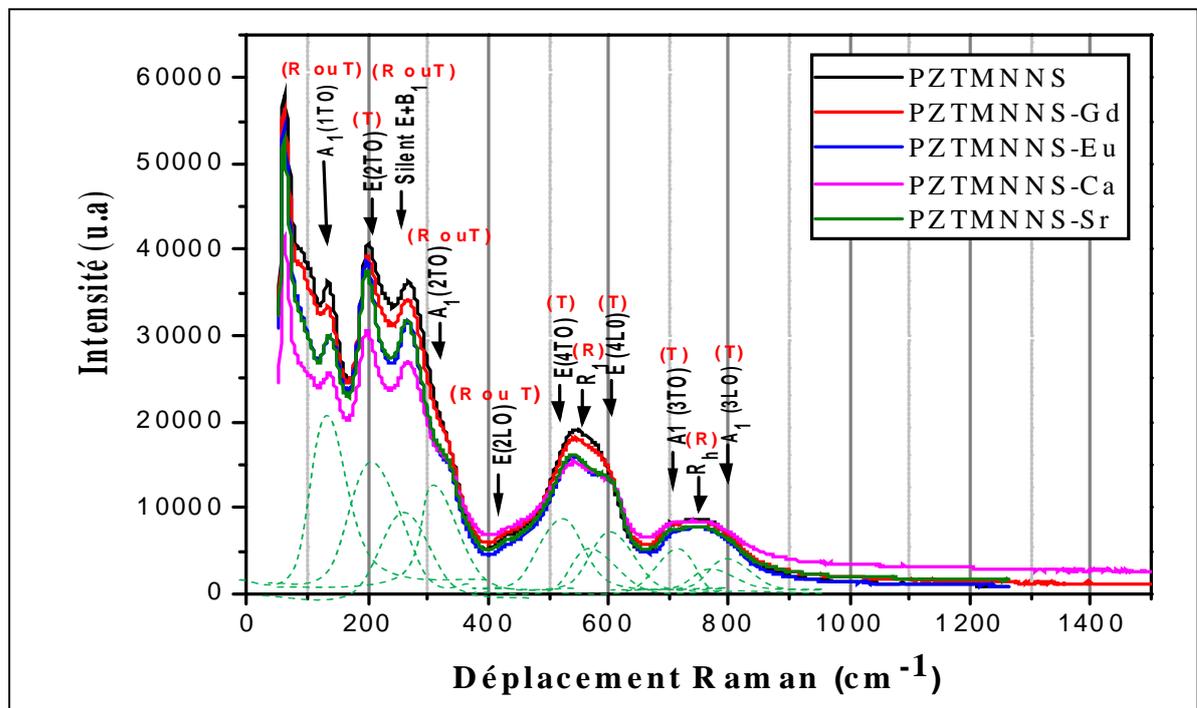
**Figure IV-A.7 :** Spectres Raman de la céramique PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> à 300K [28,32].

Le spectre Raman du PZT est connu pour fournir des informations structurales détaillées, ce qui fait de la spectroscopie Raman un outil très fréquemment utilisé ces quatre dernières décennies pour l'étude des nouveaux composés de type PZT. Cependant, l'introduction du désordre au sein de la structure (dopage) rompt la symétrie du cristal et déplace certains modes de vibration.

Dans notre travail, la spectroscopie Raman a été utilisée pour analyser plus en profondeur la structure de phase de nos composés et pour confirmer et compléter les résultats de DRX. Les Figures IV-A. 8 et IV-A.9 illustrent les spectres Raman de nos compositions : PZTMNNS (non dopé en site A) et PZTMNNS-(2%)M<sub>x</sub> (dopé en site A : Gd ; Eu ; Ca ; Sr) respectivement, mesurés dans la plage des longueurs d'onde de 100-1000 cm<sup>-1</sup> à température ambiante.



*Figure IV-A.8 : Spectre micro-Raman du système PZTMNNS près de MPB, analysé à température ambiante.*



*Figure IV-A.9 : Spectres micro-Raman des systèmes PZTMNNS-M<sub>x</sub> (M<sub>x</sub>: Gd ; Eu ; Ca ; Sr avec x = 2%) analysés à température ambiante.*

Les deux figures au-dessus, nous ont révélés la présence de tous les pics représentant les modes de vibration actifs en Raman pour les compositions données près de la MPB, confirmant ainsi les résultats de DRX.

L'intensité, l'emplacement et l'élargissement des pics Raman varient selon le type de substituant présent dans le système PZTMNNS indiquant ainsi l'effet de ce nouveau dopage.

En fait, l'évolution en intensité des raies donne des informations quantitatives qui peuvent être reliées à la concentration de l'élément incorporé dans le système. Ainsi, le remplacement de Pb<sup>2+</sup> (de masse atomique significative 207,2 u.m.a) par le Ca<sup>2+</sup> ou le Sr<sup>2+</sup> de masse plus petite a pour effet la diminution de l'intensité des raies Raman par apport au remplacement de Pb<sup>2+</sup> par le Gd<sup>3+</sup> ou le Eu<sup>3+</sup> de masse atomique plus grand.

Pour mettre en évidence, l'emplacement et l'élargissement des pics Raman de nos systèmes, tous les résultats expérimentaux ont été comparés aux spectres Raman dans des céramiques PZT de composition non dopée. Un mode de symétrie E situé près de 200 cm<sup>-1</sup> s'est avéré être une mesure de la tétragonalité du PZT [28].

Deux contributions principales ont été trouvées: l'une est liée à l'intensité des principaux modes transverses, en particulier le mode E (2TO) et elle met en évidence le changement entre les symétries tétragonale et rhomboédrique de l'échantillon; la seconde montre les changements en zone MPB lié aux intensités des modes A1 (2TO) et E (2LO).

Selon les rapports précédents [28-45], trois larges bandes de 120–450cm<sup>-1</sup>, 450–650cm<sup>-1</sup> et 650–800cm<sup>-1</sup>, respectivement, peuvent être observés dans la plage mesurée 100–1000 cm<sup>-1</sup>. Cinq pics correspondent aux modes A1 (1TO), E (2TO), E + B1, A1 (2TO) et E (2LO), respectivement sont dans la région de fréquence médiane de 120–450 cm<sup>-1</sup>. Évidemment, le mode A1 (1TO) (une bosse d'environ 134 cm<sup>-1</sup>) semble diminuer progressivement et le mode A1 (2TO) à 340 cm<sup>-1</sup> est présent dans tous les systèmes PZTMNNS-M<sub>x</sub>. Ces deux modes sont liés aux vibrations des liaisons Pb-O dues au couplage électron-phonon des paires d'électrons isolés de Pb<sup>2+</sup> [30,46,47]. Ceux-ci peuvent être associés à l'incorporation du cation M<sub>x</sub>, entraînant des modifications de la fréquence de vibration atomique.

**FILHO et al.** [28,29] ont rapporté que la transformation de la phase tétragonale à la phase rhomboédrique entraînera la diminution de l'intensité relative du mode E(2TO) donc diminution de la tétragonalité. Avec nos dopants, l'intensité de ce mode montre une diminution pour les deux composés PZTMNNS-Sr et PZTMNNS-Ca et elle est plus évidente pour ce dernier. Ce qui indique que la tétragonalité diminue dans ces deux composés qui est en accord avec les résultats de DRX.

Le mode E (2TO) et le mode dit silencieux E + B1 sont attribués, respectivement, à la torsion de l'octaèdre BO<sub>6</sub> et les vibrations d'étirement.

Les six modes dans la gamme 450–800 cm<sup>-1</sup> (région de haute fréquence) peuvent être classés en deux groupes: le premier compose de deux modes, dont Rl et Rh, sont attribués à la symétrie rhomboédrique, tandis que les quatre autres modes, y compris A1 (3TO), A1 (3LO), E (4TO) et E (4LO), sont attribués à la symétrie tétragonale justifiant ainsi, la présence des deux phases ferroélectriques (T+R). En particulier, les spectres Raman à ~550 cm<sup>-1</sup> des quatre nouveaux systèmes (P2(Gd), P3(Eu), P4(Ca) et P5(Sr)) présentent des pics très larges, par rapport au pic du système de base (PZTMNS) qui est peut être dû à un certain désordre causé par le nouveau dopage en site A, qui peut entraîner l'élargissement des bandes Raman.

Il faut noter qu'il est difficile d'identifier avec précision les caractéristiques exclusives de chaque composé qui présente une structure complexe dans cette phase de coexistence (MPB).

En résumé, les résultats de l'analyse micro-Raman, qui correspond bien aux spectres Raman typiques de la pérovskite PZT [28-45,48], confirment la structure pérovskite pure de nos systèmes près de la MPB. Nos résultats sont donc en cohérence avec ceux trouvés par d'autres cités dans littérature sur des systèmes PZT modifiés en site A et/ou B [49-52].

En se basant sur les résultats cités dans la littérature, les déplacements et les modes Raman de nos compositions mesurés dans une gamme de fréquence de 100-1000 cm<sup>-1</sup> à température ambiante sont rassemblés dans le Tableau IV-A, reporter dans l'annexe IV-A.

#### **IV-A.5. Conclusion**

Les propriétés physico-chimiques et structurales et les signatures Raman, se basant sur les données bibliographiques, des échantillons PZTMNNS-*M<sub>x</sub>* (dopage en site A par *M<sub>x</sub>*: Gd ; Eu ; Ca ; Sr, avec x: 2%) ont été bien caractérisés. Les résultats ainsi obtenus (partie A) nous ont révélés que, ces quatre systèmes cristallisent dans la phase MPB, et leur structure est stable à une température de frittage de 1180°C, ce qui a été confirmé par l'étude Raman. Ainsi, le nouveau dopage de chaque cation n'a pas changé la structure de phase du système PZTMNNS. D'autre part, le dopage par l'un de cations de terre rare (Gd ; Eu) a amélioré les propriétés microstructurales du système par rapport au dopage par l'un de cations d'alcalino-terreux (Ca et Sr). Ces connaissances seront mises à profit, par la suite, dans la partie B de ce chapitre.

### Références bibliographiques

1. **A. BOUTARFAIA, C. BOUDAREN, A. MOUSSER & S. E. BOUAOUD. (1995)**, *Study of Phase Transition Line of PZT Ceramics by X-Ray Diffraction*, *Ceramics International* 21, pp.391-394.
2. **QI TAN, Z XU, JIE-FANFG LI, and DWIGHT VIEHLAND.(1996)**, *Influence of lower- valent A-site modifications on the structure- property relations of lead zirconate titanate*. *J. Appl. Phys.*, 80(10): pp.58I66-74.
3. **WEI HNG, Q. and HOON, H. (2002)**, *Effects of dopants on the microstructure and properties of PZT ceramics*, *Mater. Chem. and Phys*, 75, pp.151–156.
4. **MAXIM MOROZOV. (2005)**, *Softening and Hardening Transitions in Ferroelectric Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Ceramics*, Thèse de Doctorat, É.P.F.L, Univ. Electrotechnique d' ETAT de ST. PÉTERSBOURG (Russie).
5. **LI JIN. (2011)**, *Broadband Dielectric Response in Hard and Soft PZT:Understanding Softening and Hardening Mechanisms*, Thèse de Doctorat en Science et Génie des Matériaux, École Polytechnique Fédérale de LAUSANNE (Suisse).
6. **S. APATTANAYAK, N. PANDA, R N P CHOUDHARY, A. KUMAR. (2017)**, *Effect of Multiple Substitutions (Pb, Ti, Zr) on Structural, Permittivity and Electrical Properties of BiFeO<sub>3</sub> Ceramics*, *Journal of Advances in Physics*, Vol. 13 No.4. ISSN2347- 3487.
7. **NUR SHAFIZAAFZAN SHARIF, JULIE JULIEWATTY MOHAMED, HUTAGALUNG SABAR DERITA, ZAINAL ARIFIN AHMAD, MOHD. ZULKIFLY ABDULLAH, HASMALIZA MOHAMAD AND WAN AZHAR WAN YUSOFF3. (2014)**, *The effect of sintering conditions on the microstructure and electrical properties of Pb(Zr0.52Ti0.48)O<sub>3</sub> ceramic*, *Journal of Mechanical Engineering and Sciences*, Vol. 6, pp. 901-906. DOI: <http://dx.doi.org/10.15282/jmes.6.2014.16.0086>.
8. **RAJNI KHAZANCHI, SEEMA SHARMA & T.C.GOEL. (2005)**, *Effect of Rare Earth Europium Substitution on the Microstructure, Dielectric, Ferroelectric and Pyroelectric Properties of PZT Ceramics*, *Journal of Electroceramics*, 14, pp.113–118.
9. **S.R. SHANNIGRAHI, F.E.H. TAYA, K. YAO, R.N.P. CHOUDHARY. (2003)**, *Effect of rare earth (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er and Yb) ion substitutions on the microstructural and electrical properties of sol-gel grown PZT ceramics*, *Journal of the European Ceramic Society* 24, pp.163–170.
10. **Z.-G. Ye. (2008)**, *Piezoelectric and Ferroelectric Materials: Synthesis, Properties and Applications*, *Handbook of Advanced Dielectric Elsevier*.
11. **M.H. FREY, Z. XU, P. HAN, D.A. PAYNE. (1998)**, *The role of interfaces on an apparent grain size effect on the dielectric properties for ferroelectric barium titanate cerarnics*, *Ferroelectrics*. 206, pp.337- 353. doi: 1 0.1 080/00150199808009168.
12. **A. ZYANE. (2016)**, *Utilisation de voie écologique et économique pour l'élaboration de nouveaux matériaux composites diélectriques verts*, Thèse de Doctorat, Univ. Cadi Ayyad Marrakech (Maroc) et Univ. Québec à Trois-Rivières (Canada).
13. **ARLT, G., SASKO, P.(1980)**, *Domain configuration and equilibrium size of domains in BaTiO<sub>3</sub>*, *J. Appl. Phys.*, Vol. 51, pp. 4956-4960.

14. **P. ARI. GUR and L. BENGUIGUI. (1975)**, *Direct determination of the coexistence region in the solide solutions  $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$* , J.Phys. D, 8, pp.1856-62
15. **MUHAMMAD KHALID, MUHAMMAD SHOAB, AND AMIR AZAM KHAN. (2011)**, *Strontium Doped Lead Zirconate Titanate Ceramics: Study of Calcination and Sintering Process to Improve Piezo Effect*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 11, pp. 5440–5445.
16. **A. BOUTARFAIA, S.E. BOUAOUD. (1996)**, *Tetragonal and Rhom- bohedral Phase Co-Existence in the System:  $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ - $Pb(Fe_{1/5}, Ni_{1/5}, Sb_{3/5})O_3$* , Ceramics International, Vol. 22, No. 4, pp. 281-286.
17. **FERNANDES J. C., HALL D. A., COCKBURN GREAVES G. N. (1995)**, *Phase coexistence in PZT ceramic powders*, Nucl. Instr. And Meth. in Phys. Res. B97, pp.137-41.
18. **A. GARG, D.C. AGRAWAL. (2001)**, *Effect of rare earth (Er, Gd, Eu, Nd and La) and bismuth additives on the mechanical and piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics*, Mater. Sci. Eng. B86, pp.134-43.
19. **L. PDUNGSAP, S. BOONYEUN, P. WINOTAI, N. UDOMKAN, AND P. LIMSUWAN. (2005)**, *Effects of  $Gd^{3+}$  doping on structural and dielectric properties of PZT (Zr:Ti = 52:48) piezoceramics*, Eur. Phys. J. B 48, 367–372. DOI: 10.1140/epjb/e2005-00407-9
20. **S. C. PANIGRAHI . PIYUSH R. DAS. B. N. PARIDA .H. B. K. SHARMA . R. N. P. CHAUDHARY. (2013)**, *Effect of Gd-substitution on dielectric and transport properties of lead zirconate titanate ceramics*, J Mater Sci: Mater Electron. DOI 10.1007/s10854-013-1243-x
21. **RAJNI KHAZANCHI, SEEMA SHARMA & T.C. GOEL. (2005)** *Effect of Rare Earth Europium Substitution on the Microstructure, Dielectric, Ferroelectric and Pyroelectric Properties of PZT Ceramics*, Journal of Electroceramics, 14, pp.113–118.
22. **F. KULCSAR. (1959)**, *Electromechanical Properties of Lead Titanate Zirconate Ceramics with Lead Partially Replaced by Calcium or Strontium*, J. Am. Ceram. Soc. 42, pp. 49-51
23. **MUHAMMAD KHALID, MUHAMMAD SHOAB, AND AMIR AZAM KHAN. (2011)**, *Strontium Doped Lead Zirconate Titanate Ceramics: Study of Calcination and Sintering Process to Improve Piezo Effect*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 11, pp. 5440–5445.
24. **K. C. V. LIMA, A. G. SOUZA FILHO, A. P. AYALA, J. MENDES FILHO, P. T. C. FREIRE, and F. E. A. MELO.(2001)**, *Raman study of morphotropic phase boundary in  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  at low temperatures*, Physical Review B, Vol. 63, 184105. DOI: 10.1103/PhysRevB.63.184105.
25. **J. ROUQUETTE, J. HAINES, V. BORNAND, M. PINTARD ET PH. PAPET. (2004)**, *Étude du diagramme des phases pression-température du système PZT: Études cristallographiques, spectroscopiques et diélectriques*, J. Phys. IV France 113, pp.143-149. DOI : 10. 1051/jp4 : 20040031.
26. **R.S. KATIYAR and J.D. FREIRE. (1981)**, *Dynamical study of phonons in ferroelectric lead titanate*, Journal de Physique Colloques, 1981, 42 (C6), pp.C6-433-C6-435.

27. C. M. FOSTER, Z. LI, M. GRIMSDITCH, S.-K. CHAN, AND D. J. LAM. (1993), *Anharmonicity of the lowest-frequency A & (TO) phonon in PbTiO<sub>3</sub>*, Phys. Rev. B., 48, p.10160.
28. A. G. SOUZA FILHO, , K. C. V. LIMA, A. P. AYALA, I. GUEDES, P. T. C. FREIRE, F. E. A. MELO, J. MENDES FILHO, E. B. ARAÚJO, and J. A. EIRAS. (2002), *Raman scattering study of the PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> system: Rhombohedral-monoclinic-tetragonal phase transitions*, Physical Review B 66, 132107.  
DOI: 10.1103/PhysRevB.66.132107.
29. A. G. SOUZA FILHO, K. C. V. LIMA, A. P. AYALA, I. GUEDES, P. T. C. FREIRE, J. MENDES FILHO, E. B. ARAÚJO, and J. A. EIRAS. (2000), *Monoclinic phase of PbZr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>O<sub>3</sub> ceramics: Raman and phenomenological thermodynamic studies*, Phys. Rev. B 61, p.14283
30. MAN-KANG ZHU, PENG-XIAN LU, YU-DONG HOU, XUE-MEI SONG, HAO WANG, and HUI YAN. (2006), *Analysis of Phase Coexistence in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped 0.2PZN–0.8PZT Ferroelectric Ceramics by Raman Scattering Spectra*, J. Am. Ceram. Soc., 89, 12, pp.3739-3744. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01281.x.
31. B. NOHEDA and D. E. COX. (2006), *Bridging Phases at the Morphotropic Boundaries of Lead Oxide Solid Solutions*, Phase Transitions, 79, pp.5-20.
32. G. BURNS and B. A. SCOTT. (1970), *Raman Spectra of Polycrystalline Solids: Application to the PbTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> System*, Phys. Rev. Lett., 25, p.1191.
33. G. BURNS AND B.A. SCOTT. (1973), *Lattice Modes in Ferroelectric Perovskites: PbTiO<sub>3</sub>*, Phys. Rev. Vol. 7, No.7, p.3088
34. FREY, R.A. , SILBERMAN, E. (1976), *The Raman spectrum of ferroelectric PbTiO<sub>3</sub>*. Helv. Phys. Acta 49. <http://doi.org/10.5169/seals>
35. N. E. TORNBERG AND C. H. PERRY. (1970), *Temperature*
36. G. BURNS, J. A. SANJURJO, and E. LOPEZ-CRUZ. (1984), *High-Pressure Raman Study of Two Ferroelectric Crystals Closely Related to PbTiO<sub>3</sub>*, Phys. Rev. B, 30, p.7170.
37. D. BAU"ERLE and A. PINCZUK. (1976), *Low Frequency Vibrational Modes and the Phase Transitions of Rhombohedral PbTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>*, Solid State Comm., 19, pp.1169-71.
38. Y. IKEUCHI, S. KOJIMA, and T. YAMAMOTO. (1997), *Raman Scattering Study of Cubic to Tetragonal Phase Transitions of Ti-Rich Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>*, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 36, p.2985.
39. A. M. GLAZER, P. A. THOMAS, K. Z. BABA-KISHI, G. K. H. PANG, and C. W. TAI. (2004), *Influence of Short-Range and Long-Range Order on the Evolution of the Morphotropic Phase Boundary in Pb.Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub> O<sub>3</sub>*, Phys. Rev. B, 70, p.184123.
40. H. X. ZHANG, A. UUSIMGKI, S. LEPPZVUORI, and P. KARJALAINEN. (1994), *Phase Transition Revealed by Raman Spectroscopy in Screen-Printed Lead Zirconate Titanate Thick Films*, J. Appl. Phys., 76, p.4294.
41. M. EL MARSSI, R. FARHI, X. DAI, A. MORELL, and D. VIEHLAND. (1996), *A Raman Scattering Study of the Ferroelectric Ordering in Rhombohedral and Tetragonal La-Modified Lead Zirconate Titanate Ceramics*, J. Appl. Phys., 80, p.1079.

42. C. M. FOSTER, Z. LI, M. GRIMSDITCH, S. K. CHAN, AND D. J. LAM (1993), Anharmonicity of the Lowest-Frequency A1(TO) Phonon in  $PbTiO_3$ , Phys. Rev. B, 48, p.10160.
43. A. G. SOUZA FILHO, P. T. C. FREIRE, J.M. SASAKI, I. GUEDES, J. MENDES FILHO, F. E. A. MELO, E. B. ARAUJO, and J. A. EIRAS. (1999), *A Raman Investigation of  $PbZr_{0.94}Ti_{0.06}O_3$  Ceramics Under High-Pressure*, Solid State Comm., 112, 383.
44. R. LOUDON. (2001), *The Raman Effect in Crystals*, Adv. Phys., 50, 813.
45. ZHEN YUAN, JINLONG ZHU, SHAOPENG ZHANG, XIAOHUI WANG, LONGTU LI & CHANGQING JIN. (2015), *Raman Spectroscopy Studies of Nanocrystalline Lead Zirconate Titanate as Functions of Particle Size and Pressure*, Spectroscopy Letters, 48: pp.521–527. DOI: 10.1080/00387010.2014.920887.
46. B. MALLESHAM, R. RANJITH, M. MANIVELRAJA. (2014), *Scandium induced structural transformation and B :B cationic ordering in  $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$  multiferroic ceramics*, J. Appl. Phys. 116, 034104.
47. LU YU, HONGMEI DENG, WENLIANG ZHOU, HUIYI CAO, XUEZHEN ZHAI, PINGXIONG YANG, JUNHAO CHU. (2016), *Influence of B site-cations on phase transition, magnetic switching and band-gap modulation in  $Pb(B_{0.5}B_{0.5})O_3$ – $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$  ceramics*, Ceramics International (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.024>.
48. E. BUIXADERAS, M. BERTA, L. KOZIELSKI & I. GREGORA. (2011), *Raman spectroscopy of  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  graded ceramics around the morphotropic phase boundary*, pp. 528-541. DOI: 10.1080/01411594.2011.552049
49. NARATIP VITTAYAKORN AND GOBWUTE RUJIANAGUL. (2004), *The morphotropic phase boundary and dielectric properties of the  $xPb.Zr_{1/2}Ti_{1/2}O_3$  .1–x. $Pb.Ni_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  perovskite solid solution*, J. Appl. Phys., Vol. 96, No. 9, pp. 5103-5109. DOI: 10.1063/1.1796511.
50. ZHIGUO XIA, QIANG LI. (2007), *Phase transformation in  $(0.90-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ – $xPbTiO_3$ – $0.10PbZrO_3$  piezoelectric ceramic: X-ray diffraction and Raman investigation*, Solid State Communications 142 , pp. 323–328. [www.elsevier.com/locate/ssc](http://www.elsevier.com/locate/ssc).
51. A. KUMAR AND S.K. MISHRA. (2014), *Effects of  $Sr^{2+}$  substitution on the structural, dielectric, and piezoelectric properties of PZT-PMN ceramics*, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, Vol. 21, No. 2, p. 175. DOI: 10.1007/s12613-014-0882-0.
52. J. FRANTTI and V. LANTTO. (1997), *Structural Studies of Nd-Modified Lead Zirconate Titanate Ceramics Between 11 and 680 K at the Morphotropic Phase Boundary*, Phys. Rev. B, 56, 221.

# CHAPITRE IV

## *Partie B*

Étude de L'effet de L'adition  
de Certains Aditifs  
( $Gd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ) Sur  
Les Caractéristiques  
Diélectriques et Mécaniques  
du Système PZTMNNS

## IV-B.1 Introduction

Dans cette partie B du chapitre IV, une de nos préoccupations été de faire la corrélation entre les propriétés structurales et les propriétés diélectriques et mécaniques des quatre nuances (PZTMNNS-*Gd*, PZTMNNS-*Eu*, PZTMNNS-*Ca* et PZTMNNS-*Sr*).

L'objectif, été donc de voir la relation entre la composition, après un dopage fixe (2% en moles) avec des additifs choisis (Gd, Eu, Ca et Sr) sur le site A de la structure pérovskite du système PZTMNNS, et la réponse électrique et mécanique de ce dernier.

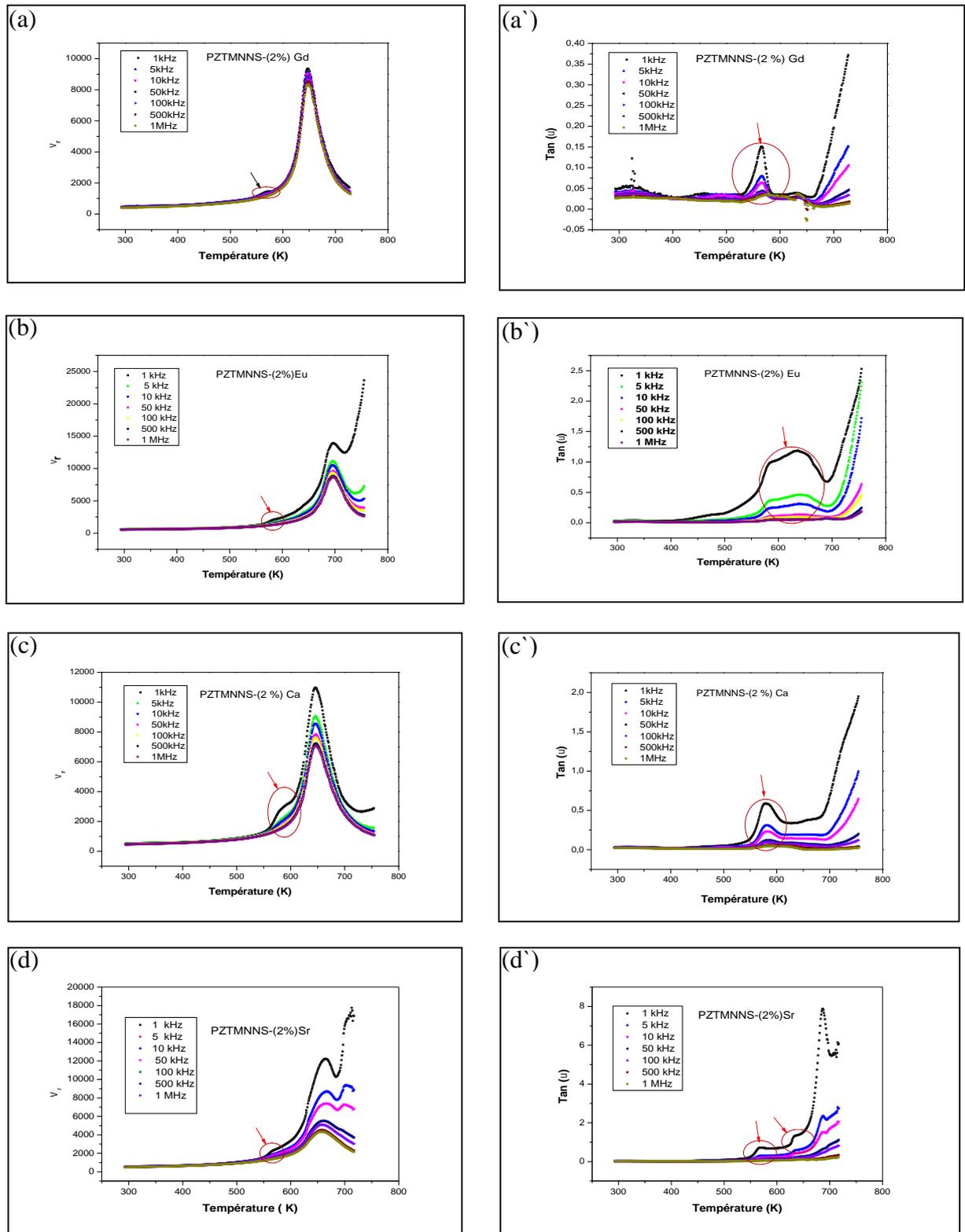
Pour cela, nous avons entrepris une étude détaillée sur les différentes caractéristiques ; diélectriques (permittivité et pertes diélectriques, résistivité et conductivité électrique) et mécaniques (modules élastiques : module de Young, de cisaillement, de compression) des composés PZTMNNS- $M_x$ . Enfin, une comparaison entre les différentes caractéristiques sera établie.

## IV-B.2. Caractérisation diélectrique des composés PZTMNNS- $M_x$

L'étude des propriétés diélectriques des céramiques PZTMNNS-( $M_x$ ) dans une large gamme de température, comprise entre 293K et 750K à diverses fréquences (1kHz à 1MHz), a conduit à la mise en évidence de la transition de phase (F-P), en localisant la température de transition ( $T_c$ ), et le comportement de Curie-Weiss (classique ou relaxeur) dans les quatre systèmes : PZTMNNS-*Gd*, PZTMNNS-*Eu*, PZTMNNS-*Ca* et PZTMNNS-*Sr* ferroélectriques abrégés : *P2(Gd)*, *P3(Eu)*, *P4(Ca)* et *P5(Sr)*.

### IV-B.2.1. Permittivité ( ) et angle de perte (tan ) diélectriques

Les mesures de la permittivité ( ) et l'angle de perte (tan ) diélectriques des quatre compositions, frittées à 1180°C et près de la MPB, ont été réalisées avec un pont d'impédance, à différentes températures et fréquences (voir Chap. II). Pour une meilleure comparaison entre les différentes caractéristiques diélectriques des quatre nuances (*P2(Gd)*, *P3(Eu)*, *P4(Ca)* et *P5(Sr)*) et pour voir l'effet de chaque additif choisi (Gd; Eu; Ca; Sr), toutes les courbes de  $\epsilon_r(T)$  et de  $\tan \delta(T)$  sont illustrés sur la Figure IV-B.1:(a-d), (a'-d')) et les valeurs, de cette caractérisation, sont rassemblées dans les Tableaux IV-B.1-3 respectivement.



**Figure IV-B.1 :** Evolution de la permittivité ( $\epsilon_r$ ) et l'angle de perte ( $\tan \delta$ ) diélectrique des différentes compositions : PZTMNNS-(2%) $M_x$  ( $M_x$  : Gd ; Eu ; Ca ; Sr,) frittées à 1180 °C et près de la MPB.

**Tableau IV-B.1:** Permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ ) à 298 K des différentes compositions dans la gamme de fréquence de 1kHz à 1MHz.

Composition	Permittivité diélectrique relative ( $\epsilon_r$ ) à 298K						
	1 kHz	5kHz	10 kHz	50 kHz	100 kHz	500 kHz	1000kHz
PZTMNNS-Gd	469,2626	449,8005	442,45417	426,2407	419,9891	406,73283	400,5298
PZTMNNS-Eu	593,5089	578,7704	573,42118	561,5504	557,2825	548,83335	544,9268
PZTMNNS-Ca	522,4491	506,1045	499,23595	484,4695	478,8920	466,98933	461,3978
PZTMNNS-Sr	551,3676	536,2135	530,19166	516,7117	511,6982	500,9098	495,7098

**Tableau IV-B.2:** Angle de perte diélectrique ( $\tan \delta$ ) à 298 K des différentes compositions dans la gamme de fréquence de 1kHz à 1MHz.

Composition	Perte diélectrique ( $\tan \delta$ ) à 298K						
	1 kHz	5kHz	10 kHz	50 kHz	100 kHz	500 kHz	1000 kHz
PZTMNNS-Eu	0,03053	0,02337	0,02181	0,01851	0,01676	0,01378	0,01321
PZTMNNS-Gd	0,04921	0,04025	0,03848	0,03474	0,03295	0,02905	0,02691
PZTMNNS-Ca	0,03272	0,03108	0,03055	0,02731	0,02573	0,02259	0,0206
PZTMNNS-Sr	0,03191	0,02714	0,02626	0,02328	0,0218	0,01943	0,01845

**Tableau IV-B.3:** Caractéristiques diélectriques des différentes compositions à  $T_c$ : Permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) et Angle de perte ( $\tan \delta$ ).

Comp.		Caractéristiques diélectriques à $T_c$						
		1 kHz	5kHz	10 kHz	50 kHz	100 kHz	500 kHz	1 MHz
P2(Gd)	$V_{max}$	9362,9288	9132,4187	9130,4178	9049,4934	8786,8537	8544,6809	8345,9717
	$T_c \downarrow$	647	648	647	648	648	648	647
	$\tan \delta$	0,0315	0,0243	0,0225	0,0210	0,0205	0,0178	-0,0229
P3(Eu)	$V_{max}$	13906,2661	11130,0832	10513,7659	9613,9479	9348,3789	8865,2240	8696,6378
	$T_c \downarrow$	696	695	695	695	695	696	696
	$\tan \delta$	0,7042	0,2821	0,1941	0,0945	0,0759	0,0631	0,0731
P4(Ca)	$V_{max}$	10981,8327	9066,1915	8571,5136	7838,8649	7626,5060	7243,4898	7082,1167
	$T_c \downarrow$	646	646	646	646	646	647	647
	$\tan \delta$	0,3553	0,1879	0,1431	0,078	0,0621	0,03	0,0085
P5(Sr)	$V_{max}$	12240,0376	8685,5333	7407,8682	5516,0565	5098,0619	4523,2378	4336,0575
	$T_c \downarrow$	665	667	666	660	658	657	657
	$\tan \delta$	2,3304	0,9208	0,6798	0,3435	0,2498	0,1270	0,1029

Le constat général sur les courbes de la Figure IV-B.1 et les données des Tableaux IV-B.1-3, présentées ci-dessus, nous révèle que, la permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) et l'angle de perte ( $\tan \delta$ ) des quatre compositions montrent une tendance similaire de leur variation avec la température et avec la fréquence.

Avec la température, la permittivité diélectrique relative de chaque échantillon augmente tout d'abord lentement puis rapidement jusqu'à atteindre une valeur maximale ( $\epsilon_{r\max}$ ) à une température donnée, appelée température de Curie ( $T_c$ ), à laquelle la transition de phase a lieu entre les phases ferroélectriques (FE) et la phase paraélectrique (PE), c'est la transition de type displacif.

Cette augmentation rapide peut être due à la polarisation de la charge d'espace [1,2].

On peut ainsi, comprendre l'étroite relation liant ces céramiques à la température (voir Chap.I. diagramme de phase Fig.I-B.5) qui peut être expliqué comme suit. L'augmentation de la température tend à déformer la maille pérovskite tout en changeant ces paramètres.

Ainsi, une polarisation spontanée s'établit, selon la direction d'élongation (axe polaire), elle est de plus en plus importante jusqu'à atteindre une valeur maximale à  $T_c$ .

Ce maximum de la permittivité et de la température de transition dépend de la structure et de la composition. Cette dernière dépend des cations modifiant la composition du système étudié.

Rappelons ici, que nos quatre compositions : P2(Gd), P3(Eu), P4(Ca) et P5(Sr) sont près de la MPB, où coexistent les deux phases ferroélectriques (T+R) engendrant ainsi, de fortes réponses diélectriques à la température de transition ( $T_c$ ). Cette dernière s'est avérée être la plus élevée (696 K ou 423°C) dans le système PZTMNNS-Eu, qui a présenté également la plus grande valeur de la permittivité diélectrique ( $\epsilon_{r\max}(\text{Eu}) = 13906,266$ ). On a constaté que, la valeur de  $T_c$  évolue linéairement avec la valeur de  $\epsilon_{r\max}$  des quatre compositions

Lorsque la température a encore augmenté,  $\epsilon_r$  a commencé à diminuer. En effet, au-delà de  $T_c$ , une dispersion diélectrique devient plus évidente pour tous les échantillons.

À propos de l'angle de perte ( $\tan \delta$ ), il est clairement observé, pour les quatre échantillons, que ce facteur de dissipation électrique, croît tout d'abord lentement avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur maximale à la température de transition. Ceci traduit un maximum des pertes diélectriques de l'échantillon dues à la transition de phase F-P. Les pertes diélectriques les plus élevés (de 0.0492), sont définies dans le système PZTMNNS-Eu (qui a présenté la valeur la plus grande de  $\epsilon_{r\max}$ ). En revanche, elles sont de

l'ordre de 0,02671 (plus faible) dans le système PZTMNNS-Gd. Rappelons que, ce dernier a présenté la plus forte densité parmi les quatre systèmes (c.f. Chap. IV-A).

Les mêmes valeurs de pertes diélectriques (d'environ ~0,032), ont été définies pour les deux systèmes PZTMNNS-Ca et PZTMNNS-Sr (dopés par des cations de la famille d'alcalino-terreux).

Les pertes, à des températures plus élevées, pour les quatre systèmes, sont extrêmement élevées et témoignent d'une dispersion diélectrique et d'une conductivité élevée, qui va être abordé plus tard.

*Avec la fréquence*, les valeurs de la permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ ), pour les quatre compositions (P2(Gd), P3(Eu), P4(Ca), P5(Sr)), sont inversement proportionnelles avec l'augmentation de la fréquence. Les valeurs maximales de la constante diélectrique ( $\epsilon_{max}$ ) ont été définies à une fréquence de 1kHz (fréquence la plus basse), elles peuvent être causées par la présence simultanée de tous les différents types de polarisations (charge, orientation, ionique et électronique). Les pertes diélectriques à cette fréquence (1kHz) deviennent très importantes et arrivent jusqu'à 2,33 pour la composition P5(Sr).

À des fréquences plus élevées, certaines deviennent inefficaces. La contribution principale à la valeur de  $\epsilon_r$  est maintenant due à la polarisation électronique [3,4]. La diminution de la permittivité diélectrique avec l'augmentation de la fréquence est due au fait que les dipôles ne peuvent pas suivre le champ oscillant.

D'autre part, on a constaté qu'à haute fréquence, les pertes diélectriques deviennent presque négligeables à 1MHz. Ceci nous laisse prédire que ces composés peuvent être utilisés à ces seuils (hautes fréquences) en spécifiant le système P2(Gd), qui a montré une certaine stabilité de la permittivité diélectrique maximale ( $\epsilon_{max}(1kHz) = 9362,928$  et  $\epsilon_{max}(1MHz) = 8303,608$ ) et des pertes diélectriques qui diminuent jusqu'à des valeurs négatives à ce seuils (-0.0229). Ce système peut être considéré comme un matériau doux.

L'examen, une deuxième fois, des courbes de  $\epsilon_r(T)$  et de  $\tan(\delta)(T)$ , sur la Figure IV-B.1, nous a révélé des constatations marquantes concernant le comportement diélectrique de nos composés, qui peuvent être résumées comme suit :

☒ Des anomalies ont été observés sur les courbes de  $\epsilon_r(T)$  à  $T < T_c$ , dans la région ferroélectrique (entourés par des cercles sur les courbes  $\epsilon_r(T)$ ) pour les quatre compositions, et à  $T > T_c$  pour les deux compositions  $P3(Eu)$  et  $P5(Sr)$ . Ces anomalies se distinguent d'une courbe à l'autre et sont très prononcées dans les courbes de  $\tan \delta(T)$  (entourés par des cercles sur les courbes  $\tan \delta(T)$ ). Elles peuvent être dues aux déplacements des murs de domaines, à hautes températures, résultant des lacunes en Pb ou en Oxygène, causées par le nouveau dopage dans le réseau cristallin. Ainsi, un certain désordre en résulte dans quelques grains et peut produire des processus de relaxation de charge ou des transitions de phase structurales : FE-AE ou FE(MPB)-FE(T) [5].

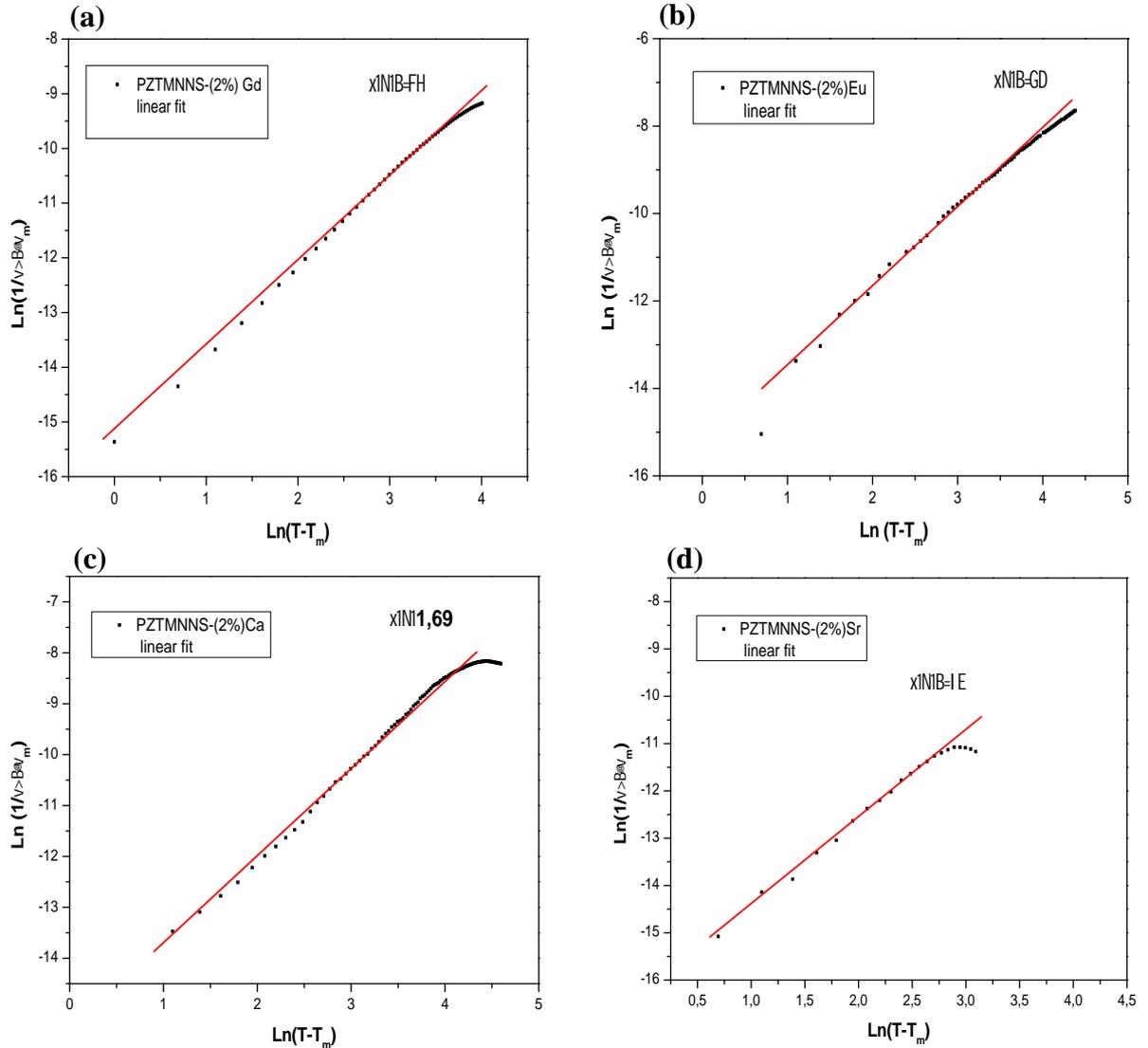
☒ Un élargissement des courbes  $\epsilon_r(T)$ , au fur et à mesure que la fréquence augmente, pour les trois compositions:  $P3(Eu)$ ,  $P4(Ca)$  et  $P5(Sr)$  nous laisse prédire, que ces composés ont le comportement d'un relaxeur (c.f. Chap I-A) tout en spécifiant les deux composés  $P3(Eu)$  et  $P5(Sr)$ , qui ont montrés un caractère diffus à  $T > T_c$  sur les courbes de  $\epsilon_r(T)$ . Ce qui est en conformité avec la littérature [1].

L'élargissement ou la diffusion des pics diélectriques est principalement due à une fluctuation de composition et / ou un désordre de substitution dans les arrangements de cations dans un ou plusieurs sites cristallographiques. Ce qui conduit à une hétérogénéité (des défauts microscopiques/nanoscopiques) dans les pérovskites complexes, avec différents points de Curie.

☒ Une perturbation dans les valeurs de la température de transition ( $T_c$ ) de la composition  $P5(Sr)$  et qui se stabilise progressivement pour les trois autres compositions ( $P2(Gd)$ ,  $P3(Eu)$  et  $P4(Ca)$ ) (Tableau IV-B.3). Ce qui nous laisse prédire encore une fois, que la composition  $P5(Sr)$  peut avoir un comportement relaxeur.

Partant de ces constatations diélectriques mais avec une certaine imprécision dans la détermination du comportement, ferro/di-électrique ou relaxeur, de nos compositions, nous avons essayé de mettre en évidence la loi de Curie-Weiss modifiée [6-8] en déterminant les valeurs du coefficient de diffusivité ((ferroélectrique normal) 1 2 (relaxeur)) (c.f. Chap.I-A) pour caractériser également la dispersion diélectrique et la diffusivité de la transition de phase dans nos pérovskites complexes.

La Figure IV-B.2.(a)-(d) présente l'évolution de  $\ln(1/\epsilon'' - 1/\epsilon''_m)$  en fonction de  $\ln(T - T_m)$  à 1kHz dans le domaine de température  $T > T_m$  ( $T_m$  ou  $T_c$  température de  $\epsilon''_{max}$ ) pour toutes les compositions.



Les symboles (•) correspondent aux données expérimentales,  
Les lignes rouges représentent le fit correspondant à la loi de Curie-Weiss modifiée.

**Figure IV-B.2 :** Courbes  $\ln(1/\epsilon'' - 1/\epsilon''_m)$  en fonction de  $\ln(T - T_m)$  à 1kHz pour les compositions : (a) PZTMNNS-Gd, (b) PZTMNNS-Eu, (c) PZTMNNS-Ca, (d) PZTMNNS-Sr.

D'après ces courbes, on constate qu'une dépendance relativement linéaire entre les deux quantités logarithmiques est évidente quelle que soit la composition. Les valeurs de  $xINIB$  sont systématiquement calculées à partir de la pente de chaque courbe tracée et sont données dans le Tableau IV-B.4.

**Tableau IV-B.4:** Variation du coefficient de diffusivité des différents systèmes à 1 kHz.

Composition	PZTMNNS-Gd	PZTMNNS-Eu	PZTMNNS-Ca	PZTMNNS-Sr
	1,57	1,63	1,69	1,84

D'après ce tableau, on constate que cette loi est satisfaite pour nos systèmes étudiés. Les valeurs de  $\tau$  obtenues sont significativement éloignées de 1.

Ainsi, on peut conclure que ces céramiques subissent une transition de phase de deuxième ordre pour les trois compositions P2(Gd), P3(Eu) et P4(Ca) mais, avec une certaine diffusivité qui s'approche du comportement relaxeur de P2 au P4.

Le système P(Sr), d'après la valeur de son coefficient de diffusivité  $\tau$  qui s'approche de la valeur 2, on peut le considérer comme un ferroélectrique relaxeur qui subit une transition de premier ordre de type diffuse à différentes températures de transition. Le comportement diffus dans ce système, est attribué probablement à la distribution aléatoire des cations dans les sites A, avec une coordination 12, de la structure pérovskite sans induire un déséquilibre de charge à cause de la substitution isovalente au niveau de chaque site (Sr<sup>2+</sup>/Pb<sup>2+</sup>). Ces résultats appuient ceux des mesures diélectriques déjà reportés dans la littérature pour des PZT modifiés dans des systèmes complexes avec des cations de la famille des terres rares et d'alcalino-terreux [9,19].

#### IV-B.2.2. Résistivité ( $\rho$ ) et conductibilité électrique ( $\sigma$ )

Pour évaluer la qualité électrique de nos composés, une étude de la résistivité et la conductibilité électrique, à différentes températures (293-750K) et fréquences (1kHz-1MHz), a été menée. Cette étude peut donner des informations sur le rôle joué par chaque substituant dans le processus de conduction. Les résultats obtenus sont illustrés sur les Figures IV-B.3 et IV-B.4 respectivement.

Rappelons que, les diélectriques de type PZT possèdent une résistivité très élevée (qui peut atteindre 10<sup>11</sup>  $\Omega \cdot m$ ). Elle peut diminuer également sous l'effet du dopage et de la température.

Et que, la conductibilité électrique n'est que l'inverse de la résistivité. Elle doit être inférieure à 10<sup>9</sup> (  $\Omega \cdot m$  )<sup>-1</sup> à la température maximale d'utilisation.

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

La résistivité ( $\rho$ ) est liée à la résistance  $R_x$  du matériau par la relation suivante [20] :

$$\rho = R_x \frac{S}{e}$$

$R_x$  : Résistance du matériau (Ohm).

$\rho$  : Résistivité du matériau (Ohm.cm).

$e$  : épaisseur de l'échantillon (cm).

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

La conductivité a été calculée à partir de données des mesures diélectriques effectuées de  $R_p$  et  $C_p$  (résistance et capacité de l'échantillon) selon les relations suivantes :

$$R_p = \left( \frac{1}{f} \right) \times \left( \frac{e}{S} \right)$$

$$R_p = \frac{1}{\% \cdot \tan u \cdot C_p}$$

$$f = \left( \frac{e}{S} \right) \times (\% \cdot C_p \cdot \tan u)$$

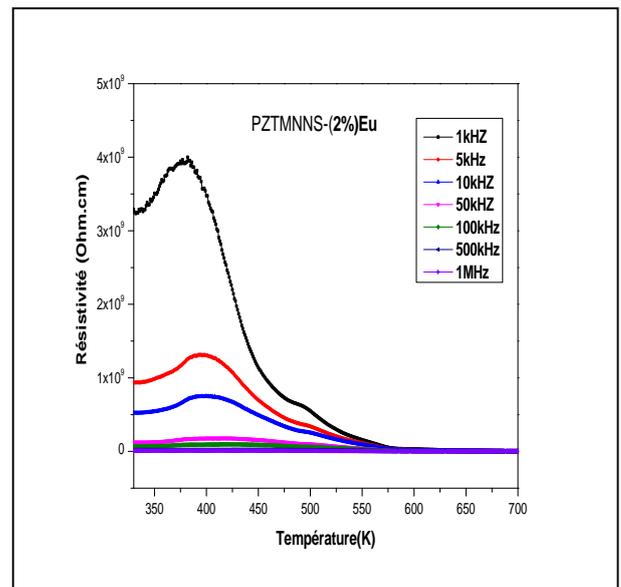
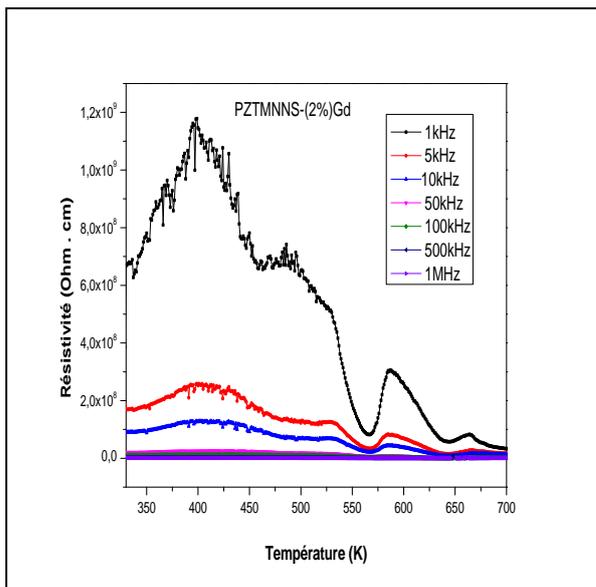
Avec :

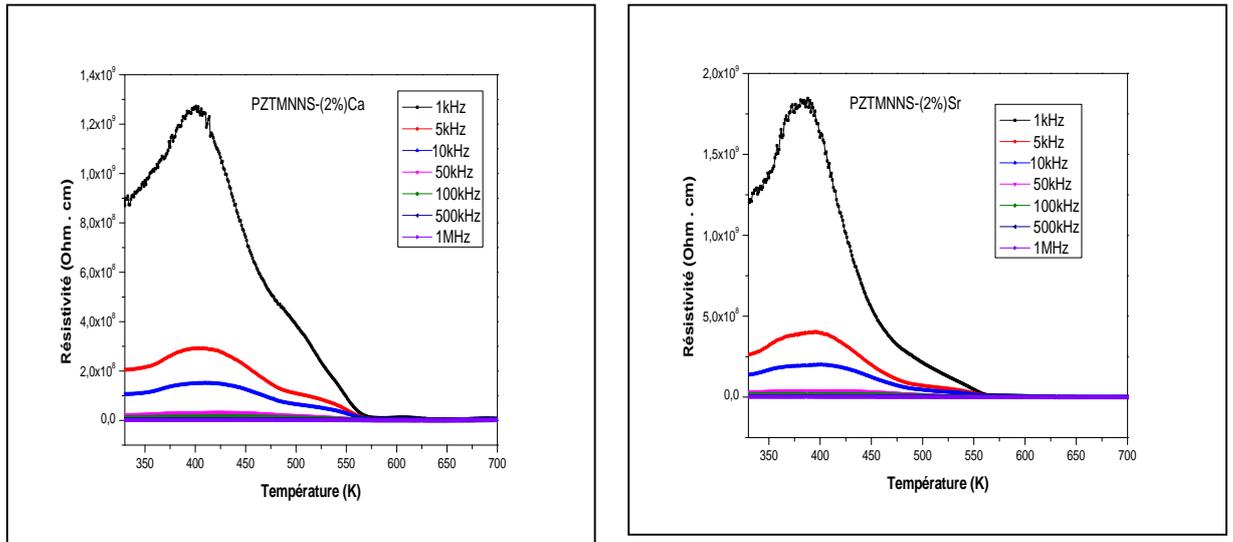
$\%$  : Conductivité électrique (Siemens.cm<sup>-1</sup> ou S.cm<sup>-1</sup>)

$f$  : 2 f (f : fréquence utilisé Hz)

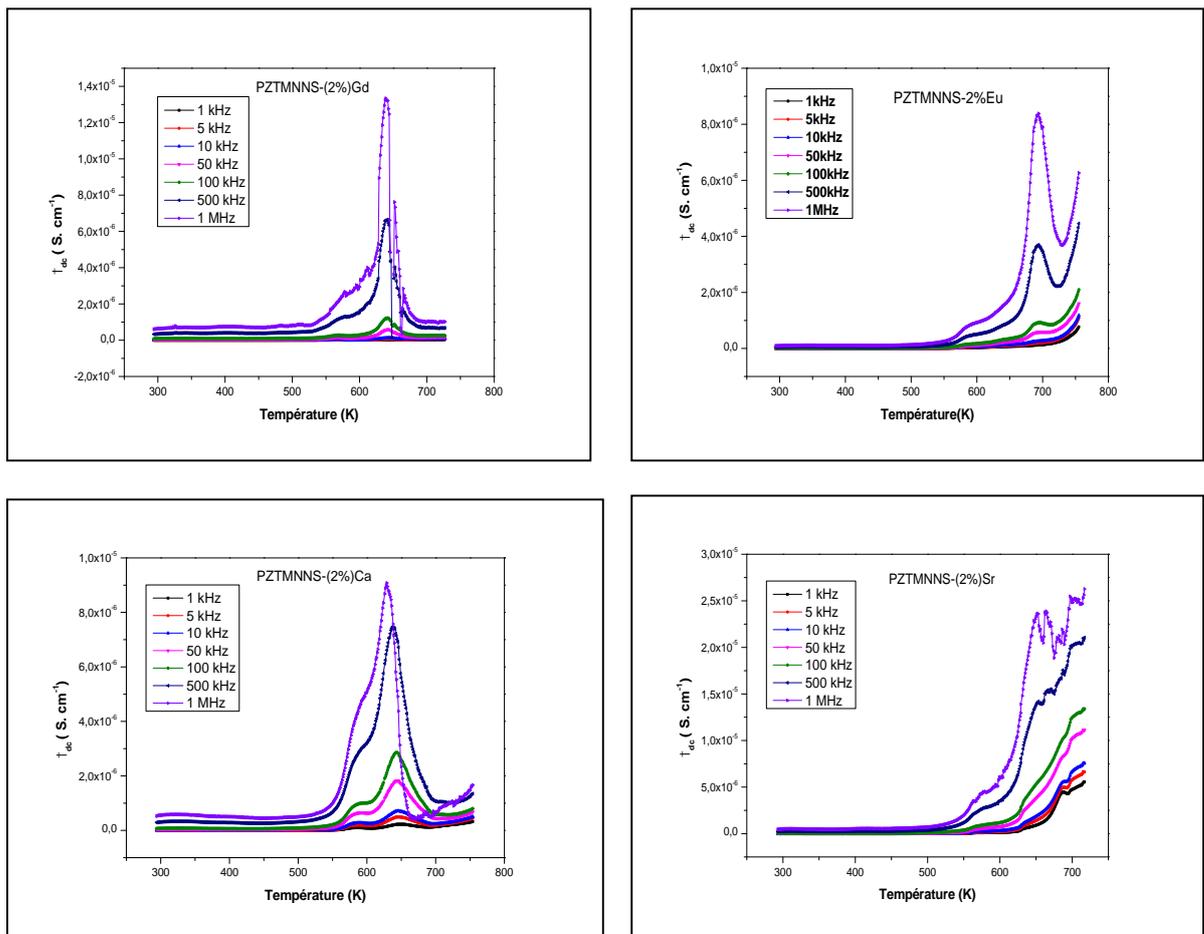
$R_p$  : résistance du matériau ( ).

$C_p$  : capacité du matériau (Farad).





**Figure IV-B.3 :** Evolution de la résistivité électrique ( $\rho$ ) en fonction de la température et la fréquence pour les composés : P2(Gd), P3(Eu), P4(Ca) et P5(Sr).



**Figure IV-B.4 :** Evolution de la conductibilité électrique ( $\sigma_{dc}$ ) en fonction de la température et la fréquence pour les composés : P2(Gd), P3(Eu), P4(Ca) et P5(Sr).

Le constat général sur les courbes de la Figure IV-B.3, montre une dépendance de la résistivité de toutes les compositions P2(Gd), P3(Eu), P4(Ca) et P5(Sr) avec la température. La résistivité, à basse fréquence (1KHz), des quatre composés est maximale à température ambiante mais, elle a encore augmenté avec la température pour atteindre des valeurs qui dépassent même les valeurs attendues ( $>10^9$  .cm). Le composé P3(Eu), a également présenté la valeur la plus élevée de la résistivité comme c'est montré dans le Tableau IV-B.5. Ces résultats sont en accord avec la forte densité de ce composé et leurs résultats diélectriques.

**Tableau IV-B.5:** Résistivité ( ) de différentes compositions à T donnée pour une fréquence 1 kHz.

<b>Composition</b>	<i>PZTMNNS-Gd</i>	<i>PZTMNNS-Eu</i>	<i>PZTMNNS-Ca</i>	<i>PZTMNNS-Sr</i>
<b>(*10<sup>9</sup> .cm)</b>	1,167	3,980	1,268	1,835
<b>T(K)</b>	398	382	400,5	388,4

Il faut signaler que, dans la courbe de l'échantillon P2(Gd), une anomalie, qui reste inexplicquée, est observée à une température près de la température de transition, où la résistivité a légèrement augmentée puis, a diminuée.

Lorsque la température a encore augmenté, a commencé à diminuer pour les quatre compositions. Ceci est dû à l'énergie thermique qui entraîne la mobilité des ions, donc quelques liaisons ioniques sont rompues à cette haute température et par conséquent la résistance du matériau est affaiblie.

En effet, la présence des dopants même en faible quantité (2 %) ne peut être exclue, elle entraîne des effets secondaires sur la diminution de la résistivité du matériau dû à la non stœchiométrie de ce dernier après dopage, ce 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 de ce dernier à haute température.

Généralement, la résistivité montre une très faible dépendance à la fréquence. Elle donne une ligne droite à haute fréquence (1MHz) où la résistivité est presque nulle sur toutes les courbes relatives aux différentes compositions (Fig. IV-B.3).

Concernant la conductibilité, les courbes relatives aux compositions étudiées (Fig. IV-B.4) montrent des différents changements de pente qui apparaissent dans diverses régions de température, indiquant le processus d'activation avec des énergies différentes.

Dans la région de température inférieure à la température de transition (à  $T < T_c$ ), la conductivité reste constante et indépendante de la température et de la fréquence (ligne droite). Ainsi, dans cette région, on peut dire que les quatre composés sont résistives dans une large gamme de température et de fréquence.

Dans la zone de température supérieure, la conductivité varie de façon exponentielle, où elle montre une augmentation autour de  $T_c$ , apparaissant comme un maximum très net dans chaque composé à une fréquence de 1MHz. Cette augmentation de la conductibilité est attribuée à l'augmentation de la polarisabilité du matériau autour de la température de transition et elle est observée dans de nombreux composés de pérovskite complexes à base de plomb près de la MPB [21,22]. Le Tableau IV-B.6 donne les valeurs de la conductibilité de différents composés autour de la température de transition à basse et haute fréquence.

**Tableau IV-B.6:** Conductibilité électrique ( ) de différentes compositions près de  $T_c$  à 1 kHz et 1MHz.

Composition	(*10 <sup>-6</sup> Ω <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )			
	PZTMNNS-Gd	PZTMNNS-Eu	PZTMNNS-Ca	PZTMNNS-Sr
à 1kHz	-0,031	0.0639	0,217	1,413
à 1MHz	13,334	8,492	9,064	23,730

Ce tableau montre clairement que les deux composés dopés avec un cation de la famille des terres rares (P2(Gd) et P3(Eu)), à une fréquence de 1kHz, ont les plus faibles valeurs de conductibilité (valeur négative pour P2(Gd) qui peut expliquer l'augmentation de leur résistivité près de  $T_c$ ). Rappelons que, les deux cations (Gd<sup>3+</sup> et Eu<sup>3+</sup>) sont des dopants donneurs (adoucisseurs) et d'après la littérature [23], ils fournissent des électrons supplémentaires agissant en tant que centre donneur positif. Ainsi, la substitution par le Gd<sup>3+</sup> et le Eu<sup>3+</sup> provoque une diminution de la concentration en trous (lacunes de Pb) compensée par des électrons entraînant une diminution de la conductibilité dans les deux systèmes et par conséquent une augmentation de leur résistivité.

À des températures plus élevées (au-dessus de  $T_c$ ), deux constats peuvent être attribués.

Pour les deux composés; P2(*Gd*) et P4(*Ca*), la conductibilité montre une diminution, pour toute la gamme de fréquence puis, elle se stabilise complètement (ligne droite) pour le composé P2(*Gd*).

Pour les deux autres composés ; P(*Eu*) et P(*Sr*), qui présentent des anomalies, la conductibilité montre une tendance à une augmentation continue pour toute la gamme de fréquence. Ainsi, on peut dire, que ces deux composés, à  $T \gg T_c$  se comportent comme des semi-conducteurs. Dans les céramiques semi-conductrices, les porteurs libres interagissent avec les joints de grains chargés, donnant lieu à des anomalies<sup>[23,24]</sup>.

Nos résultats sont en accord avec ceux trouvés par d'autres auteurs <sup>[25-27]</sup>.

#### **IV-A.2. Caractérisation mécanique des composés PZTMNNS- $M_x$**

Les caractéristiques mécaniques de nos compositions, sont mesurées par échographie ultrasonore en utilisant la méthode pulse-écho. Cette méthode est plus précise et permet de déterminer le coefficient de Poisson, qui est une caractéristique relative de chaque matériau. Le principe de la méthode est basé sur la mesure des vitesses de propagation longitudinale  $V_L$  et transversale  $V_T$  d'une onde ultrasonore dans le système étudié (*c.f. Chap. II*).

Le module de Young exprime l'aptitude d'un matériau à se déformer sous l'effet d'une contrainte appliquée. Il est d'autant plus élevé que la déformation subite est minime. Par suite, la vitesse de propagation de l'onde acoustique et d'autant plus rapide que l'espace du matériau est plus compacte. Une structure cristalline rigide et mécaniquement indéformable et possède un module de Young élevé.

Les valeurs des vitesses de propagation ( $V_L$ ,  $V_T$ ), du module de Young  $E$ , du module de cisaillement (Coulomb)  $G$  et du coefficient de poisson des systèmes étudiés, sont regroupés dans le Tableau IV-B.7.

**Tableau IV-B.7:** *Caractéristiques mécaniques ( $E$ ,  $G$  et  $\nu$ ) des différentes compositions à température ambiante.*

Composition	Caractéristiques mécaniques				
	$V_L * 10^3 (m/s)$	$V_T * 10^3 (m/s)$	$E (GPa)$	$G (GPa)$	$\nu$
PZTMNNS-Gd	2,391	1,237	32,461	12,325	0,317
PZTMNNS-Eu	2,947	1,577	51,93	19,983	0,299
PZTMNNS-Ca	2,654	1,480	44,559	17,485	0,274
PZTMNNS-Sr	2,707	1,565	48,865	19,562	0,287

D'après les résultats collectés dans le tableau ci-dessus, on voit que les valeurs des caractéristiques mécaniques des différentes compositions sont variables d'un composé à l'autre.

On voit que le composé P3(Eu) possède la plus grande valeur du module de Young (51,93 GPa) alors que le P2(Gd) possède la valeur la plus basse (32,461 GPa), sachant qu'ils sont dopés par des cations de la même famille. Ce qui confirme l'adoucissement de ce dernier.

Les deux composés P4(Ca) et P(Sr), possèdent des valeurs du module de Young proches et comprises entre 44,559 GPa et 48,865 GPa. Ces composés ont donc un module assez bas comparativement au système PZT non dopé (76.7GPa)<sup>[28]</sup>, mais pratiquement dans le même ordre que les PZT modifiés et près de la MPB où la structure de phase est compliquée<sup>[28,29]</sup>. De plus, nos systèmes complexes sont formés par différents cations lourds et donc facilement déformables lors du passage d'une contrainte élastique telle qu'une onde ultrasonore.

Les valeurs des vitesses ( $V_L$  et  $V_T$ ) et du module de cisaillement  $G$  suivent également, l'évolution de valeurs du module de Young relatives aux compositions étudiées.

Ces constatations pourront être traduites par le coefficient de Poisson. Il existe une corrélation entre le coefficient de Poisson et la structure pérovskite ( $ABO_3$ ) des systèmes céramiques. Si les unités structurales du PZT se déforment par élévation ou bien compression, alors le coefficient de Poisson avoisine la valeur 0,3<sup>[30]</sup>. Si une partie de l'énergie résulte en une distorsion des octaèdres ( $BO_6$ ), alors le coefficient de Poisson est inférieur à cette valeur. Par contre, le coefficient de Poisson est supérieur à 0,3, si en plus de la distorsion du réseau, il y a déformation des ions. Généralement, nos systèmes possèdent un coefficient de Poisson appartenant à l'intervalle 0,274 - 0,317 donc, ils ne sont pas loin de la valeur 0,3.

### **IV-B.3. Conclusion**

L'étude détaillée des différentes caractéristiques ; diélectriques et mécaniques des quarts nuances PZTMNNS-*Gd* ; PZTMNNS-*Eu* ; PZTMNNS-*Ca* ; PZTMNNS-*Sr* a été mise en évidence. L'objectif, était de voir l'influence du dopage fixe (2% en moles) d'additifs choisis (Gd, Eu, Ca et Sr) sur les propriétés diélectriques et mécaniques du système de base PZTMNNS.

Tous les résultats obtenus dans cette partie B, nous ont révélés clairement que chaque dopant a son effet propre et spécifique, sur toutes les caractéristiques, même s'il appartient à la même famille par rapport à l'autre dopant.

En générale l'incorporation des quatre cations a relativement abaissé quelques paramètres ( $\epsilon_r$ ,  $\tan \delta$  et  $E$ ) du système de base mais également, elle a fortement améliorée d'autres ( $T_c$ ,  $\epsilon_{max}$  et  $\epsilon_{min}$ ). Ainsi, les quatre systèmes présentent des avantages uniques qu'on peut résumer dans les points suivants:

✓ Les quatre systèmes peuvent être considérés comme des céramiques douces. Ils ont montré une forte réponse électrique dans une large gamme de température et de fréquences en spécifiant les deux systèmes P2(*Gd*) et P2(*Eu*). Ces derniers peuvent être utilisés efficacement dans des dispositifs où des plages de température et de fréquences plus élevées sont nécessaires.

✓ En raison de leur comportement relaxeur, le système P(*Sr*) peut être considéré comme « potentiel matériel » pour les applications de mémoire non volatile.

Enfin, ces compositions pourront être poursuivies par d'autres études plus profondes. La perspective, sera de voir leur réponse au champ électrique (cycle d'hystérésis).

### Références bibliographiques

1. **R.N.P. CHOUDHARY, J. MAL. (2002)**, *Phase transition in Bi-modified PLZT ferroelectrics*, Materials Letters 54, pp.175-180.
2. **H. R. RUKMINI, R. N. P. CHOUDHARY, V. V. RAO. (1999)**, *Structural and dielectric properties of  $Pb_{0.91}(La, K)_{0.09}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{0.9775}O_3$  ceramics*, Journal of Materials Science, Vol. 34, 19, pp 4815-4819.
3. **J. C. ANDERSON. (1964)**, *Dielectrics*, (London: Chapman and Hall), p. 16.
4. **C.J.F. BOTTCHAR. (1952)**, *Theory of Electric Polarization*, Elsevier, Amsterdam.
5. **MAN-SOON YOON and HYUN M. JANG. (1995)**, *Relaxor-normal ferroelectric transition in tetragonal-rich field of  $Pb(Ni_{1/3}, Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$  system*, J. Appl. Phys. 77 (8), pp. 3991-4001
6. **K. UCHINO, S. NOMURA. (1982)**, *Integr. Ferroelectr* 44, p.55.
7. **G.H. JONKER. (1983)**, *On the dielectric curie-weiss law and diffuse phase transition in ferroelectrics*, Mat. Res. Bull., Vol. 18, pp.301-308.
8. **TANG, X.G., K.H. CHEW, and H.L.W. CHAN. (2004)**, *Diffuse phase transition and dielectric tunability of  $Ba(Zr_yTi_{1-y})O_3$  relaxor ferroelectric ceramics*. Acta Materialia, 52(17): pp. 5177-5183.
9. **KODURI RAMAM, K. CHANDRAMOULI. (2009)** *Dielectric and piezoelectric properties of combinatory effect of A-site isovalent and B-site acceptor doped PLZT ceramics*, Ceramics – Silikáty, 53 ,3, pp.189-194.
10. **S.R. SHANNIGRAHI, F.E.H. TAY, K. YAO, R.N.P. CHOUDHARY. (2004)**, *Effect of rare earth (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er and Yb) ion substitutions on the microstructural and electrical properties of sol-gel grown PZT ceramics*, Journal of the European Ceramic Society, 24, pp.163–170.
11. **LI JIN. (2011)**, *Broadband Dielectric Response In Hard and Soft PZT: Understanding Softening and Hardening Mechanisms*, Thèse de Doctorat, École Polytechnique Fédérale de LAUSANNE, EPFL (SUISSE).
12. **J. HLINKA, T. OSTAPCHUK, D. NOUJNI, S. KAMBA, AND J. PETZELT. (2006)**, *Anisotropic dielectric function in polar nanoregions of relaxor ferroelectrics*, Physical Review Letters, Vol. 96, No. 2, p. 027601.
13. **GONNAED P & TROCCAZ M. (1978)**, *Dopant distributin between A and sites in the PZT ceramics of type  $ABO_3$* , J. Solid State Chem, 23, p.321.
14. **VLADIMÍR KOVAL, CARLOS ALEMANY, JAROSLAV BRIANČIN & HELENA BRUNCKOVÁ. (2003)**, *Dielectric properties and phase transition behavior of  $xPMN-(1-x)PZT$  ceramic systems*, Journal of Electroceramics, 10, pp.19-29.
15. **PUJA GOEL. (2006)**, *Synthesis and characterization of doped PZT, SBT and SBN nanoceramics for memory devices*, Thèse de Doctorat, INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY ROORKEE (INDIA).
16. **RAJNI KHAZANCHI, SEEMA SHARMA & T.C. GOEL. (2005)**, *Effect of Rare Earth Europium Substitution on the Microstructure, Dielectric, Ferroelectric and Pyroelectric Properties of PZT Ceramics*, Journal of Electroceramics, 14, pp.113-118.

17. **ALI BEITOLLAHI. (2003)**, *Effect of the addition of Ca<sup>2+</sup> on the structure, microstructure and ferroelectric properties of (Pb<sub>1-y</sub>Ca<sub>y</sub>)(Zr<sub>0.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub> system with y=0.0, 0.02, 0.05 and 0.1*, Journal of Materials Science, 38, pp.1219- 1229.
18. **SHRABANEE SEN, R.N.P CHOUDHARY, P. PRAMANIK. (2007)**, *Structural and electrical properties of Ca<sup>2+</sup>-modified PZT electroceramics*, Physica B 387, pp.56-62.
19. **YU ZHANG, XIAOHONGZHU, JILIANGZHU, XIANGMINGZENG, XIAODONGFENG, JIANZHONGLIAO. (2016)**, *Composition design, phase transitions and electrical properties of Sr<sup>2+</sup>-substituted xPZN-0.1PNN-(0.9-x)PZT piezoelectric ceramics*, Ceramics International 42, pp. 4080-4089.
20. **J. M. DORLOT, J. P. BAILON, J. MASOUNAVE. (1992)**, *Des matériaux*, Editions de l'école polytechnique de Montréal.
21. **RAJIV RANJAN, RAJIV KUMAR, BANARJI BEHERAC, R.N.P. CHOUDHARY. (2009)**, *Effect of Sm on structural, dielectric and conductivity properties of PZT ceramics*, Materials Chemistry and Physics, 115, pp.473-477.
22. **SOMA DUTTA, R.N.P. CHOUDHARY, P.K. SINHA. (2006)**, *Electrical properties of antimony doped PLZT ceramics prepared by mixed-oxide route*, Journal of Alloys and Compounds, 426, pp.345-351.
23. **S.K.S. PARASHAR, R.N.P. CHOUDHARY, B.S. MURTY. (2004)**, *Electrical properties of Gd-doped PZT nanoceramic synthesized by high-energy ball milling*, Materials Science and Engineering B , 110, 58-63.
24. **M.E. LINES, A.M. GLASS. (1977)**, *Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials*, Oxford University Press, Oxford.
25. **DIH J J, R. M. FULRATH. (1978)**, *Electrical Conductivity in Lead Zirconate-Titanate Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. 61, pp.448-51. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1978.tb09357.x>.
26. **R. GERSON and HANS JAFFE. (1963)**, *Electrical conductivity in lead titanate zirconate ceramics*, J.Phys. Chem. Solids Pergamon Press. Vol. 24, pp. 979-984. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(63\)90001-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90001-5).
27. **TAKAHASHI M. (1971)**, *Electrical resistivity of lead zirconattitanate ceramics containing impurities*, JAP. J. APPL. PHYS. 10, PP.643-51.
28. **A. BOUZID, E.M. BOURIM, M. GABBAY, G. FANTOZZI. (2005)**, *PZT phase diagram determination by measurement of elastic moduli*, Journal of the European Ceramic Society 25, pp.3213-3221.
29. **FRANK KULCSAR. (1959)**, *Electromechanical properties of Lead Titanate Zirconate Ceramics with Lead Partially Replaced by Calcium or Strontium*, Journal of The American Ceramic Society, Vol.42, p.50.
30. **B.JAFFE, R.S. ROTH and S.MARZULLO. (1955)**, *Properties of piezoelectric ceramics in the solid-solution series Lead Titanate-Lead Zirconate-Lead oxide Tin oxide and Lead Titananate-Lead Hafnate*, Jornal of Research of National Bureau of Standards, Vol.55,No.5, p.242.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

## *CONCLUSION GÉNÉRALE*

Ce travail de recherche s'inscrit dans la continuité des travaux que nous avons effectués sur l'un des dérivés de PZT du système quaternaire  $xPbZrO_3 - yPbTiO_3 - zPb (Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{1/2} O_3 (Ni_{1/3} Sb_{2/3})_{1/2} O_3$  nommé PZTMNNS. L'étude de ce dernier nous a révélé que le dopage avec 1% d'un mélange complexe des dopants durcisseurs et assouplissants ( $Mg^{2+}$ ,  $Nb^{5+}$ ) et ( $Ni^{2+}$ ,  $Sb^{5+}$ ) donne des caractéristiques remarquables sur tous les niveaux structuraux (MPB) et physiques.

Ainsi, nous avons choisi de réaliser, sur ce système, un nouveau dopage fixe de 2% mais cette fois ci en site A. Quatre cations ont été choisis pour cette étude : deux de la famille des terres rares  $Gd^{3+}$  ;  $Eu^{3+}$  et deux autres de la famille des alcalins terreux  $Ca^{2+}$  ;  $Sr^{2+}$ .

Pour cela, quatre compositions PZTMNNS-*Gd* ; PZTMNNS-*Eu* ; PZTMNNS-*Ca* et PZTMNNS-*Sr* ont été préparées par la méthode de synthèse à voie solide (CM).

Dans un premier temps, une étude sur les conditions thermiques de synthèse (température, vitesse de chauffe et temps de maintien) a été menée pour optimiser le profil thermique de la formation de la phase pérovskite PZT, pour nos composés. Cette étude nous a permis de suggérer un profil thermique de notre synthèse suivant:  $T_{cal}=900^{\circ}C$  ;  $V=2^{\circ}/min$  ;  $t=6h$ .

Dans un second temps, une étude détaillée sur l'influence de chaque cation, choisi sur les caractéristiques structurales, diélectriques et mécaniques du système de base a été réalisée.

Plusieurs analyses ont été utilisés pour caractériser les quatre nuances tels que : les analyses physico-chimiques (Pycnométrie à Hélium, Granulométrie Laser, *MEB*, *EDS*, *DRX* et *RAMAN*), diélectriques (pont d'impédance) et mécaniques (échographie ultrasonore). Grace à ces analyses, l'incorporation de chaque cation en site A (Pb) est effective vue les changements opérés sur les valeurs de tous les paramètres structuraux et physiques du système étudié.

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Les résultats obtenus sont :

✦ Nos quatre systèmes cristallisent dans la phase MPB et leur structure est stable à une température de frittage de 1180°C. Nous avons noté que le nouveau dopage avec chaque cation a conservé la structure de phase (MPB) du système de base PZTMNNS.

✦ Le dopage par les cations ( $Gd^{3+}$  ;  $Eu^{3+}$ ) a amélioré les propriétés microstructurales du système par rapport au dopage, par les deux autres cations ( $Ca^{2+}$  ;  $Sr^{2+}$ ), ceci est observé surtout dans l'évolution de la compacité qui dépasse 99%.

✦ L'étude détaillée des différentes caractéristiques ; diélectriques et mécaniques des quartes nuances a révélé qu'ils peuvent être considérées comme des céramiques douces. En fait, l'incorporation des quatre cations a relativement abaissé quelques paramètres ( $\epsilon_r$ ,  $\tan \delta$  et  $E$ ) du système de base mais, a également et fortement améliorée d'autres ( $T_c$ ,  $\alpha$  et  $\beta$ ). Ces propriétés rendent nos matériaux utiles dans différents domaines:

✓ du fait de leur forte réponse électrique (résistivité  $>10^9$  .cm et conductibilité  $<10^{-6}$   $s^{-1}.cm^{-1}$ ) dans une large gamme de température et de fréquences, en spécifiant les deux systèmes : P2(*Gd*) ( $\epsilon_r = 1,167*10^9$  .cm ;  $\tan \delta = -0,031*10^{-6}$   $s^{-1}.cm^{-1}$  à 1kHz) et P(*Eu*) ( $\epsilon_r = 3,98*10^9$  .cm ;  $\tan \delta = 0.0639*10^{-6}$   $s^{-1}.cm^{-1}$  à 1kHz), qui peuvent être utilisés efficacement dans des dispositifs où des plages de température et de fréquences plus élevées sont nécessaires.

✓ En raison de son comportement relaxeur ( $\alpha = 1,84$ ), le système P(*Sr*) peut être considéré comme un matériau potentiel, pour les applications de mémoire non volatile.

Enfin, une étude poussée, en utilisant des moyens plus performants, de ces compositions pourrait être poursuivie. La perspective est de voir leur réponse au champ électrique (cycle d'hystérésis).

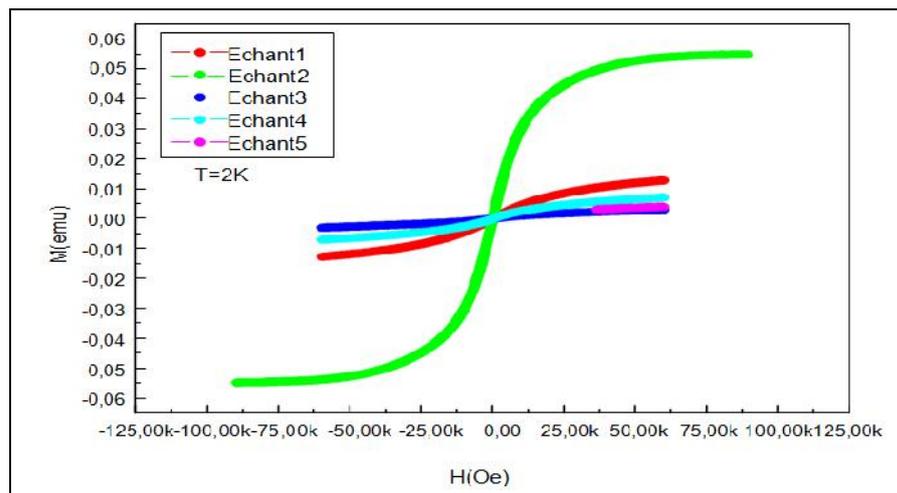
# Perspectives

## Perspectives

Ces dernières années, les scientifiques du monde entier se sont concentrés sur les matériaux composites dotés de propriétés fonctionnelles. Une place particulière dans ces études est occupée par les composites multiferroïques (la combinaison de matériaux piézoélectriques et de ferrites). Ce type de connexion matérielle permet la coexistence de la ferroélectricité et du magnétisme.

Ses applications, en microélectronique moderne, peuvent concerner de nouveaux types de mémoire, où il peut être utilisé comme centre diélectrique et magnétique pour les condensateurs céramiques, les résonateurs hyperfréquences, les transducteurs ferroélectromagnétiques, etc.

C'est dans ce contexte que nos travaux de recherche vont être orientés, après avoir quelques résultats promoteurs concernant des propriétés ferromagnétiques de la composition P2 : PZTMNNS-(2%)Gd.



Variation de l'aimantation en fonction du champ pour les 5 échantillons : Ech1: PZTMNNS ; Ech2 :PZTMNNS-Gd ; Ech3 : PZTMNNS-Ca et P5 : PZTMNNS-Sr à la température 2K.

# Annexe

## Annexe I-A

### Propriétés piézoélectriques [1-3]

#### ➤ L'effet piézoélectrique

« **Piézo** » est un préfixe grec qui signifie pressé. Lorsqu'on soumet un matériau en céramique à une contrainte, des charges électriques apparaissent à leurs surfaces, c'est l'*effet piézoélectrique direct* (Fig.1.(a)).

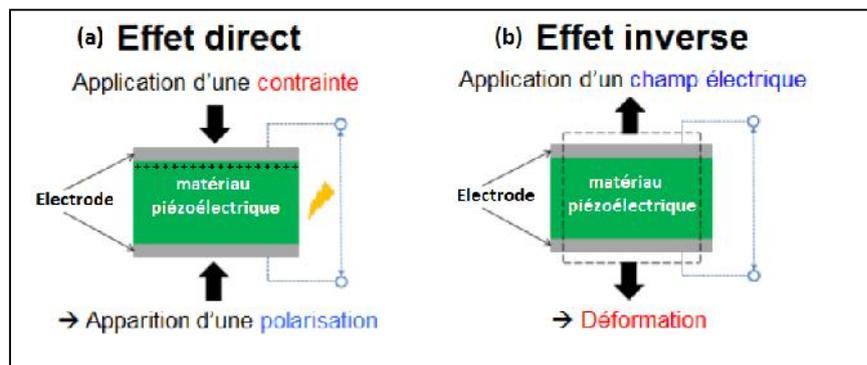
$$(a) P_i = d_{i(jk)} T_{jk}$$

Où  $d_{i(jk)}$  est le coefficient piézoélectrique (exprimé en C/N ou m/V),  $P_i$  est une composante du tenseur de polarisation (C/m<sup>2</sup>) et  $T_{jk}$  une composante du tenseur des contraintes (N/m<sup>2</sup>).

Lorsqu'une tension électrique est appliquée sur les deux électrodes du matériau il se dilate et se comprime suivant le sens de la tension par rapport à la polarisation de la céramique, c'est l'*effet piézoélectrique inverse* (Fig.1.(b)).

$$(b) S_{ij} = d_{k(ij)} E_k$$

Où  $S_{ij}$  est une composante du tenseur des déformations et  $E_k$  une composante du vecteur champ électrique (V/m).



**Figure 1** : Effet piézoélectrique dans un matériau en céramique.

#### ➤ Symétrie et piézoélectricité

Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale pour l'existence ou non de la piézoélectricité. Tous 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 (Fig. 2). A l'échelle atomique, la piézoélectricité se manifeste par une polarisation de la maille cristallographique. A l'échelle de la maille, elle résulte de la création de dipôles internes par séparation du centre de gravité des charges négatives et positives suite aux déformations sous l'action de contraintes.

Pour les cristaux centrosymétriques (qui possèdent un centre de symétrie), les barycentres des charges positives et négatives restent confondus quelle que soit la direction de la contrainte.

Il n'est donc pas possible de créer un moment dipolaire au niveau de la maille et donc pas de tension électrique à l'échelle macroscopique.

En générale, l'ensemble des classes cristallines présentant un effet piézoélectrique est inclus dans l'ensemble des classes cristallines non centrosymétriques (Fig. 2). Certains matériaux piézoélectriques ont la propriété de présenter une polarisation spontanée  $P_s$  non nulle, en l'absence de champ appliqué. Cette polarisation varie en fonction de la température, conférant à ces matériaux des propriétés pyroélectriques. Enfin, certains matériaux pyroélectriques possèdent deux états de polarisation spontanée et peuvent passer de l'un à l'autre sous l'effet d'un champ électrique. Ces matériaux sont dits ferroélectriques. Ce double état de rémanence peut notamment être utilisé pour réaliser des mémoires ferroélectriques FeRAM, mais les matériaux ferroélectriques sont également très utilisés pour leurs coefficients piézoélectriques particulièrement élevés.

Maille au repos	Variation de polarisation sous contrainte mécanique	$P_s \neq 0$	$P_s$ renversible	Propriétés
				Non piézoélectrique Exemple: Si cubique face centrées
		NON		Piézoélectrique Non pyroélectrique Exemple: Quartz trigonal
		OUI	NON	Piézoélectrique Pyroélectrique Non ferroélectrique Exemple: AlN Wurtzite
		OUI	OUI	Piézoélectrique Pyroélectrique Ferroélectrique Exemple: PZT Péroovskite tétragonal

Figure 2: Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité, la pyroélectricité et la ferroélectricité [4].

1. L. SMART et E. MOORE. (1997), *Introduction à la chimie du solide*, Masson, Paris.
2. M. REYNE. (1990), *Les Matériaux Nouveaux*, Paris.
3. M. BRISSAUD. (2007), *Matériaux piézoélectriques : caractérisation, modélisation et vibration*, Presses polytechniques et universitaires romandes.
4. JULIE ABERGEL. (2014), *Matériaux piézoélectriques à forte déformation pour l'actionnement microsystème*, Thèse de Doctorat en Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Univ. Grenoble (France)

## La pyroélectricité <sup>[1]</sup>

La *pyroélectricité* est la propriété d'un matériau dans lequel un changement de température entraîne une variation de polarisation électrique. Cette variation de polarisation crée une différence de potentiel temporaire, celle-ci disparaissant après le temps de relaxation diélectrique. Cette variation peut générer un courant électrique, ce qui rend ces matériaux utiles pour la détection de radiations ou la production d'électricité. Ils sont tout particulièrement utilisés dans certains détecteurs infrarouges.

La *pyroélectricité* peut être visualisée comme le côté d'un triangle, dont les sommets représentent l'énergie d'un cristal : cinétique, électrique et thermique. Le côté entre les sommets électrique et thermique représente l'*effet pyroélectrique* <sup>[2]</sup> et ne produit pas d'énergie cinétique. Le côté entre les sommets cinétique et électrique représente l'effet piézoélectrique et ne produit pas de chaleur. Certains cristaux piézoélectriques possèdent une polarisation électrique même en l'absence de contrainte ou de champ électrique extérieur: ils sont dits *pyroélectriques*, leur moment dipolaire permanent (polarisation spontanée) dépend de la température.

De faibles variations de température peuvent produire un potentiel électrique dans un matériau *pyroélectrique*. Certains types de capteurs infrarouges passifs utilisent des matériaux *pyroélectriques*, permettant ainsi de détecter la chaleur d'un humain ou d'un animal à plusieurs mètres. Certains dispositifs *pyroélectriques* ont aussi été conçus dans le but de produire de l'électricité. Ils s'appuient sur les mêmes mécanismes que les détecteurs thermiques mais sont optimisés pour fournir un maximum d'énergie électrique lorsque leur température varie. Ces dispositifs produisent généralement de faibles puissances mais ont une efficacité théorique proche de l'efficacité de Carnot et sont souvent entièrement passifs <sup>[3]</sup>.

Le principe de la *pyroélectricité* est d'étudier des matériaux présentant une polarisation spontanée  $P_s$ . Cette polarisation a pour origine l'asymétrie du réseau cristallin, il s'agit des charges fixes liées au réseau.

Le *coefficient pyroélectrique* primaire  $p$  est égal par définition à la variation de la polarisation spontanée  $P_s$  en fonction de la température  $T$ :

$$p = -\frac{dP_s}{dT}$$

Lorsque cette polarisation varie, on pourra recueillir les charges différentielles correspondantes grâce à des électrodes déposées sur des parois perpendiculaires à l'axe polaire et mesurer soit un courant soit une tension.

Connaissant les variations thermiques de  $p$  on pourra calculer  $P_s$  par intégration en fonction de la température comme le montre la *figure. 2* d'un tel matériau:

$$p = \frac{1}{rS} \int_{T_i}^{T_f} i dT$$

$r$  : vitesse de variation de la température avec le temps et qui joue un rôle important dans le phénomène.

$S$  : surface de l'échantillon

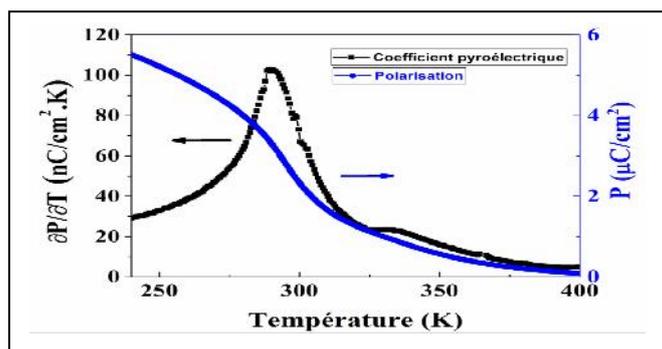


Figure 2: Variation thermique du coefficient pyroélectrique et de la polarisation spontanée calculée pour un tel matériau <sup>[1]</sup>.

1. HANA KADDOUSSI. (2016), *Etude de l'effet électrocalorique en corrélation avec les propriétés structurale, pyroélectrique et ferroélectrique de la solution Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>(Zr<sub>0,1</sub>Ti<sub>0,9</sub>)<sub>1-y</sub>Sn<sub>y</sub>O<sub>3</sub>*, Thèse de Doctorat (cotutelle), Univ. de SFAX-LMF (Tunisie) et Univ. PICARDIE-LPMC (France).
2. M. BROUSSEAU, *Physique du solide propriétés électroniques*, MASSON, Paris, p198-199, (1992).
3. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Pyroélectricité>.

### La ferroélectricité

Bien que la ferroélectricité ait été découverte par *J. Valasek* en 1921<sup>[1]</sup>, ce n'est qu'à partir des années 40 et la découverte du caractère ferroélectrique dans le BaTiO<sub>3</sub><sup>[2]</sup> que les recherches sur ce type de matériau ont réellement commencé. Par la suite, d'autres matériaux ont été découverts tels que le titano-zirconate de plomb appelé PZT<sup>[3]</sup>.

Trois grandes classes distinctes de ferroélectricité existe : la classe des sels isomorphes (ex : sels de Seignette)<sup>[4]</sup>, la classe des cristaux à transition ordre-désordre (très souvent à liaison hydrogène ex : KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) et la classe des cristaux displacifs comme les PZT de loin la plus intéressante.

1. J. VALASEK. (1921), *Phys. Rev.* 17, p.475.
2. H. THURNAUER, J. DAEDERICK. (1941), U.S. Patent 2, p.429.
3. B. JAFFE, R.S. ROTH, S. MARZULLO. (1954), *J. Appl. Phys.* 45, p.809.
4. L. E. CROSS, R. E. NEWNHAM. (1987), *Ceramics and Civilization: History of Ferroelectrics*, The American Ceramic Society, 3 p.289.

## Annexe I-B

Calcul des distances  $d_{AO}$  et  $d_{BO}$  par le programme **BOND VALENCE WIZARD**.

$$t = \frac{d_{AO}}{\sqrt{2} (d_{BO})}$$

Show Work

**Pb 2+**  
Lead  
(Atom A)

**Ti 4+**  
Titanium  
(Atom B)

O 2-  
Oxygen  
(Anion)

$d_{AO} = 2.112 - 0.37 \log(2/12)$

$d_{BO} = 1.815 - 0.37 \log(4/6)$

$t = \frac{d_{AO}(2.775)}{\sqrt{2} d_{BO}(1.965)}$

$t = 0.999$

Show Work

**Pb 2+**  
Lead  
(Atom A)

**Zr 4+**  
Zirconium  
(Atom B)

**O 2-**  
Oxygen  
(Anion)

$d_{AO} = 2.112 - 0.37 \log(2/12)$

$d_{BO} = 1.937 - 0.37 \log(4/6)$

$t = \frac{d_{AO}(2.775)}{\sqrt{2} d_{BO}(2.087)}$

$t = 0.94$

**Tableau I-B : Effets de la taille des grains sur les propriétés des**

Reference	Year	Grain size ( $\mu\text{m}$ )	Dielectric constant, $K_c$ at 25°C <sup>1</sup>	Piezoelectric property at 25°C	Transition parameters	Model	Comments
Haertling <sup>3</sup>	1964	2-5	Increases	As $E_c$ increases, $P_r$ decreases			Hot-pressed ceramics
Geeseman <sup>4</sup>	1965	3-7		As $k_p$ decreases, $P_r$ decreases			
Webster and Weston <sup>5</sup>	1968	1.7-6	Increases	As $k_p$ and $Q_m$ decrease, $T_c$ decreases		Internal-stress model	Clamping of domain motion
Okazaki and Nagata <sup>6</sup>	1971	1.7-6	Decreases	$k_{ij}$ decreases	As $T_c$ increases, $K_{max}$ decreases		Porosity effects are also important
Ouchi <i>et al.</i> <sup>7</sup>	1965	1-4	Decreases	As $d_{ij}$ and $k_p$ decrease, $E_c$ increases	As $T_c$ increases, $K_{max}$ decreases	Space-charge model	Lanthanum-doped PZT
Martirena and Burfoot <sup>8</sup>	1974	1.8-4.6	Decreases	$d_{ij}$ decreases	As $T_c$ increases, $K_{max}$ decreases	Gaussian distribution	Hot-pressed niobium-doped PZT
Keizer and coworkers <sup>9,10</sup>	1973, 1975	0.6-10			As $T_c$ increases, $K_{max}$ decreases	Internal-stress model	Propose hydrostatic effect, lanthanum-doped PZT
Pisarski <sup>11</sup>	1988, 1989	3			As $T_c$ increases, $K_{max}$ decreases		Width of MPB region change
Rossetti <sup>12</sup>	1991				2D $T_c$ increases	Two- or three-dimensional stress model	Devonshire theory; thin-film $\text{Pb}(\text{TiO}_3)$
Yamamoto <sup>13</sup>	1992	0.6-10		As $E_c$ increases, $P_r$ and $k_p$ decrease	As $T_c$ decreases, $K_{max}$ decreases	PbO grain boundary	Processing dependence

3. G. H. HAERTLING. (1964), Hot Pressed Lead Zirconate-Titanate Ceramics Containing Bismuth, " *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 43, 875-79 (1964).
4. H. J. GESEMAN, BER. DTSCH. KERAM. GES. (1965), 42, p.60.
5. A. H. WEBSTER and T. B. WESTON. (1968), The Grain-Size Dependence of the Electromechanical Properties in Lead Zirconate-Titanate Ceramics, " *J. Can. Ceram. Soc.*, 37, pp.51-54.
6. K. OKAZAKI and K. NAGATA. (1972), *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, 4, p.404.
7. H. OUCHI, K. NAGANO, and S. HAYAKAWA. (1965), *Piezoelectric Properties of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  Solid Solution Ceramics*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, pp.630-35.
8. H. T. MARTIRENA and J. C. BURFOOT. (1974), *Grain Size Effects on Properties of Some Ferroelectric Ceramics*, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 7, pp.3182-92.
9. K. KEIZER, E. H. JANSSEN, K. J. DE VRIES, and A. J. BURGGRAAF. (1973), *Influences of Particle Size and Structure of  $\text{ZrO}_2$  on Microstructure Development and Dielectric Constant of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$* , *Mater. Res. Bull.*, 8, pp.533-44.
10. A. J. BURGGRAAF and K. KEIZER. (1975), *Effects of Microstructure on the Dielectric Properties of Lanthana Substituted  $\text{PbTiO}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ -Ceramics*, *Mater. Res. Bull.*, 10, pp.521-28.
11. M. PISARSKI (1988), *The Influence of Hydrostatic Pressure on the Dielectric Properties of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  Solutions from the Morphotropy Region*, *Ferroelectrics*, 81, pp.297-300.
12. G. ROSSETTI. (1993), *Structural and Thermodynamical Investigation of the Ferroelectric Phase Transition in Lanthana-Substituted Lead Titanate*, Thèse de Doctorat Univ. PENNSYLVANIA STATE, Univ. PARK, PA.
13. T. YAMAMOTO. (1992), *Optimum Preparation Methods for Piezoelectric Ceramics and Their Evaluation*, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 71,6, pp. 978-85.

**Tableau I-B : Grandeurs physiques, à 1kHz, relative au système PZTMNNS près de la MPB<sup>[1]</sup>.**

<b>Masse volumique (g/cm<sup>3</sup>)</b>	7,89
<b>Compacité (densité relative)</b>	98 %
<b><math>C = D_r</math> (%)</b>	
<b><math>r</math> à 25 °C</b>	818,30
<b><math>r</math> à <math>T_C</math> °C</b>	16624,79
<b><math>T_C</math> (°C)</b>	340
<b><math>\tan\delta</math> (%)</b>	0,87
<b>(* 10<sup>6</sup> .cm)</b>	22,85
<b>Rigidité diélectrique (k.V/mm)</b>	5,586
<b><math>K_P</math> (%)</b>	68,9
<b><math>d_{31}</math> (*10<sup>-12</sup> C/N)</b>	120, 4
<b><math>g_{31}</math> (* 10<sup>-3</sup> V/N)</b>	17,5
<b><math>Q_m</math></b>	461,9
<b><math>E</math> (*10<sup>10</sup> N/m<sup>2</sup>)</b>	7,325

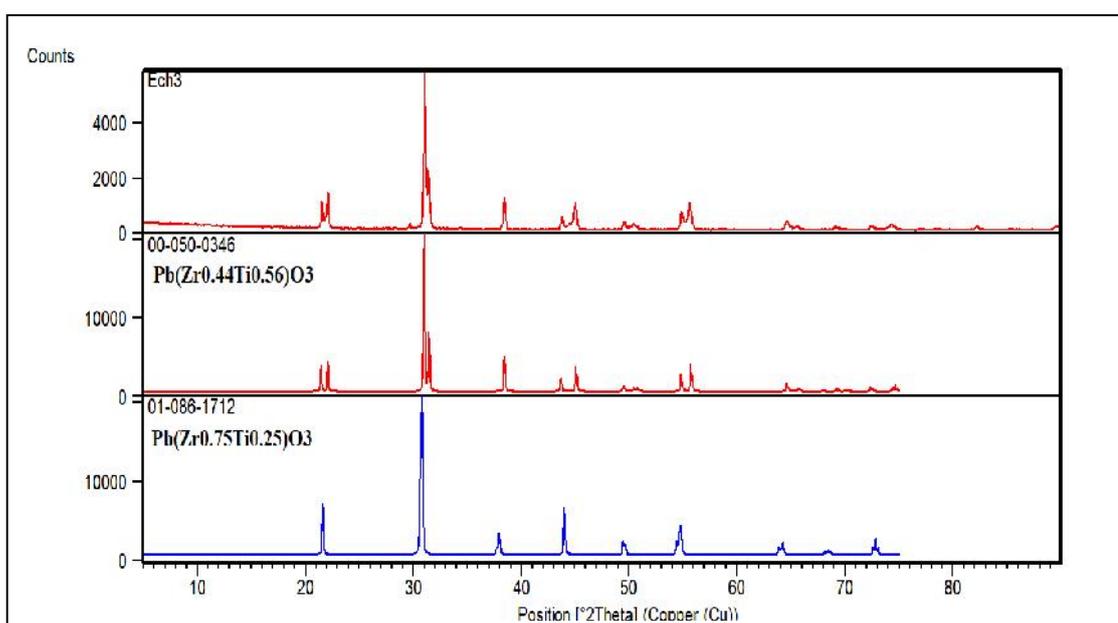
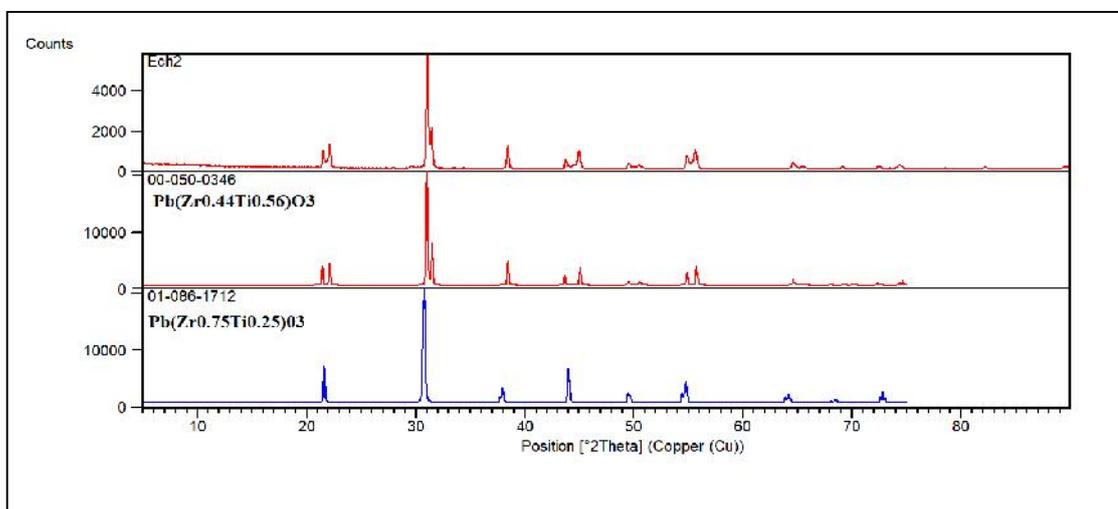
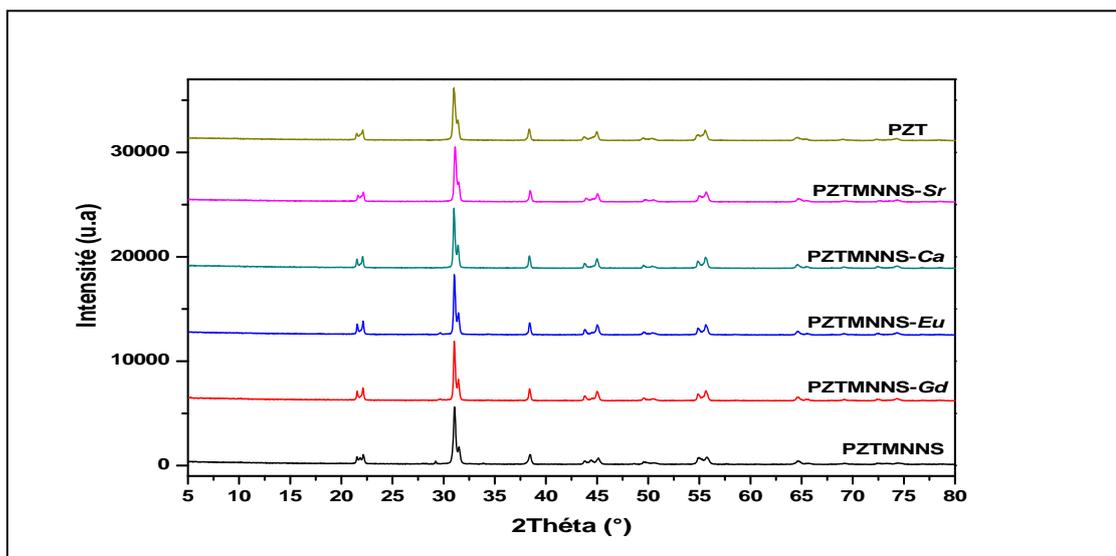
1. NECIRA Z., BOUTARFAIA A., KHARIEF A., MENASRA H., BOUNAB K., ABBA M., ABDESSALEM N. and MEKLID A.. (2014), *Phase Structure, Dielectric and Piezoelectric Properties of Modified-PZT Ceramics Near The Morphotropic Phase Boundary*, International Journal of Pharmaceutical, Chemical and Biological Sciences, IJPCBS 4(3),, ISSN: 2249-9504.

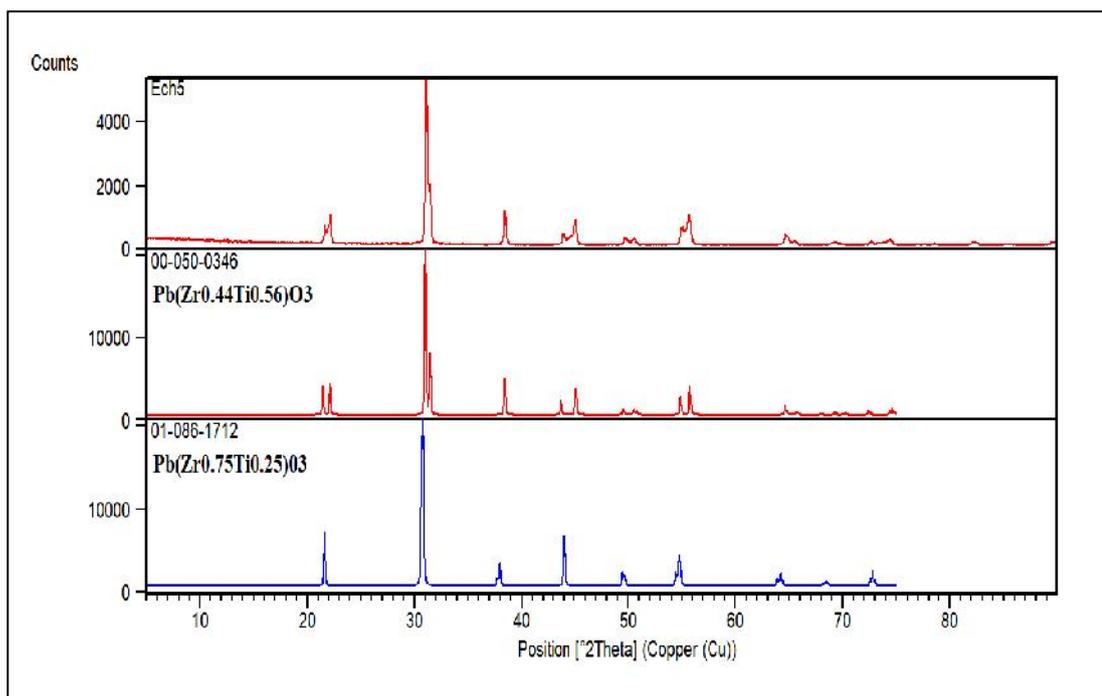
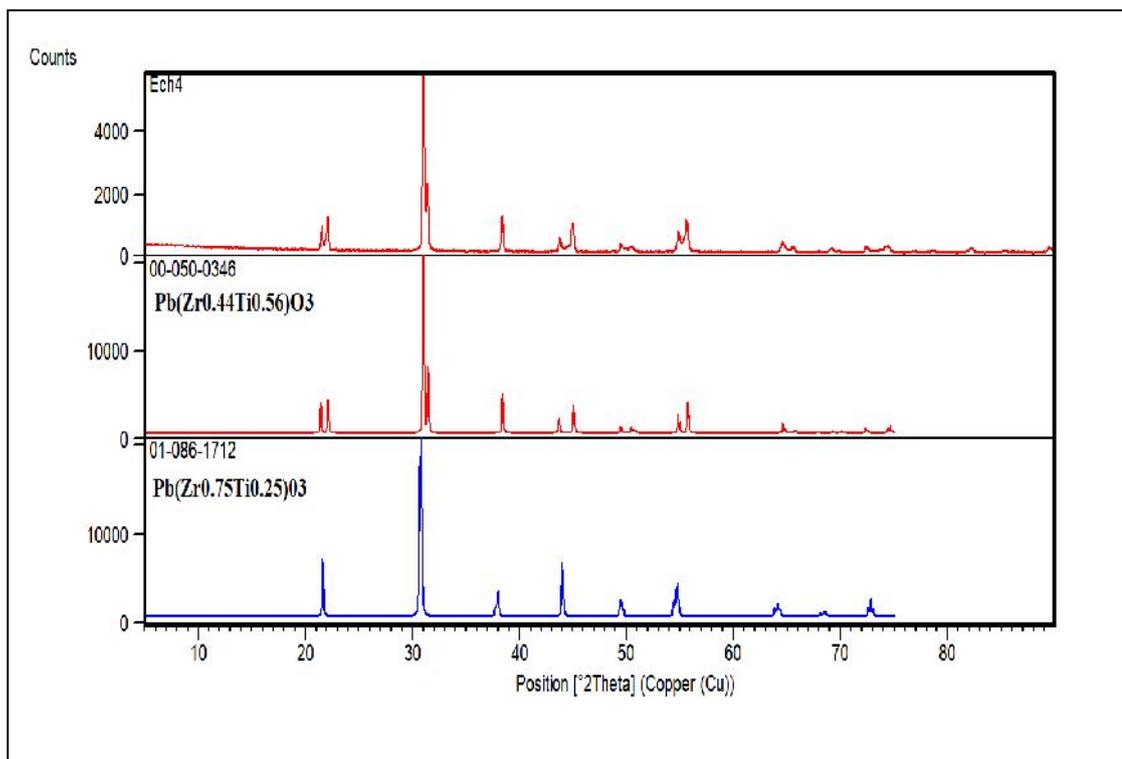
### Annexe IV-A

Exemple de calcul de la composition nominale avec la composition

molaire : P2 : 98Pb2Gd [50Zr 48Ti -1(1/2Mg, 1/2Nb) -1(1/2Ni,1/2Sb)]-3O

Pb : 98(1) = 98	Pb% = (98/203)*100	= 48 ,2758621%
Gd : 2(1) = 2	Gd% = (2/203)*100	= 0,98522167%
Zr : 50(1) = 50	Zr% = (50/203)*100	= 24.6305419%
Ti : 48(1) = 48	Ti% = (48/203)*100	= 23,6453202 %
Mg :0,5(1) = 0,5	Mg% =	= 0,24630542%
Nb : 0,5(1) =0,5	(0,5/203)*100	=0,24630542%
Ni : 0,5(1) = 0,5	Nb% = (0,5/203)*100	=0,24630542%
Sb : 0,5(1) = 0,5	Ni% = (0,5/203)*100	=0,24630542%
O : 1 (3) =3	Sb% = (0,5/203)*100	=1,4778325%
	O% = (3/203)*100	= 100 %
= 98+2+50+48+4*(0,5)+3 = 203		





**Tableau IV-A :** Mode et déplacement Raman, à température ambiante, relative aux différentes compositions PZTMNNS- $M_x$ .

Mode Raman	Déplacement Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )				
	PZTMNNS	PZTMNNS-Gd	PZTMNNS-Eu	PZTMNNS-Ca	PZTMNNS-Sr
$A_1(3LO)$	780,84	776,6	810,39	802,87	784,74
Rh	747,61	740,08	741,62	749,86	745,62
$E(4LO)$	700,30	697,40	700,27	696,99	693,43
$A_1(3TO)$	613,95	618,19	620,85	607,93	610,67
$R_1$	572,64	581,66	584,67	578,38	587,18
$E(4TO)$	520,51	538,57	537,82	538,98	542,61
$E(2LO)$	426,14	439,67	430,43	426,53	433,51
$A_1(2TO)$	330,08	334,19	331,66	334,19	336,04
Silent E+B1	270,04	268,12	268,33	271,81	265,25
$E(2TO)$	204,10	198,76	199,59	199 ;179	200,27
$A_1(1TO)$	134,97	132,69	136,32	133,10	135,29

