



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



**UNIVERSITE MOHAMED KHEIDER – BISKRA**

**FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR**

**DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE**

N° d'ordre: .....

Année 2007

Série:.....

## **MEMOIRE**

Présenté pour obtenir

**LE DIPLOME DE MAGISTER EN CHIMIE INDUSTRIELLE**

Option: GENIE CHIMIQUE

Par

Fares KAHOUL

-THEME-

---

# **Synthèse et élaboration d'un nouveau matériau de céramiques**



Soutenue le : *devant* la commission d'examen

Jury

Mr. A.E. CHALA	Maître de Conférence, Université de Biskra	Président
Mr. A. BOUTARFAIA	Professeur, Université de Biskra	Rapporteur
Mr. S. DJEKABA	Maître de Conférence, Université de Biskra	Examineur
Mr. C. BOUDERNE	Maître de Conférence, Université de Constantine	Examineur
Mr. B. ZOUCOUNE	Maître de Conférence, Université de Constantine	Examineur

# *Remerciements*

Cette étude a été réalisée au laboratoire de chimie appliquée (LCA) de l'Université Mohamed Kheider-Biskra dirigé par Monsieur le professeur Ahmed BOUTARFAIA.

J'exprime ma vive reconnaissance à Monsieur le professeur Ahmed BOUTARFAIA qui m'a accueilli dans le laboratoire et m'a apporté des précieux conseils et de bienveillants encouragements.

J'adresse toute ma gratitude à Monsieur Abd Elouahed CHALA, Maître de Conférence à l'Université de Biskra, pour avoir accepté d'examiner ce manuscrit et de présider la soutenance de ce mémoire.

Je tiens à exprimer tous mes remerciements à Messieurs Salim DJEKABA, Maître de Conférence à l'Université de Biskra, Chaouki BOUDERNE, Maître de Conférence à l'Université de Constantine et Bachir ZOUCOUNE, Maître de Conférence à l'Université de Constantine pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude en acceptant d'en être les examinateurs et en participant au jury.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Abdou BOUCEKKINE, Professeur à l'Université de Rennes 1, Hocine MERAZIG, Professeur à l'Université de Constantine et M<sup>me</sup> Patricia BIRNARD, Maître de Conférence à l'Université de Rennes 1, de m'avoir assuré l'analyse du DRX et du MEB.

Je veux également exprimer mes remerciements les plus sincères à M<sup>elle</sup> Zelikha NECIRA, Maître assistante à l'Université de Biskra, pour son soutien permanent, ses critiques et sa participation au bon déroulement de ce travail.

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

Je remercie M<sup>elle</sup> Saida SEGHIROU, M<sup>me</sup> Hayet BENMACHICHE, M<sub>r</sub> Belhi GUIRIRA, M<sup>me</sup> Warda TERGUINI responsables de laboratoire de physique, de chimie, de mécanique et d'électrotechnique de l'Université de Biskra, pour leur aide matérielle et moyens qu'ils ont mis à ma disposition, leur disponibilité et leur encouragement.

Merci à Adel SAKRI, Nora ABDESSALEM, Aicha GUERGAZI, Fatima Elzahra SRITI, Malika ABBA et aux thésards du laboratoire (Nadjet CHAOUCH, Assia, Zahira, Gania, Hamida.....) pour leur aide et leurs encouragements.

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

## *Dédicace*

Je dédie ce travail :

A mes chers parents que dieu les garde.

A mes chers frères et sœurs.

A tous mes amis.

A toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

F.KAHOUL

( )

صلب من السيراميك PZT ي  
(Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)  
ي  
: x = 2%, 41% ≤ y ≤ 55% : (1-x)Pb (Zr<sub>y</sub> Ti<sub>1-y</sub>)O<sub>3</sub>-xSm(Fe<sup>3+</sup><sub>0.5</sub>, Nb<sup>5+</sup><sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>

B A

العينات المختارة لهذه الدراسة تم تحضيرها بواسطة التفاعل الصلب ثم تم تعريضها لدرجات حرارية مختلفة و  
عالية (1100، 1150، 1180 م°) لتحديد الحرارة المثالية التي تكون عندها كثافة السيراميك عالية (قريبة من الكثافة  
النظرية) التي توافق المركب

عدة تقنيات للفحص استعملت لهذه الدراسة مثل : انعراج الأشعة السينية على المساحيق، المجهر الإلكتروني  
الماسح و القياسات الإلكترونية.

نتائج تحاليل الأشعة السينية بينت أن المركبات القريبة من (FMP) موجودة في المجال %55 ≤ y ≤ 51 ، أما  
الدراسة المورفولوجية لمختلف العينات بينت أن السيراميك PZT-SFN (02/55) والمقسى في الدرجة 1180 م° و  
القريب من FMP ساعد على نمو و تداخل الحبيبات.

دراسة الخواص العازلة لمختلف العينات أثبتت أن ثابت العزل الكهربائي عالي بالنسبة للعينتين 02/53  
(ε<sub>r</sub>=13583,036) ، 02/55 (ε<sub>r</sub>=13072,59) و معامل ضياع صغير 1,3 بالنسبة للعيينة 02/53 و 1,298 بالنسبة  
للعيينة 02/55 القريبتين من الحد المورفوتروبي للطور الذي يحوي الطورين الرباعي (T) و المعيني (R) .  
دراسة الخواص البيزوكهربائية للعينتين 02/53 ، 02/55 أثبتت أيضا قيم معتبرة و عالية للثابت الكهروميكانيكي  
( 0,63 بالنسبة للعيينة 02/53 و 0,631 بالنسبة للعيينة 02/55).

**الكلمات المفتاحية :** الخصائص العازلة / الخصائص البيزوكهربائية / PZT / بنية البيروفسكيت / انعراج

الأشعة السينية على المساحيق / الحد المورفوتروبي للطور / المجهر الإلكتروني الماسح / الطور المعيني / الطور الرباعي  
/ ثابت العزل الكهربائي / معامل الضياع.

## Résumé

Ce travail a pour objectif, la synthèse et l'élaboration, l'étude des propriétés diélectriques, piézoélectriques et mécaniques d'un nouveau matériau en céramique de type PZT de structure pérovskite dans le système ternaire :  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3-x\text{Sm}(\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})\text{O}_3$  avec  $x = 2\%$ ,  $41\% \leq y \leq 55\%$ .

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

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

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour cette étude telles que, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage MEB et les mesures électriques.

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont indiqué que les compositions près de la FMP, se situent dans la gamme  $51 \leq y \leq 55\%$  et l'étude morphologique des différents échantillons a montré que la céramique PZT-SFN (02/55) fritté à 1180 °C près de la FMP a favorisé la croissance des grains.

L'étude des propriétés diélectriques de tous les échantillons a montré une forte permittivité diélectrique pour les deux échantillons 02/53 ( $\epsilon_r=13583,036$ ), 02/55 ( $\epsilon_r=13072,59$ ) et un faible facteur de dissipation 1,3 pour l'échantillon 02/53 et 1,298 pour l'échantillon 02/55 supposés près de la frontière morphotropique de phase où coexiste les deux phases tétragonale (T) et rhomboédrique (R).

L'étude des propriétés piézoélectriques des deux échantillons 02/53, 02/55 a montré également une valeur maximale du facteur de couplage électromécanique planaire (0,63 pour l'échantillon 02/53 et 0,631 pour l'échantillon 02/55). ces résultats sont semblables aux résultats trouvés par d'autres auteurs.

**Mots clés :** Propriétés diélectriques / Propriétés piézoélectriques / PZT / Structure perovskite / Diffraction des rayons X sur poudre / Frontière morphotropique de phase / Ferroélectricité / Analyse microscopique électronique à balayage (MEB) / Phase rhomboédrique / Phase tétragonale / Permittivité diélectrique / Facteur de dissipation.

## Summary

This work has for objective, the synthesis and development, the survey of the dielectric, piezoelectric and mechanical properties of a new material made by ceramics PZT type of structure perovskite in the ternary system:  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3-x\text{Sm}(\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})\text{O}_3$  with  $x = 2\%$ ,  $41\% \leq y \leq 55\%$ .

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

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

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

The diagrams of diffraction of the X-rays indicated that the compositions near to the MPB, are located in the range  $51 \leq y \leq 55\%$  and the morphological survey of the different samples showed that the ceramics PZT-SFN (02/55) sintered to 1180 °C near to the MPB favored the growth of the grains.

The survey of the dielectric properties of all samples showed a strong dielectric constant for the two samples 02/53 ( $\epsilon_r=13583,036$ ) and 02/55 ( $\epsilon_r=13072,59$ ), a lower loss constant 1,3 for the sample 02/53 and 1,298 for the sample 02/55 supposed to be near the morphotropic phase boundary where coexists the two phases tetragonal (T) and rhombohedral (R).

The survey of the piezoelectric properties of the two samples 02/53, 02/55 also showed a maximal value of the planar electromechanical coupling factor (0,63 for the sample 02/53 and 0,631 for the sample 02/55). These results are similar to the results found by other authors.

**Key words :** Dielectric properties / Piezoelectric properties / PZT / Perovskite structure / X-rays diffraction by the powder / Morphotropic phase boundary / Ferroelectric / Scan electronic microscopy (SEM) / Rhombohedral phases / Tetragonal phases / Dielectric constant / loss constant.

# *Sommaire*

*Liste des figures*

*Liste des tableaux*

<b><i>INTRODUCTION GENERALE</i></b>	<b>1</b>
Références bibliographiques	3
<b><i>Chapitre I : Définitions et notions fondamentales</i></b>	
1- Introduction	5
2- Phénomène de la piézoélectricité	6
2-1- Symétrie et piézoélectricité	7
2-2- La pyroélectricité	9
2-3- La ferroélectricité	9
2-4- L'effet ferroélectrique	9
2-5- Cycle d'hystérésis	10
2-6- Coefficients piézoélectriques	11
2-6-1- La constante piézoélectrique de charge $d_{mn}$	12
2-6-2- La constante piézoélectrique de tension $g_{mn}$	12
2-6-3 Coefficient de couplage électromécanique $K$	13
2-6-4- Coefficient de surtension mécanique $Q_m$	13
3- Applications des matériaux piézoélectriques	14
4- Vieillessement	15
5- La diélectricité	16
5-1- Propriétés diélectriques	16
6- L'élasticité	18
7- Température de Curie	18
8- Transition de phase	19
9- Les matériaux piézoélectriques (les zircono-titanates de plomb)	20
9-1- Structure de la maille pérovskite	20
9-2- Condition de stabilité de la structure pérovskite	22

9-2-1- Condition d'électroneutralité	22
9-2-2- Condition Stoechiométrique	22
9-2-3- Condition Géométrique	22
9-3- Solution solide de PZT	23
9-4- Diagramme de phase de l'oxyde ternaire $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$	23
9-5-Directions de polarisation possibles de la maille pérovskite	24
9-6- Effet du dopage sur les propriétés piézoélectriques	25
Références bibliographiés	28

## ***Chapitre II : Techniques expérimentales***

1- Introduction	33
2- La méthode céramique	33
3- Procédure expérimentale	34
3-1- Produits de départ	34
3-2- Elaboration	36
3-2-1- Préparation de la céramique	36
3-2-1-1- Préparation des poudres	36
3-2-1-2- Mise en forme	37
3-2-1-3- Frittage des échantillons compactés	37
4- Caractérisation morphologique des céramiques	39
4-1- La densité	39
4-2- La porosité	40
4-3- Taille des grains (M.E.B)	40
5- La diffraction des Rayons X	41
5-1- Diffractomètre à poudre	41
6- Caractérisations diélectriques et piézoélectriques	43
6-1- Les mesures diélectriques	43
6-1-1- Mesure de la constante diélectrique	43
6-1-1-1- Mesure directe : LCR mètre	43
6-1-2- Mesure du facteur de dissipation	45
6-1-3- Mesure de la résistivité et la conductibilité électrique	46
6-1-4- Mesure de la rigidité électrique (tension de claquage)	47
6-2- Les mesures piézoélectriques	48

6-2-1- La polarisation	48
6-2-2- Mesures des facteurs piézoélectriques par la méthode résonance - antirésonance	48
7- Conclusion	52
Références bibliographies	53

## ***Chapitre III : Etude de la Frontière Morphotropique de Phase (FMP) dans la solution solide: $(1-x)Pb(Zr_y Ti_{1-y})O_3-xSm(Fe^{3+}_{0.5}, Nb^{5+}_{0.5})O_3$***

1- Introduction	58
2- Synthèse	59
3- Résultats et discussion	60
3-1- Etude morphologique des céramiques PZT-SFN	60
3-1-1- La densité	60
- Evolution de la densité en fonction de la température de frittage	60
- Evolution de la densité en fonction de la composition	61
3-1-2- La porosité	62
3-1-3- Microstructure	63
3-2- Etude structurale des PZT-SFN	64
3-2-1- Analyses par diffraction des rayons X	64
3-2-2- Evolution des paramètres de maille des PZT-SFN	71
- Evolution des paramètres de maille en fonction de la température de frittage	71
- Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition	72
3-3- Etude des propriétés diélectriques	73
3-3-1- La constante diélectrique ( $\epsilon_r$ )	73
- Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage	73
- Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température	74
- Etude de la constante diélectrique en fonction de la composition en Zr	76
- Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence	77

3-3-2- Facteur de dissipation (Pertes diélectrique $\text{tg}\delta$ )	78
- Evolution de $\text{tg}\delta$ en fonction de la température	78
- Etude du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage	80
- Etude du facteur de dissipation en fonction de la composition en Zr	80
- Etude du facteur de dissipation en fonction de la fréquence	81
3-3-3- La résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité électrique ( $\gamma$ )	82
- Etude de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température	82
- Etude de la résistivité en fonction de la température de frittage	84
- Etude de la résistivité en fonction du taux de Zirconium	85
3-4- La rigidité électrique	86
3-5- Etude des propriétés piézoélectriques	86
3-5-1- Le facteur de couplage électromécanique planaire $K_p$	87
- Evolution de $K_p$ en fonction de la température de frittage	87
- Evolution de $K_p$ en fonction du taux de Zirconium	87
- Evolution de $K_p$ en fonction de la température	88
3-5-2- Le coefficient piézoélectrique de charge $d_{31}$	89
- Variation de $d_{31}$ en fonction de la composition en Zr	89
- Variation de $d_{31}$ en fonction de la température de frittage	90
- Variation de $d_{31}$ en fonction de la température	90
3-5-3- La variation du coefficient piézoélectrique de tension $g_{31}$	91
- En fonction de la température de frittage et du taux de Zirconium	91
- En fonction de la température	92
3-6- Etude des propriétés mécaniques	93
3-6-1- Le facteur de qualité mécanique $Q_m$	93
- Evolution de $Q_m$ en fonction de la température de frittage et du taux de Zirconium	93
- Evolution de $Q_m$ en fonction de la température	93
3-6-2- Le module de Young E	94
- Variation de E en fonction de la température de frittage	94
- Variation de E en fonction de la composition en Zr	95
- Variation de E en fonction de la température	95
4- Conclusion	96

Références bibliographies

98

***CONCLUSION GENERALE***

101

***Annexe I***

## *Liste des figures*

Figure I.1 : Effet direct On applique une force, on recueille une tension	6
Figure I.2 : Effet inverse On applique une tension, on recueille une déformation	6
Figure I.3 : Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité	7
Figure I.4 : Classification des 32 classes de symétrie	8
Figure I.5 : Hiérarchie des matériaux cristallins ayant des propriétés piézoélectriques	8
Figure I.6 : Orientation des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique	10
Figure I.7 : Illustration schématique des murs de domaines de 180° et de 90°	10
Figure I.8 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique	11
Figure I.9 : Mode radial de vibration d'un échantillon sous forme de disque	13
Figure I.10 : La polarisation d'un matériau diélectrique	16
Figure I.11 : Représentation de la polarisation d'un matériau diélectrique	18
Figure I.12 : Transition de phase de type displacif dans BaTiO <sub>3</sub> de structure pérovskite A= Ba, B=Ti	19
Figure I.13 : Maille cubique de PZT	21
Figure I.14 : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres	21
Figure I.15 : Diagramme de phase du Pb(Zr <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> )O <sub>3</sub> tiré de Jaffe et al la zone grisée est la zone morphotropique	24
Figure I.16 : Directions de polarisation possibles pour une maille Quadratique ou rhomboédrique	25
Figure I.17 : Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs	27
Figure II. 1 : Schéma de l'élaboration d'une céramique piézoélectrique de type PZT	36

Figure II. 2 : Evolution de l'activité de PbO en fonction de la température pour différents mélanges	38
Figure II. 3 : Dispositif de frittage	39
Figure II. 4 : Schéma du MEB	41
Figure II. 5 : Principe du diffractomètre à poudre	42
Figure II. 6 : Schéma du dispositif de mesure de la permittivité diélectrique en fonction de la température	44
Figure II.7 : Angle de perte diélectrique	45
Figure II.8 : Schéma équivalent d'un condensateur	46
Figure II.9 : Montage représentant la méthode de mesure de la tension de claquage d'un isolant	47
Figure II.10 : Schéma représentant le processus de polarisation	48
Figure II.11 : Schéma représentant le principe de la méthode résonance – antirésonance	49
Figure. II.12 : Schéma équivalent d'un matériau piézoélectrique	50
Figure III.1 : Evolution de la densité en fonction de la température de frittage	60
Figure III.2 : Evolution de la densité en fonction de la concentration de Zr (%)	61
Figure III.3 : variation de la porosité en fonction de la température de frittage	62
Figure III.4 : Les photographies prises par le microscope électronique à balayage pour les trois compositions frittés à 1180 °C :	63
(a)- $Pb_{0.98}Sm_{0.02}[(Zr_{0.47}Ti_{0.53})_{0.98} - (Fe^{3+}_{0.5}, Nb^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$	
(b)- $Pb_{0.98}Sm_{0.02}[(Zr_{0.49}Ti_{0.51})_{0.98} - (Fe^{3+}_{0.5}, Nb^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$	
(c)- $Pb_{0.98}Sm_{0.02}[(Zr_{0.53}Ti_{0.47})_{0.98} - (Fe^{3+}_{0.5}, Nb^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$	
Figure III.5 : Spectres de diffraction typiques des phases : tétragonale (T), rhomboédrique (R)	64
Figure III.6 : Les différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R)	65
Figure III.7 : Diffractogrammes de rayons X des céramiques de PZT-SFN frittés à 1180 °C	70
Figure III.8 : Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion de l'échantillon N° 8 (02/55) en fonction de la température de frittage	71
Figure III.9 : Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction de la composition en Zr (%)	73

Figure III.10 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage	74
Figure III.11 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons : a) 1100 °C, b) 1150 °C, c) 1180 °C	75
Figure III.12 : Evolution de la température de Curie en fonction de la composition en Zr (%)	76
Figure III.13 : Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la composition en Zr aux différentes températures de frittage	77
Figure III.14 : Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence aux différentes températures de frittage : a)- 1100 °C, b)- 1150 °C, c)- 1180 °C	78
Figure III.15 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons frittés à : a) 1100 °C, b) 1150 °C, c) 1180 °C	79
Figure III.16 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage	80
Figure III.17 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la composition Zr (%)	81
Figure III.18 : Evolution de l'angle des pertes diélectrique en fonction de la fréquence pour tous les échantillons	82
Figure III.19 : Variation de la résistivité en fonction de la température : a) 1100 °C, b) 1150 °C, c) 1180 °C	83
Figure III.20 : Variation de la conductibilité en fonction de la température a) 1100 °C, b) 1150 °C, c) 1180 °C	84
Figure III.21 : Variation de la résistivité en fonction de la température de frittage	85
Figure III.22 : Variation de la résistivité en fonction de la composition en Zr (%)	85
Figure III.23 : Variation du facteur de couplage en fonction de la température de frittage	87
Figure III.24 : Evolution du facteur de couplage en fonction de la composition en Zr (%)	88
Figure III.25 : Evolution du facteur de couplage en fonction de la température	89
Figure III.26 : Variation du coefficient de charge en fonction de la composition en Zr	89
Figure III.27 : Variation du coefficient de charge en fonction de	

la température de frittage	90
Figure III.28 : Variation du coefficient de charge en fonction de la température	91
Figure III.29 : Evolution du coefficient de tension en fonction de :	
a) la température de frittage	
b) la composition en Zr (%)	92
Figure III.30 : Evolution du coefficient de tension en fonction de la température	92
Figure III.31 : Evolution du facteur de qualité mécanique en fonction de :	
a) la température de frittage	
b) la composition en Zr (%)	93
Figure III. 32 : Evolution du facteur de qualité mécanique en fonction de la température	94
Figure III. 33 : Variation du module de Young en fonction de la température de frittage	94
Figure III. 34 : Variation du module de Young en fonction de la composition en Zr	95
Figure III.35 : Variation du module de Young en fonction de la température	96

## *Liste des tableaux*

Tableau I.1 : Applications des matériaux ferroélectriques en fonction de l'effet utilisé	14
Tableau II.1 : Nature et pureté des produits utilisés dans nos synthèses	34
Tableau III.1 : Différentes compositions préparées pour notre étude	59
Tableau III.2 : Région de coexistence des phases Tétragonale-Rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant	66
Tableau III.3 : Nature des phases cristallographiques à 1180 °C	70
Tableau III.4 : Valeurs de la rigidité électrique des différents échantillons frittés aux différentes températures	86

## **Introduction Générale**

Les phénomènes piézoélectriques et ferroélectriques ont été découverts depuis très longtemps. En effet, les indiens de Ceylan avaient déjà observé le phénomène piézoélectrique sans le savoir avant que le minéralogiste français l'Abbé René Just Haüy parvint à observer le phénomène électrique résultant de l'action d'une pression mécanique sur certains matériaux cristallins (1817). Les études théoriques et expérimentales de ce phénomène seront faites plus tard par les frères Pierre et Jacques Curie, à qui l'on attribue la preuve et la découverte de "l'effet piézoélectrique direct" et ses rapports avec les symétries cristallines. "L'effet piézoélectrique inverse" sera suggéré théoriquement par le physicien Lippmann en 1881 et confirmé expérimentalement par les frères Curie dans la même année [1].

C'est surtout au cours de la première guerre mondiale (1916 – 1917) qu'apparaîtront les applications industrielles: les générateur d'onde ultrasonores pour la mesure et la détection sous-marine par Langevin, le contrôle des fréquences dans les oscillations radioélectriques en utilisant le quartz par Cady [1]. A partir de 1943 les progrès technologiques permettent l'élaboration des premiers matériaux piézoélectriques sous forme de céramiques de Titanate de Baryum. Quelques années plus tard, des céramiques formées de solutions solides de Zircono-Titanate de Plomb (PZT) de formule de base  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  furent mises au point. Aujourd'hui, les céramiques de types PZT sont utilisées dans de nombreuses applications telles que les générateurs d'impulsions, les capteurs et les actionneurs [2].

De nombreux travaux effectués ces dernières années sur les céramiques piézoélectriques  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  attestent de l'importance de ces matériaux au voisinage de la frontière morphotropique de phase où coexistent les deux phases et exhibent les valeurs les plus élevés de la constante diélectrique et du facteur de couplage. Cette frontière sépare les deux phases ferroélectriques, l'une tétragonale et l'autre rhomboédrique. Les fluctuations de la composition de la frontière morphotropique de phase (FMP) peuvent résulter de la température de frittage [3] et du temps de maintien de frittage. Des substitutions dans le réseau cristallin appelées dopage sont souvent conduites dans la perspective d'améliorer les propriétés spécifiques des PZT ou parfois de les adapter à des applications bien spécifiques. L'élaboration des diverses céramiques dopées a été réalisée par la méthode " de mélange des poudres d'Oxydes " par voie solide.

Dans ce mémoire, l'accent sera situé dans le cadre de la synthèse d'un nouveau matériau en céramique de formule générale :  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y})\text{O}_3-x\text{Sm}(\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})\text{O}_3$ , abrégée dans la suite PZT-SFN. Le but de ce travail sera de déterminer la zone de coexistence des deux phases ferroélectriques où les propriétés sont meilleures et de sélectionner la température de frittage optimale.

Diverses méthodes sont employées pour localiser les compositions correspondantes à la frontière morphotropique de phase des céramiques de type PZT et ses dérivées (addition des dopants) [4]. Parmi ces méthodes utilisées pour l'investigation :

- 1) L'analyse par diffraction des rayons X (analyse des spectres des R-X).
- 2) L'analyse par études des propriétés physiques (mesure des propriétés piézoélectriques et diélectriques).

### **Ce mémoire se compose de trois chapitres :**

Le chapitre I est consacré à une présentation générale sur la piézoélectricité, et ferroélectricité et la pyroélectricité ainsi qu'à une revue bibliographique sur les céramiques ferroélectriques de structure pérovskite et sur les solutions solides PZT en particulier.

Le chapitre II présentera la technique expérimentale pour l'élaboration des échantillons en céramiques par voie solide, la caractérisation morphologique par microscope électronique à balayage (MEB), la caractérisation structurale par diffraction des rayons X et un exposé des différents montages électriques pour les mesures diélectriques et piézoélectriques.

Le chapitre III concernera l'étude morphologique et structurale du système ternaire PZT-SFN. Ce chapitre présente également l'étude des propriétés diélectriques, piézoélectriques et mécaniques des PZT-SFN avec l'influence de la composition, la température, la température de frittage et la fréquence sur le comportement des différents facteurs électriques.

Dans la conclusion, nous résumons l'essentiel de notre travail et présentons les résultats optimaux de nos échantillons.

## ***Références bibliographiques***

- [1] **D. KOBOR**, *Synthèse, dopage et caractérisation de monocristaux ferroélectriques type PZN-PT par la méthode du flux, thèse doctorat, université de Lyon (2005).*
- [2] **E. BOUCHER**, *Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique, Thèse de doctorat, université de Lyon (2002).*
- [3] **A. P. SINGH, S. K. MISHRA, R. LAL, D. PANDEY**, *Ferroelectrics*, 63, p103-113, (1995).
- [4] **V. KOVAL, C. ALEMANY, J. BRIANCIN, H. BRUNCKOVA, K. SAKSL, J.** *Eurp. Ceram, Soc, p1157-1166, (2003).*

# *Chapitre I*

## *Définitions et notions fondamentales*

### **1- Introduction**

Une définition très générale d'une céramique pourrait être la suivante : une céramique est un matériau inorganique polycristallin, présentant une structure complexe de grains et de joints de grains [1].

Le terme générique de céramique recouvre des domaines aussi divers et variés que celui des céramiques traditionnelles (tuiles, briques, carreaux, ...), ou que celui des céramiques dites techniques à applications thermomécaniques ou électroniques (c'est bien entendu ce dernier domaine qui nous intéresse plus particulièrement) [2].

Les matériaux céramiques présentent une caractéristique essentielle par rapport à d'autres matériaux : les atomes ou constituants de leur réseau cristallin sont en général très solidement liés entre eux par des liaisons fortes (ioniques et covalentes) [3].

Les céramiques jouent actuellement un rôle de plus en plus important mettant à profil leurs propriétés électriques, électromécaniques, isolantes et optiques [4,5].

Depuis près de 40 ans, les céramiques Zircono-Titanate de Plomb de formulation générale  $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$  (PZT) sont étudiées et massivement utilisées comme matériaux actifs dans de nombreuses applications industrielles (condensateurs électriques, écouteurs, microphones, les générateurs d'impulsions, les capteurs et les actionneurs.....), en raison de leurs excellentes propriétés piézoélectriques, diélectriques, électromécaniques remarquables et de leur coût très faible.

Les Zircono-Titanate de Plomb (PZT) sont élaborés à partir d'une composition intermédiaire et d'un mélange binaire de  $PbTiO_3$  et de  $PbZrO_3$  dans la zone de coexistence appelée "Frontière Morphotropique de phase (FMP)". Ceci est justifié par l'intense activité piézoélectrique de la PZT [6, 7,8].

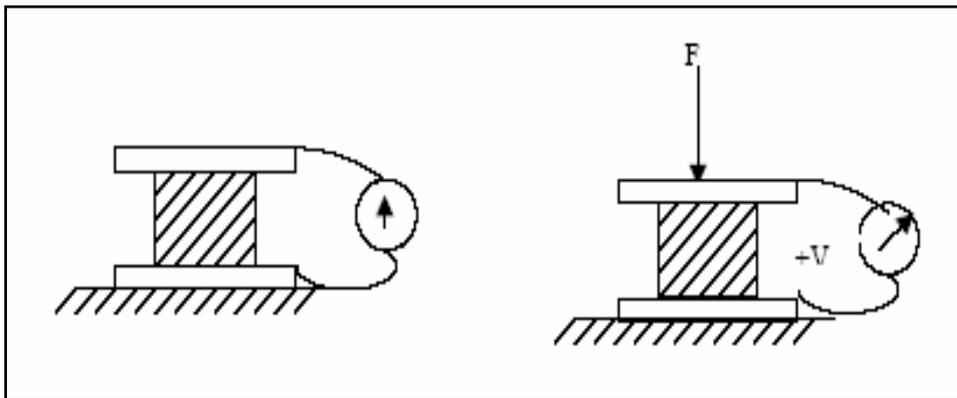
Les propriétés électromécaniques et piézoélectriques des céramiques PZT ont été améliorées par l'adjonction d'additifs [9,10].

## 2- Phénomène de la piézoélectricité

On appelle piézoélectricité, la propriété que possèdent certains matériaux (cristaux, céramiques, polymères ou composites) à pouvoir transformer une énergie électrique en une énergie mécanique. La charge électrique est proportionnelle à la contrainte mécanique imposée : c'est l'effet piézoélectrique direct (fig. I.1), l'effet réciproque, encore appelé effet inverse (fig. I.2), fait que l'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique du matériaux. Ce sont les frères Curie qui ont observé et expliqué l'effet direct en 1880 [11]. mais c'est Lippmann qui suggéra théoriquement l'effet inverse qui fut confirmé expérimentalement par les frères Curie.

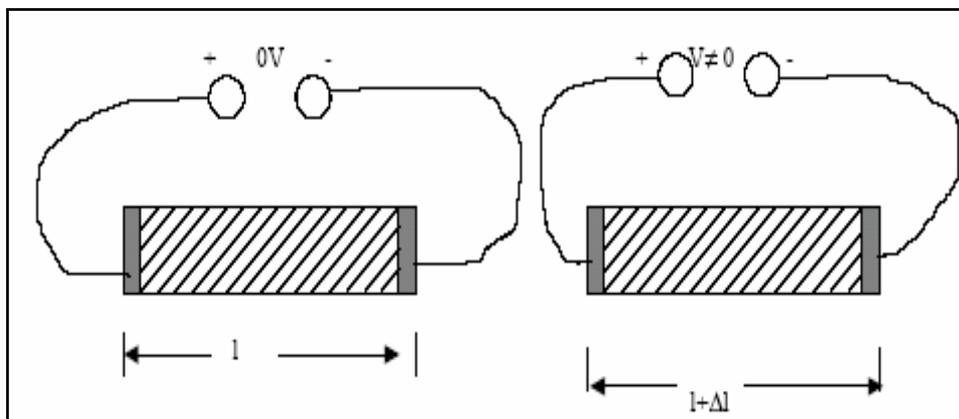
La piézoélectricité peut se définir comme un phénomène de couplage entre énergie élastique et énergie électrique (relation entre deux variable : électrique et mécanique et vice-versa) [12].

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



**Figure I.1** : Effet direct

On applique une force, on recueille une tension.

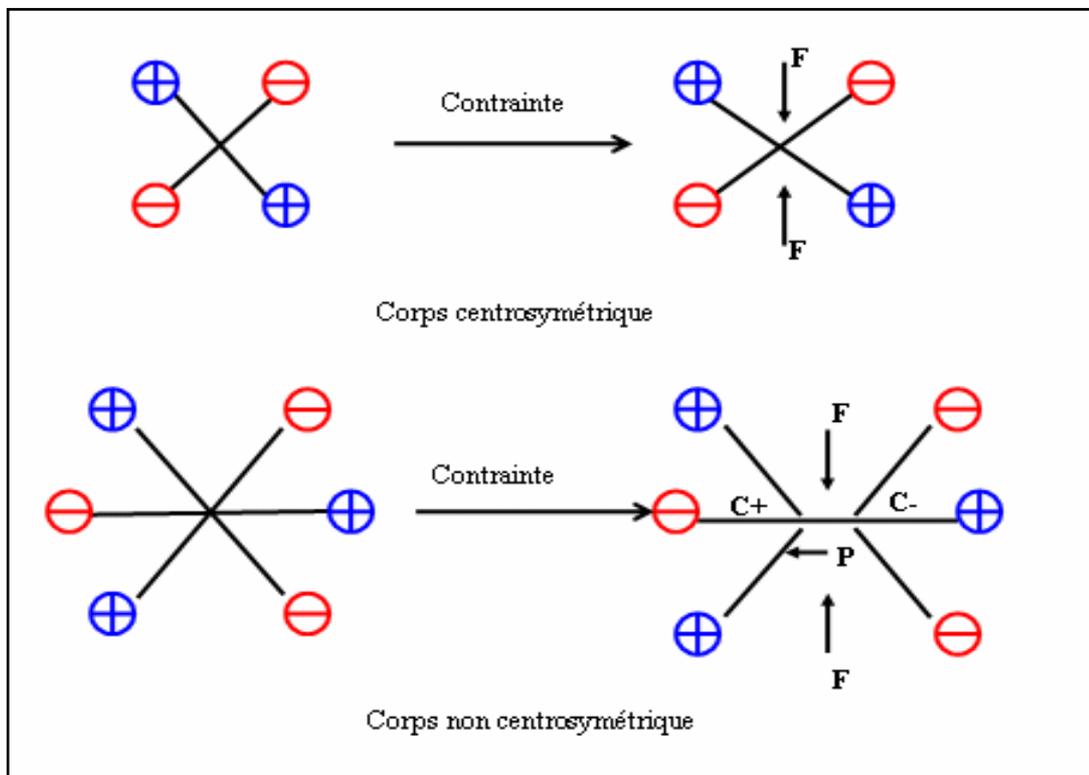


**Figure I.2** : Effet inverse

On applique une tension, on recueille une déformation.

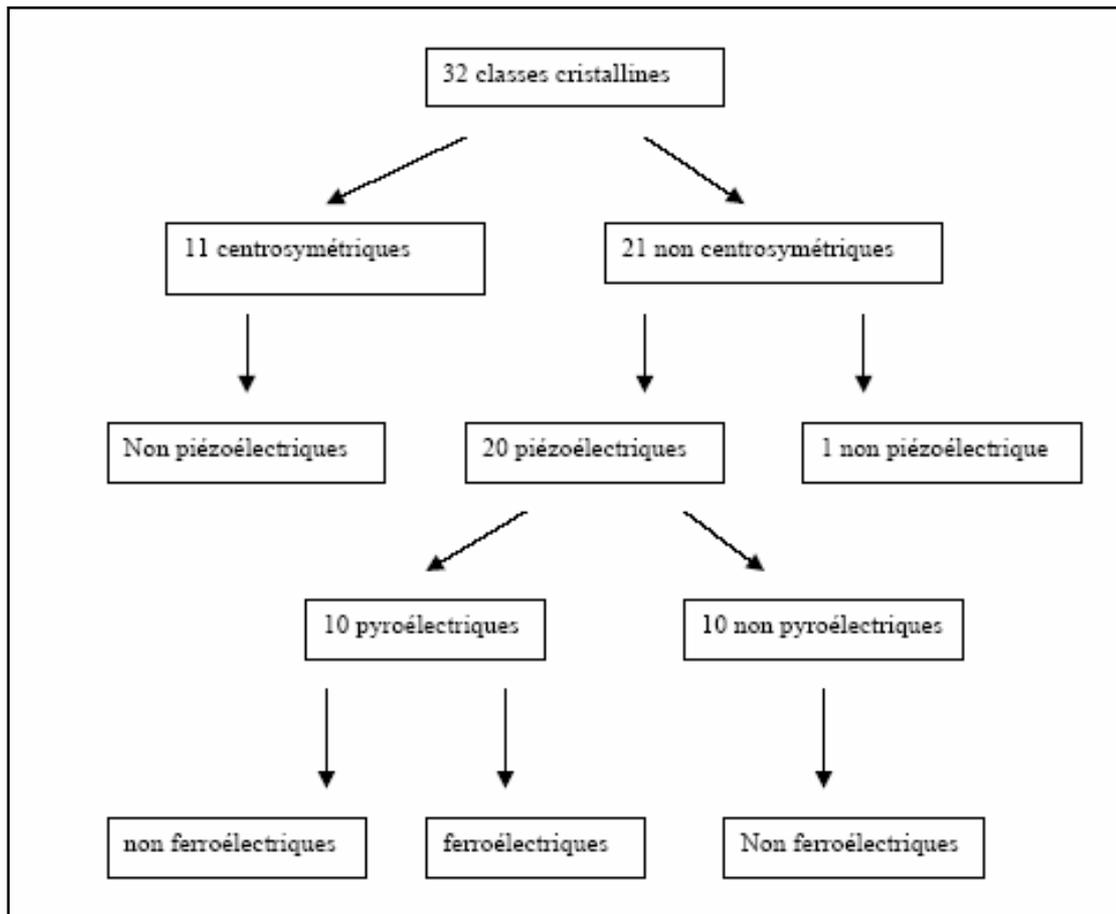
## 2-1- Symétrie et piézoélectricité

A l'échelle cristalline, la piézoélectricité se manifeste par une polarisation de la maille. A l'échelle de la maille, elle résulte de la création de dipôles internes par séparation du centre de gravité des charges positives et de celui des charges négatives suite aux déformations sous l'action de contraintes. Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale dans l'existence ou non de la piézoélectricité. Tout corps présentant un centre de symétrie ne peut être piézoélectrique alors que les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent l'être (fig. I.3).



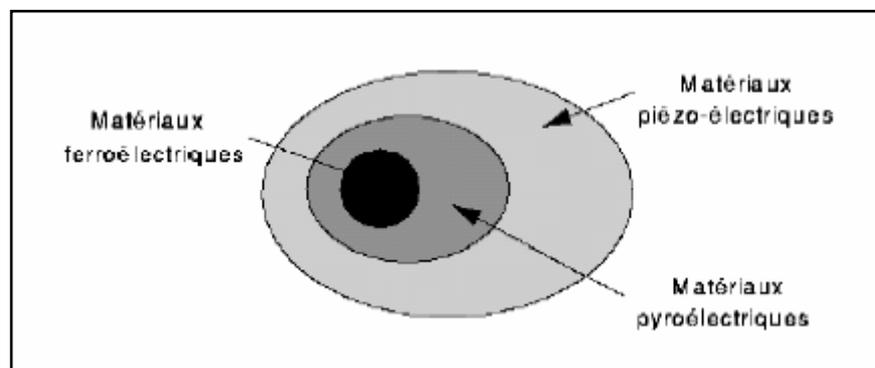
**Figure I.3** : Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité.

Pour être piézoélectrique, la structure cristalline doit être nécessairement non centrosymétrique (absence de centre de symétrie). Ainsi, il existe 32 classes de symétries cristallines dont 21 ne possèdent pas de centre de symétrie. Parmi ces 21, 20 présentent l'effet piézoélectrique (fig. I.4) [13].



**Figure I.4** : Classification des 32 classes de symétrie.

La figure I.5 résume la hiérarchie des matériaux cristallins ayant des propriétés piézoélectriques. Parmi ces matériaux on trouve deux sous-classe formée par les matériaux pyroélectriques et ferroélectriques.



**Figure I.5** : Hiérarchie des matériaux cristallins ayant des propriétés piézoélectriques.

## **2-2- La pyroélectricité**

Dix des vingt classes cristallines piézoélectriques présentent une polarisation naturelle selon au moins une direction, appelée aussi polarisation spontanée (ou moment dipolaire permanent) [14]. L'amplitude du moment dipolaire étant fonction de la température, on peut observer la variation de la polarisation spontanée de ces cristaux en mesurant les charges écoulées dans un circuit fermé extérieur lorsqu'on fait varier la température. Ce sont des cristaux pyroélectriques [15].

## **2-3- la ferroélectricité**

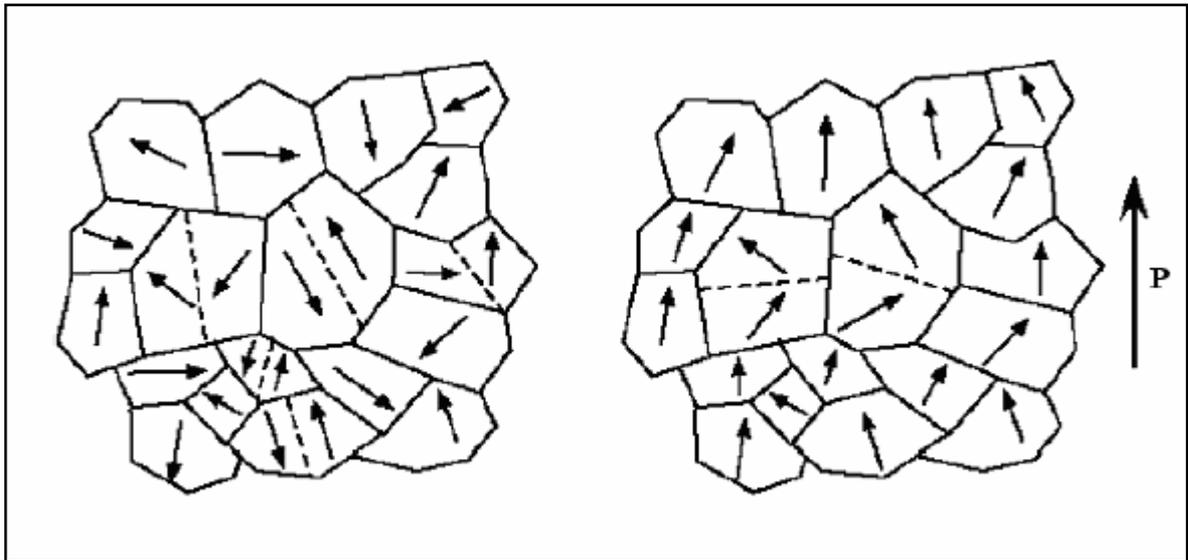
Les matériaux ferroélectriques forment un sous-groupe des matériaux pyroélectriques qui ont la particularité de pouvoir se polariser selon deux axes ou plus, pour lesquels l'axe polaire, est le support d'un dipôle permanent et mobile dans le réseau cristallin et ce, sous l'influence d'un champ électrique extérieur [14,15].

## **2-4- l'effet ferroélectrique**

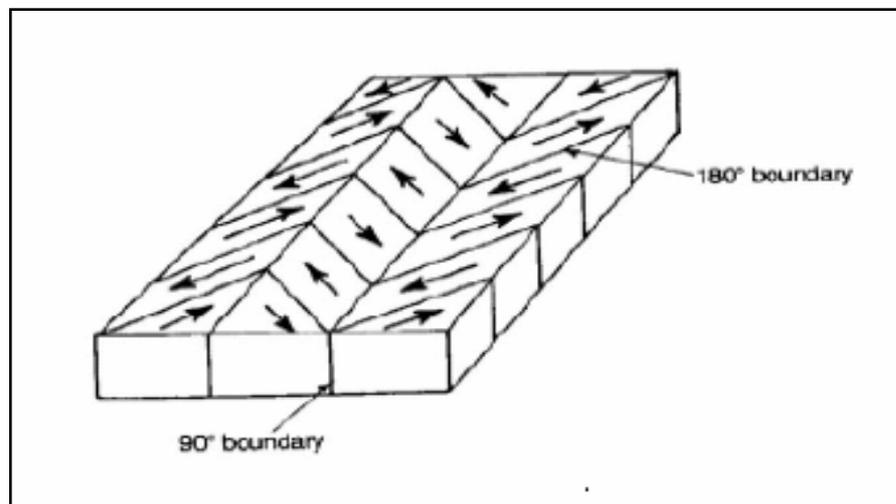
Les céramiques polycristallines ferroélectriques sont formées de grains et de joints de grains. Pour des raisons énergétiques chaque grain est divisé en domaines au sein desquels les dipôles sont orientés dans la même direction. Ces domaines sont séparés entre eux par des parois appelées murs de domaines (fig. I.6) [16]. En l'absence d'un champ extérieur, la direction de polarisation spontanée de chaque domaine est orientée au hasard, ce qui rend le matériau globalement non polaire. Néanmoins, lorsqu'un champ électrique est appliqué, un processus de réorientation des directions de polarisation se déclenche. Ainsi on observe une augmentation du nombre de domaines dont l'orientation est voisine de celle du champ appliqué et / ou la disparition des domaines qui ont une direction de polarisation contraire à celle du champ extérieur.

Dans les matériaux de structure perovskite, les domaines à  $180^\circ$  basculent complètement car le réseau ne subit pas de déformation structurale [17]. En revanche, les domaines à  $71^\circ$ ,  $109^\circ$  (structure rhomboédrique) et  $90^\circ$  (structure tétragonale) (fig. I.7) induisent des déformations importantes du réseau cristallin [18, 19] qui se traduisent par une réorientation partielle de ces domaines. D'après Hardtl, Gerthsen et Schmidt [20], Le mouvement des murs

de domaines à  $90^\circ$  constitue le mécanisme primordial de pertes diélectriques et mécaniques dans les céramiques [21].

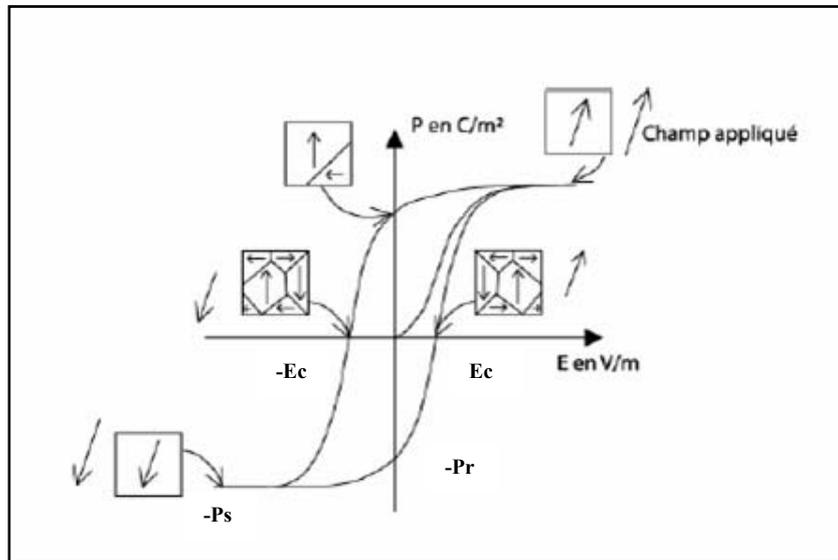


*Figure I.6* : Orientation des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique.



*Figure I.7* : Illustration schématique des murs de domaines de  $180^\circ$  et de  $90^\circ$  [22].

## 2-5- Cycle d'hystérésis



*Figure I.8* : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique.

Le schéma général d'une boucle d'hystérésis est représenté par la figure I.8. Ce cycle représente la variation de la polarisation  $\mathbf{P}$  en fonction du champ  $\mathbf{E}$ . Lorsqu'on applique un faible champ, la courbe démarre de l'origine mais avec seulement une variation très faible en fonction du champ appliqué, plus le champ augmente, plus le nombre de domaines orientés dans la même direction que le champ augmente, et plus la polarisation croît jusqu'à la saturation ( $\mathbf{P}_s$ ). La polarisation  $\mathbf{P}_s$ , définie par l'intersection de la tangente à la courbe à saturation avec l'axe  $OP$ , est la polarisation du matériau lorsque tous les dipôles sont alignés. Lorsque le champ décroît, la polarisation diminue et même lorsque le champ s'annule, le cristal conserve une polarisation appelée polarisation rémanente ( $\mathbf{P}_r$ ). La polarisation va s'annuler lorsque le champ  $\mathbf{E}$ , appliquée dans la direction opposée, atteint une certaine valeur nommée champ correctif ( $\mathbf{E}_c$ ).

Comme précédemment, une augmentation du champ dans le sens opposé va entraîner un nouvel alignement des domaines et le cycle d'hystérésis est bouclé, en renversant le champ  $\mathbf{E}$  une fois de plus [23].

## 2-6-Coefficients piézoélectriques

Le phénomène piézoélectrique se manifeste par la conversion de l'énergie électrique en énergie mécanique et réciproquement.

Trois types de coefficients interviennent :

- Des coefficients purement électriques.
- Des coefficients purement mécaniques.
- Des coefficients mixtes qui traduisent le couplage entre les grandeurs électriques et les grandeurs mécaniques.

### 2-6-1- La constante piézoélectrique de charge $d_{mn}$

Elle indique la charge produite par une force d'unité où la déformation produite par un potentiel donné.

❖ *Effet direct (à champ constant)*

$$d_{mn} = \frac{\text{densité de charge sur l'électrode normale à l'axe } m}{\text{contrainte suivant l'axe } n} \quad (\text{C/N}) \quad \text{I. 1}$$

❖ *Effet inverse (à effort constant)*

$$d_{mn} = \frac{\text{déformation relative suivant l'axe } n}{\text{champ électrique suivant l'axe } m} \quad (\text{m/V}) \quad \text{I. 2}$$

### 2-6-2- La constante piézoélectrique de tension $g_{mn}$

Elle indique le gradient de potentiel causé par un effort donné, ou réciproquement la contrainte produite par une densité de charge donnée.

❖ *Effet direct (à induction constante)*

$$g_{mn} = \frac{\text{champ électrique suivant l'axe } m}{\text{contrainte suivant l'axe } n} \quad (\text{V.m/N}) \quad \text{I. 3}$$

❖ *Effet inverse (à effort constant)*

$$g_{mn} = \frac{\text{déformation relative suivant l'axe } n}{\text{densité de charge sur l'électrode normale à l'axe } m} \quad (\text{m}^2 / \text{C}) \quad \text{I. 4}$$

Les deux indices des coefficients piézoélectriques (m, n) désignent respectivement la direction de l'axe de polarisation et celui de la déformation de l'échantillon [24].

### 2-6-3 Coefficient de couplage électromécanique K

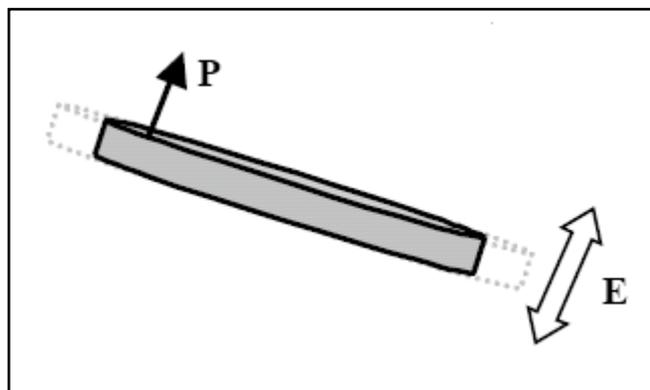
Les céramiques piézoélectriques sont également caractérisées par un coefficient de couplage électromécanique **K**. Il caractérise la qualité de la conversion électromécanique dans le matériau piézoélectrique [25] et donc l'aptitude de l'oscillateur à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique.

$$k^2 = \frac{\text{énergie transformée}}{\text{énergie fournie}} \quad \text{I. 5}$$

Ce coefficient varie en fonction de la géométrie des matériaux et de leur mode de vibration.

Les coefficients **K** sont calculés à partir des courbes d'admittances en fonction de la fréquence.

Dans notre cas le mode de vibration est radial (fig. I.9) et la céramique est sous forme d'un disque, alors les coefficients utiles sont :  $K_p$ ,  $d_{31}$ ,  $g_{31}$ .



*Figure I.9* : Mode radial de vibration d'un échantillon sous forme de disque.

### 2-6-4- Coefficient de surtension mécanique $Q_m$

Le coefficient de surtension mécanique ( $Q_m$ ), appelé aussi facteur de qualité mécanique traduit les pertes mécaniques dans la céramique. Ce facteur est défini comme le rapport de l'énergie emmagasinée pendant une période sur l'énergie dissipée pendant une période.

$$Q_m = 2\pi \frac{\text{énergie maximale emmagasinée pendant une période}}{\text{énergie dissipée pendant une période}} \quad \text{I. 6}$$

## 3- Applications des matériaux piézoélectriques

Le domaine d'application des matériaux piézoélectriques est très vaste car il est possible d'exploiter, soit l'effet direct, soit l'effet inverse, ou les deux alternativement. Quelques applications des matériaux piézoélectriques sont données dans le tableau I.1 en fonction de l'effet utilisé.

*Tableau I.1* : Applications des matériaux ferroélectriques en fonction de l'effet utilisé.

Applications basées sur l'effet direct	Applications basées sur l'effet inverse	Applications basées sur les deux effets
-Microphone	-Haut-parleur	-Transducteur d'ultrasons pour diagnostic médical (échographie)
-Hydrophone	-Buzzer	-CND par ultrasons
-Capteur de choc	-Transducteur sonar	-Détecteur de proximité ou de présence
-Accéléromètres	-Nébuliseur	-Mesure de distances ou de débits
-Bouton poussoir	-Nettoyage par ultrasons	-Gyroscope
-Allumage	-Moteurs ultrasonores	- Filtres fréquentiels (ondes volumiques SAW)
-Capteur de pression ou de contraintes	-Relais	-Lignes à retard
	-Micropositionnement	-transformateur piézoélectrique
	-Ajustement laser	
	-Imprimante à jet d'encre	
	-Dispositifs acousto-optiques	
	-Pompe piézoélectrique	
	-Bistouri piézoélectrique	

Depuis de nombreuses années, les applications industrielles de la piézoélectricité sont réalisées à travers des matériaux ferroélectriques. Parmi ces différents types de matériaux, on peut distinguer :

- ❖ **Les céramiques** : ce sont le plus souvent des solutions binaires ou ternaires possédant une structure pérovskite. Les premiers matériaux piézoélectriques de synthèse à base de Titane de Barium sont apparus après 1945. les Zircono-Titanate de Plomb (PZT) ont été élaborés dès 1954 et se sont répandus très rapidement car leurs propriétés supplantent de loin celles de toutes les autres familles de composés.
- ❖ **Les cristaux** : nous citerons seulement le Quartz et certains cristaux à base de Bismuth et de Lithium (comme le Niobate de Lithium et le Tantalate de Lithium) découverts respectivement par MATTHIAS et AURIVILLUS en 1949. Ces matériaux sont très stables mais ont de faibles coefficients piézoélectriques. Il est actuellement possible de fabriquer de nombreux monocristaux de même composition que les céramiques citées précédemment mais les techniques mises en jeu sont délicates et coûteuses.
- ❖ **Les polymères** : découverts par KAWAI en 1969, les films polymères semi cristallins de type polyfluorure de vinilydène PVF<sub>2</sub> présentent des propriétés piézoélectriques lorsqu'ils sont étirés sous un champ électrique. Les premières applications comme filtres à ondes de surface sont apparues au début des années 80.
- ❖ **Les composites** : ce sont des céramiques massives découpées et noyées dans des résines.

## 4- Vieillissement

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

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

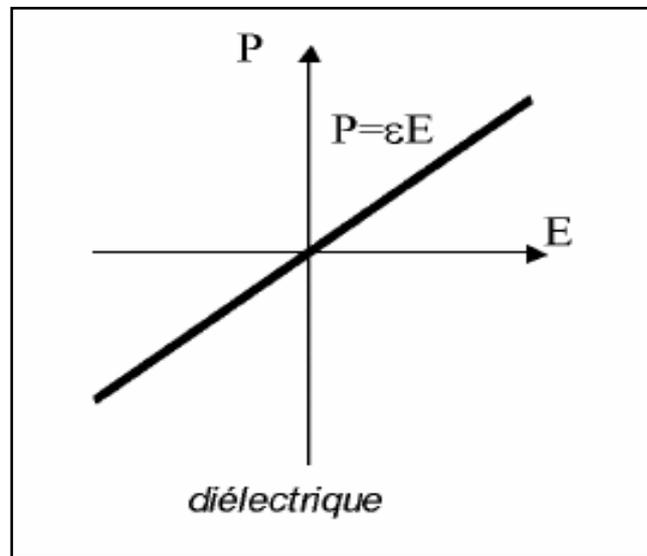
$$\mathbf{X}(t) = \mathbf{X}(t_0) + A \ln(t/t_0) \quad \text{I. 7}$$

Où  $t_0$  : est le point de départ de la mesure,  $A$  : correspond à la vitesse de vieillissement et  $X$  : représente la grandeur piézoélectrique considérée.

## 5- La diélectricité

Un matériaux est dit diélectrique lorsque celui-ci se polarise quand il est placé dans un champ électrique, c'est-à-dire, qu'il se comporte comme une collection de dipôles élémentaires qui s'orientent suivant le sens du champ électrique [26].

A la différence d'un ferroélectrique, le diélectrique parfait voit sa polarisation s'annuler lorsqu'il n'y a plus de champ électrique (fig. I.10).



*Figure I.10* : La polarisation d'un matériau diélectrique.

### 5-1- propriétés diélectriques

Les qualités électriques des céramiques sont liées aux propriétés suivantes ou à leurs combinaisons [27, 28, 29] :

- ❖ rigidité diélectrique.
- ❖ résistivité.
- ❖ permittivité diélectrique et facteur de pertes.

### ☒ **Rigidité diélectrique**

Tout matériau diélectrique soumis à un champ électrique perd, d'une manière définitive ses propriétés d'isolation, si le champ dépasse une valeur critique, à laquelle correspond une tension de claquage. Le paramètre correspondant est donc le gradient de tension de claquage, appelé rigidité diélectrique et exprimé comme une tension par unité de longueur [30].

La rigidité électrique permet de déterminer l'épaisseur minimale d'isolant à utiliser sous une tension donnée pour éviter le claquage (passage brusque du courant à travers l'isolant), quand la température augmente la tension de claquage diminue.

La rigidité diélectrique dépend de nombreux facteurs tels que la porosité, la taille et l'homogénéité des grains.

### ☒ **La résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité ( $\gamma$ ) électrique**

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

La conductibilité ou la conductivité électrique n'est que l'inverse de la résistivité [31].

### ☒ **La permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ )**

La constante diélectrique  $\epsilon_r$  représente la potentialité du matériau à opposer des charges fixes à celles d'un champ électrique (fig. I.11). En opposant ces charges, le matériau offre une plus grande permittivité au champ appliqué [32].

La capacité de ce condensateur est exprimée par la relation :

$$C = \epsilon(S/d) \quad \text{I. 8}$$

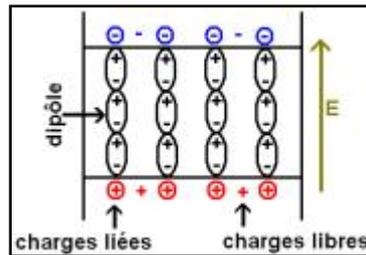
Dans cette expression,  $S$  : représente la surface des armatures et  $d$  : la distance entre celles-ci. Cette capacité est comparée à celle d'un condensateur où le diélectrique est le vide, de constante diélectrique  $\epsilon_0$  ( $8,8534 \cdot 10^{-12}$  F/m) et donc de capacité :

$$C_0 = \epsilon_0(S/d) \quad \text{I. 9}$$

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

$$\frac{C}{C_0} = \epsilon_r \quad \text{I. 10}$$

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



**Figure I.11** : Représentation de la polarisation d'un matériau diélectrique.

### ☒ L'angle de perte ( $\text{tg}\delta$ )

On appelle pertes diélectriques la partie de l'énergie électrique qui se transforme en chaleur dans les milieux diélectriques. Une partie de ces pertes, due au courant momentané est dite ohmique, l'autre partie associée au déplacement des charges est dite pertes diélectriques.

## 6- l'élasticité

Le module de Young (module d'élasticité) traduit la rigidité d'un matériau, c'est-à-dire la propriété qu'à un matériau à se déformer de façon élastique réversible sous l'action d'une contrainte, sa formule est donnée par la relation :

$$E = (\text{Contrainte} / \text{Déformation}) \quad (\text{N/m}) \quad \text{I. 11}$$

La grandeur de module de Young dépend de l'intensité des liaisons atomiques.

## 7- Température de Curie

Les ferroélectriques possèdent une température de transition pour laquelle la permittivité diélectrique passe par un maximum appelée point de Curie ( $T_C$ ). Et la température pour laquelle le matériau passe d'une phase ferroélectrique à une autre est dite température de transition [33, 34].

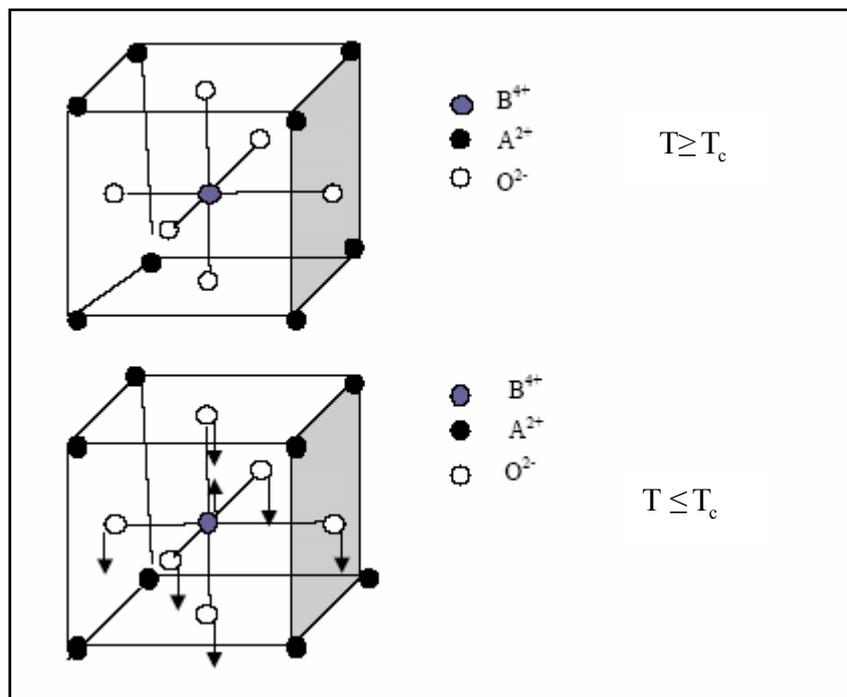
La température et la constante diélectrique dans plusieurs matériaux ferroélectriques au dessus de point de Curie sont gouvernées par la loi de Curie - Weiss :

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{(T - T_0)} \quad \text{I. 12}$$

Où  $\epsilon$  : est la permittivité diélectrique du matériau et  $\epsilon_0$  : la permittivité diélectrique du vide,  $C$  : est la constante de Curie et  $T_0$  : est la température de Curie – Weiss. La température de Curie – Weiss est souvent différente du point de Curie  $T_C$  (température pour laquelle  $\epsilon$  est maximale). Pour les transitions de premier ordre,  $T_0 < T_C$  alors que pour des transitions de second ordre,  $T_0 = T_C$  [35].

## 8- Transition de phase

Dans la plupart des cas, les matériaux ferroélectriques ont une température de transition appelée le point (ou température) de curie  $T_C$ , au-delà de laquelle le matériau n'est plus ferroélectrique. En diminuant la température, les matériaux ferroélectriques subissent une transition de phase qui se traduit par le passage d'une phase non-ferroélectrique à une phase ferroélectrique, cette transition de phase qui s'est produite peut être de type ordre- désordre et/ou de type displacif (fig. I.12).



*Figure*

*I.12:*

Transition de phase de type displacif dans  $\text{BaTiO}_3$  de structure pérovskite  $A = \text{Ba}$ ,  $B = \text{Ti}$ .

Dans le premier cas, les dipôles permanents sont d'amplitude fixe. A  $T \geq T_c$ , ils s'orientent selon les axes préférentiels de la structure à basse température.

Dans le second cas, les dipôles sont d'orientation fixe. A  $T \leq T_c$ , les ions s'écartent de leur position d'équilibre occupée dans la phase à haute température pour créer une polarisation spontanée, c'est le cas des matériaux de structure pérovskite.

Les transitions de phase ferroélectrique – paraélectrique peuvent être mises en évidence par nombreuses techniques [14] :

- ❖ mesures pyroélectriques (maximum du courant pyroélectrique en fonction de la température).
- ❖ mesures diélectriques (maximum de  $\epsilon_r$  en fonction de la température, cycle d'hystérésis polarisation- champ électrique et disparition de  $P_S$  au point de Curie).
- ❖ diffraction des rayons X (discontinuité thermique des paramètres et changement du groupe ponctuel).
- ❖ Analyse thermique différentielle.
- ❖ mesures piézoélectriques.
- ❖ microscopie (disparition des domaines ferroélectriques).
- ❖ mesures optiques (biréfringence).

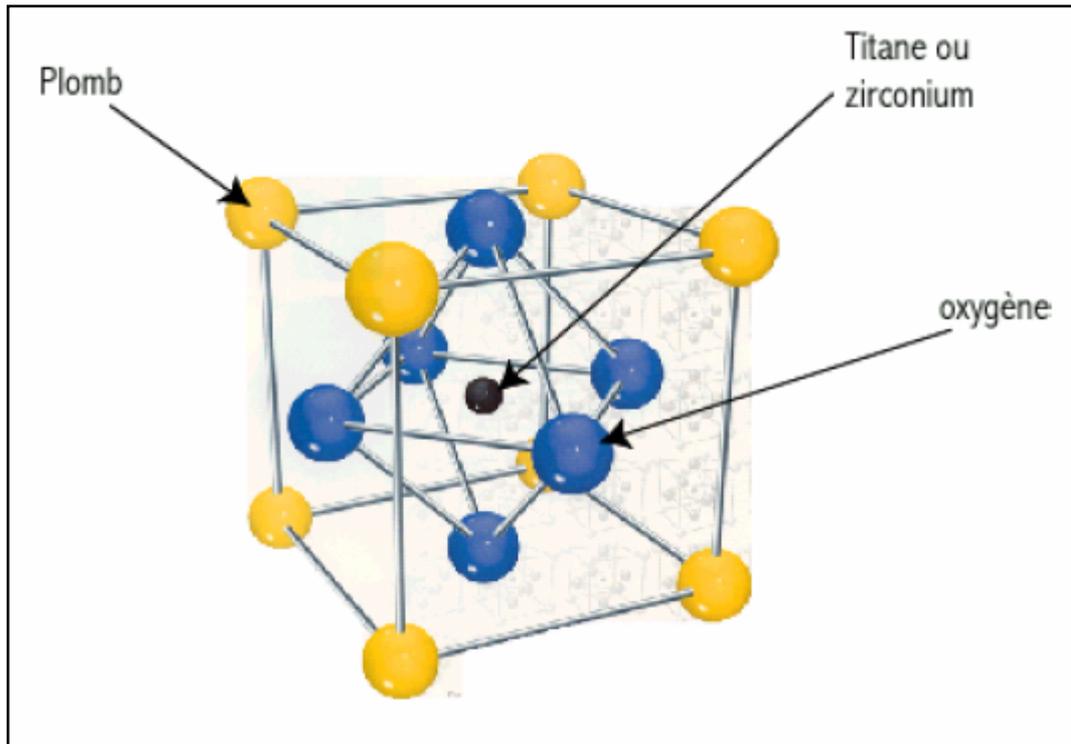
## **9- les matériaux piézoélectriques (les zircono-titanates de plomb)**

Les premiers matériaux piézoélectriques à base de Zircono-Titanate de Plomb (PZT) ont été élaborés dès 1954. Les excellentes propriétés piézoélectriques de ces céramiques ont été mises en évidence par Jaffe, Roth et Mazullo [36]. Aujourd'hui les PZT entrent dans la fabrication de nombreux transducteurs ferroélectriques. En effet, parce que plus performants, ils ont remplacé, dans de nombreux cas, les céramiques de Titanate de Baryum.

### **9-1- Structure de la maille pérovskite**

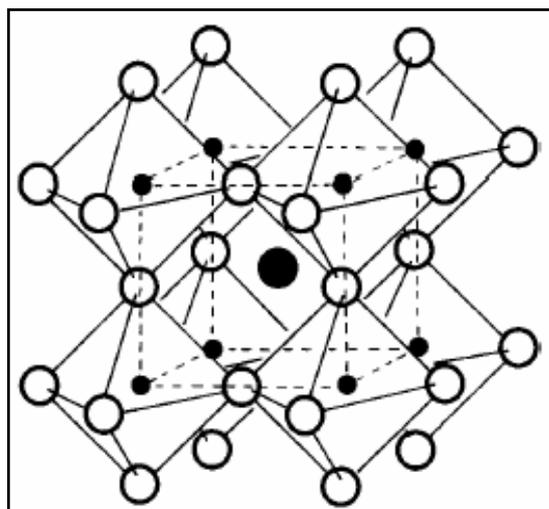
La structure de type pérovskite  $ABO_3$  cristallise dans sa forme la plus simple dans une maille cubique si **A** est pris comme origine de la maille. Dans cette structure, **A** est un cation bivalent de grand rayon et de coordinence douz. Huit cations **A** forment la maille cubique. Les ions oxygène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

coordination six. Dans le cas du PZT (fig. I.13), le cation **A** est  $Pb^{2+}$  de rayon 119pm, le cation **B** est soit un ion  $Zr^{4+}$  (84pm), soit un ion  $Ti^{4+}$  (61pm).



*Figure I.13* : Maille cubique de PZT.

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



*Figure I.14*: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.

## 9-2- Condition de stabilité de la structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement des trois conditions suivantes :

### 9-2-1- Condition d'électroneutralité

Soit le composé de structure pérovskite suivant:



Où  $k$  et  $l$  indiquent les catégories des cations A et B correspondant.

$$\sum_{i=1}^k X_{A_i} n_{A_i} + \sum_{j=1}^l X_{B_j} n_{B_j} = 6 \quad \text{I. 13}$$

Avec:

$X_{A_i}$  : La fraction de moles du cation  $A_i$ .

$X_{B_j}$  : La fraction de moles du cation  $B_j$ .

$n_{A_i}$  : Nombre de valence de cation  $A_i$ .

$n_{B_j}$  : Nombre de valence de cation  $B_j$ .

### 9-2-2- Condition Stoechiométrique

$$\sum_{i=1}^k X_{A_i} = 1; 0 \leq X_{A_i} \leq 1 \quad \text{I. 14}$$

$$\sum_{j=1}^l X_{B_j} = 1; 0 \leq X_{B_j} \leq 1 \quad \text{I. 15}$$

### 9-2-3- Condition Géométrique

Les rayons des cations doivent obéir à la relation

$$t = \frac{(\bar{R}_{A_i} + R_0)}{\sqrt{2} (\bar{R}_{B_j} + R_0)} \quad \text{I. 16}$$

Avec:

$$\overline{R}_{A_i} = \sum_{i=1}^k X_{A_i} R_{A_i} : \text{Moyenne des rayons des atomes } A_i.$$

$$\overline{R}_{B_j} = \sum_{j=1}^l X_{B_j} R_{B_j} : \text{Moyenne des rayons des atomes } B_j.$$

Il est avantageux que les cations **A** et **B** soient en contact avec les anions  $O^{2-}$  pour former une structure stable. Donc, la structure est d'autant plus stable que le facteur **t** se rapproche de l'unité, en plus lorsque **t** > 1 la phase ferroélectrique sera stable par contre si **t** < 1 la phase antiferroélectrique devient la plus stable [37].

Le rayon de l'ion B dans l'intervalle de 0.6-0.7Å, semble être une condition favorable pour produire la ferroélectricité.

### 9-3- solution solide de PZT

Les Zircono-Titanates de Plomb (PZT) sont élaborés à partir d'un mélange binaire de  $PbTiO_3$  et de  $PbZrO_3$ . En effet le mélange de  $PbTiO_3$  ferroélectriques et de  $PbZrO_3$  antiferroélectrique, miscibles en toutes proportions, forme des solutions solides de PZT ( $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ), dont les caractéristiques piézoélectriques et diélectriques sont nettement supérieures à celle des composés initiaux [35]. Les propriétés de ces PZT sont optimales au voisinage de la composition  $Zr/Ti = 52/48$  qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques.

La réponse électromécanique de ses céramiques est en maximum quand **x** correspond à la frontière morphotropique de phase. Cette frontière peut se déplacer lorsque dans la céramique PZT, il existe des dopants.

### 9-4- diagramme de phase de l'oxyde ternaire $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$

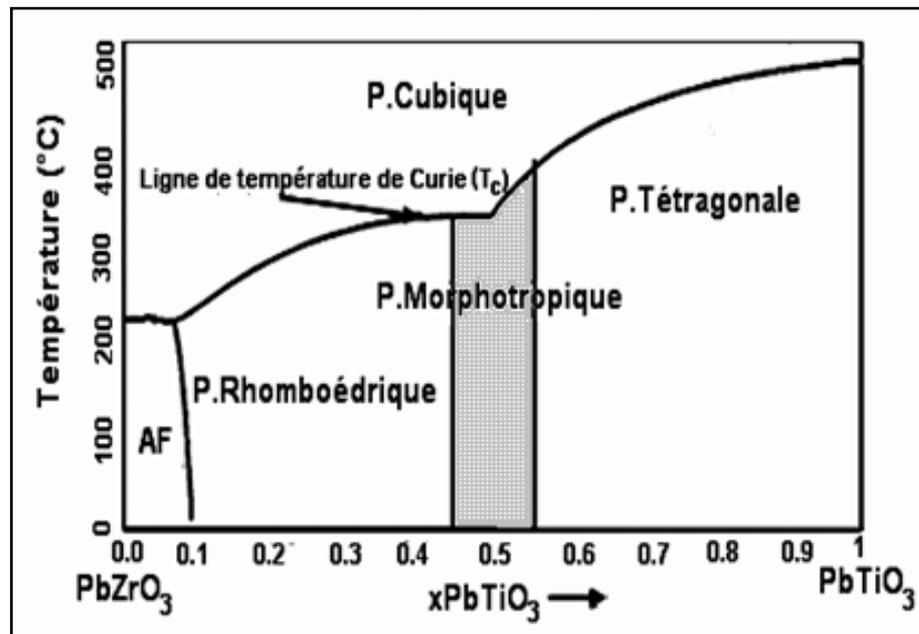
Au-dessus de la température de Curie, c'est dans la phase cubique que le PZT cristallise, en dessous de cette température  $T_C$ , différentes structures deviennent possibles en fonction du rapport de Zr et de Ti. Nous pouvons classer ces structures en fonction du taux de Zirconium noté "x" dans la formule générique :  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ .

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

Pour  $x < 0,45$ , nous sommes dans le domaine riche en titane et cette fois la phase de cristallisation présente une structure quadratique.

Pour une valeur de  $x$  entre 0,45 et 0,55, nous avons un mélange des deux structures et c'est pour cette raison que cette phase se nomme morphotropique. C'est dans cet intervalle que les propriétés piézoélectriques du PZT sont les meilleures.

La figure I.15 donne le diagramme de phase du PZT en fonction du pourcentage de Titanate de Plomb en solution solide dans le Zirconate de Plomb, les deux étant miscibles en toute proportion. Nous pouvons noter qu'une petite zone correspondant à une céramique pauvre en titane est anti-ferroélectrique (noté AF sur la figure I.15), la partie grise est la zone morphotropique.

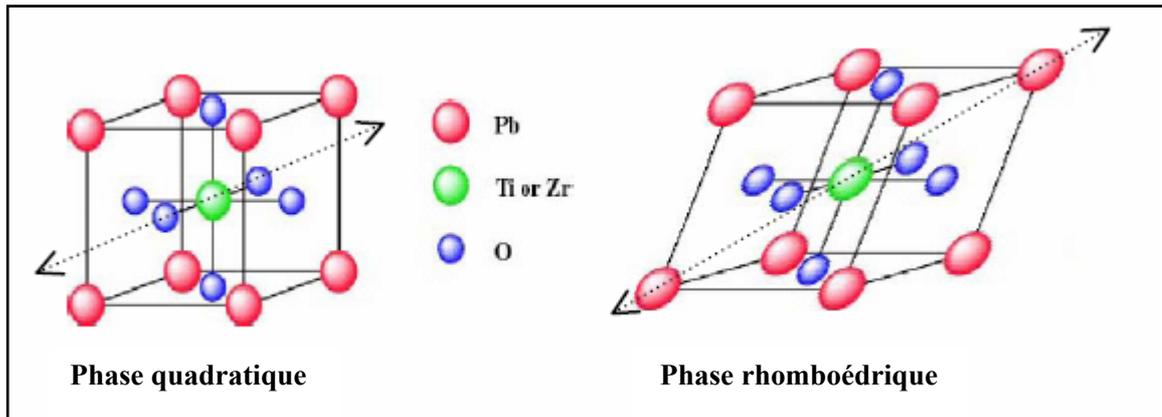


**Figure I.15** : Diagramme de phase du  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  tiré de Jaffe et al [35]

La zone grise est la zone morphotropique.

## 9-5- Directions de polarisation possibles de la maille pérovskite

Nous avons vu qu'il y avait un mélange de phases quadratiques et rhomboédriques dans la zone morphotropique, ceci entraîne des directions de polarisation différentes pour les deux systèmes. En effet, la polarisation d'une maille quadratique se fera selon l'une des six directions équivalentes [100], tandis que pour une maille rhomboédrique elle se fera selon l'une des huit directions équivalentes [111] (voir Figure I.16).



*Figure I.16* : Directions de polarisation possibles pour une maille Quadratique ou Rhomboédrique.

## 9-6- Effet du dopage sur les propriétés piézoélectriques

Dans les PZT purs sans dopant, l'effet piézoélectrique maximum est obtenue pour le rapport  $Zr/Ti = 52/48$ . En pratique, on n'utilise jamais le Zircono-Titanate de Plomb pur. Les compositions  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  sont souvent modifiées par adjonction d'un ou de plusieurs cations qui vont se substituer au  $Pb^{2+}$  en site A de la pérovskite ou au couple  $(Zr^{4+}/Ti^{4+})$  en site B. Ces substitutions modifient considérablement le comportement et les caractéristiques piézoélectriques des solutions solides de PZT. Ces substituants, plus couramment appelés dopants, sont convenablement choisis selon des critères d'iso-encombrement et d'iso-valence (rayon ionique du dopant voisin de celui de l'ion substitué).

Suivant leur rayon ionique et leur valence, les dopants sont généralement classés en trois catégories [35,38].

### ❖ Substitution par un dopant isovalent

Elle diminue généralement la température de Curie  $T_C$ , augmente la permittivité  $\epsilon_r$  et le caractère ionique de la maille et enfin stabilise la structure.

❖ **Substitution par un dopant accepteur dont la valence est inférieure à celle du site qu'il remplace**

Elle provoque la création de lacunes d'oxygène (fig. I.17) induisant une contraction de la maille, augmente le facteur de qualité  $Q$ , le champ coercitif  $E_C$  et diminue les pertes diélectriques  $\tan\delta$ , la permittivité  $\epsilon_r$  et le coefficient de couplage électromécanique  $k$ . Ce sont des matériaux dits durs. Ils seront surtout intéressants pour des applications de forte puissance grâce à une meilleure stabilité sous des champs élevés. Cette stabilité peut s'expliquer par une réduction du mouvement des parois de domaines.

❖ **Substitution par un ion de valence supérieur à l'ion substitué**

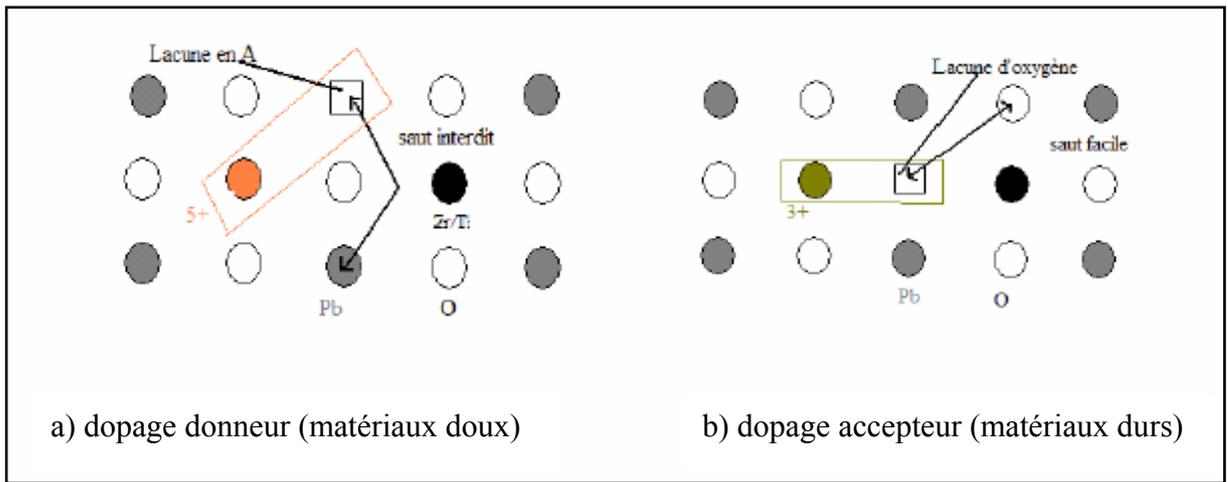
Il est dit donneur et provoque la création de lacunes en plomb en site A. les pertes diélectriques  $\tan\delta$ , la permittivité  $\epsilon_r$  et le coefficient de couplage  $k$  augmentent. Il en résulte une diminution du facteur de qualité  $Q$ , de champ coercitif  $E_C$  et de la température de Curie  $T_C$ . Ce sont des matériaux qui ont un caractère dit doux. Ces matériaux sont surtout intéressants pour la conception des actionneurs et des transducteurs de faible puissance (contrôle non destructif, échographie,...etc.) et de large bande.

Le choix du dopant est donc lié principalement au domaine d'application visé pour le matériau.

Lorsqu'un accepteur remplace un ion de valence supérieure, des lacunes d'Oxygène créées sont souvent mobiles grâce à un mécanisme de saut facile pour les atomes d'Oxygène. Cette mobilité des lacunes d'Oxygène permet une stabilisation des murs de domaines qui se trouvent ancrés dans ces lacunes, expliquant ainsi la diminution des pertes mécaniques.

Dans le cas d'un donneur, ce sont des lacunes en site A qui sont créées. La distance entre ces lacunes et les sites A est tellement importante que le saut est interdit sans apport d'énergie. D'autre part le mouvement des murs de domaines, limité dans le cas des matériaux dopés par des accepteurs n'est pas affecté pour ceux dopés par des donneurs.

La figure I.17 est un schéma explicatif de la mobilité des lacunes d'Oxygène dans le matériau dopé.



**Figure I.17:** Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs.

## *Références bibliographiques*

- [1] **TECHNIQUES DE L'INGENIEUR**, Vol : E 1-NUM : E 1820.
- [2] **S. LIEBUS**, *Couches minces ferroélectriques appliquées aux dispositifs microondes accordables en fréquence*, Thèse doctorat, Université de Limoges (2003).
- [3] **AGENCE RHONE-ALPES POUR LA MAITRISE DES MATERIAUX**, *Les céramiques techniques en rhone-alpes :l'offre des laboratoires la demande industrielles.P5*, (2002).
- [4] **M. K. LEONARD, C. TANTIGATE AND A. SAFARI**, *J, Am, Ceram, Soc*, **80** [4] (1997).
- [5] **V. A. ISUPOV**, *Sov, Phys, Solide State* **12** [5] (1971) 1084.
- [6] **M. R SOARES, A. M. R. SENOS, P. Q. MANTAS**, *Journal of European Ceramic Society* **20** (2000) 321- 334.
- [7] **A. P. SINGH, S. K. MISHA, D. PANDEY, C. D. HASAD, R. LAL**, *Journal of materials science* **28** (1993) 5050-5055.
- [8] **B.JAFFE**, *Piezoelectric Ceramics*. Academic press, London,P317,(1971).
- [9] **A. BOUTARFAIA, C. BOUDAREN, A. MOUSSER, S. E. BOUAOUD**, *Ceramics International* **21** (1995) 391.
- [10] **A. BOUTARFAIA, S. E. BOUAOUD**, *Ceramics International* **22** (1996) 281.
- [11] **P. CURIE, J. CURIE**, *Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémidres à face inclinés*, Tome 91. C. R. Acad.Sci.Paris,P 294,(1880).

- [12] **C. MILLION**, *Contributions à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystèmes piézoélectriques*, thèse doctorat, université de Lyon (2003).
- [13] **G. H. HAERTLING**, *J.Am.Ceram.Soc*, Vol 82, No.4,P 797-818 (1999).
- [14] **A. BENAYAD**, *Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique : élaboration, caractérisation et application*, thèse doctorat, université de Lyon (2005).
- [15] **D. KOBOR**, *Synthèse, dopage et caractérisation de monocristaux ferroélectriques type PZN-PT par la méthode du flux*, thèse doctorat, université de Lyon (2005).
- [16] **Y. XU**, *Ferroelectric materials and their applications*, Amsterdam: North – Holland, P 392, (1991).
- [17] **G. Arlt**, "the influence of microstructure on the properties of ferroelectric ceramics", *Ferroelectrics*, 104, 217-27 (1990).
- [18] **A. E. GLAZOUNOV, H. KUNGE, J-T.RESZAT, M. J. HOFFMANN**, *J Am, Ceram. Soc*, 84-(12) 29- 2921 (2001).
- [19] **T. OGAWA**, *Domain structure of ferroelectric ceramics*, *ceramic international*, (2000).
- [20] **P. GERTHSE, K. H. HARDTL, N. A. SCHMIDT**, *J. App. Phys.*, Vol. 51 N<sup>o</sup>2, P. 1131-1134, (1980).
- [21] **H-S. LEE**, *Etude et réalisation de sources acoustiques de puissance en composition piézoélectrique 1.3 pour applications thérapeutiques*, thèse de doctorat, université de Lyon, (2003).
- [22] **A. J. MOULSON, J. M. HERBERT**, *Electroceramics*, New York: Chapman and Hall Press, P 276, (1990).

- [23] **A. REYNET, O. TANTOT, D. CROS, ET al.** *Caractérisation de couches minces sur substrats libres par résonateurs en technologie planaire - 12<sup>o</sup> Journées Nationales Microondes, Poitiers - Mai 2001 - 5C6.*
- [24] **B. GUIFFARD,** *Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluore. Thèse de doctorat, université de Lyon,(1999).*
- [25] **B. NOGAREDE,** *Moteurs piézoélectriques. Techniques de l'ingénieur, D 375, (1996).*
- [26] **R. BONNEFILLE,** *Technique de l'ingénieur, D-(1996).*
- [27] **LAROUSSE EN TROIS VOLUMES EN COULEURS,** *Librairie Larousse, Paris, (1970).*
- [28] **F.JEAN-MARIE HAUSSONNE,** *Techniques de l'ingénieur, Céramiques pour composants électriques, Traité électronique – E 1820. Paris.*
- [29] **G. ALIPRANDI,** *Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Editions Septima, Paris, (1979).*
- [30] **J. M. HAUSSONNE,** *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique, Presses polytechniques et universitaires Romandes, 2002.*
- [31] **R. BOUAZIZ,** *Synthèse, caractérisation et étude des propriétés piézoélectriques dans le système :  $x\text{PbZrO}_3 - y\text{PbTiO}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ , Mémoire magister, université Frères Mentouri-Constantine, (2002).*
- [32] **K. M. RALLS, COURTNEY ET J. WULFF,** *Introduction to materials science and engineering, New York, (1976).*
- [33] **J. YIN AND W. CAO,** *J. Appl. Phys, vol 87, P 7438-7441,(2000).*
- [34] **B. NOHEDA, D. E. COX, G. SHIRAN ET al,** *appl. Phys. Lett, vol.74, P 2059-2061, (1999).*

- [35] **B. JAFFE, W. R. COOK, H. JAFFE**, *Piezoelectric ceramics*, Academic Press, P136-, London, (1971).
- [36] **B. JAFFE, R. S. ROTH, S. MAZULLO**, *J.Appl.Phys*, vol.25, p 809-810, (1954).
- [37] **S. E. PARK ET al**, *J.Am. Cerm. Soc*, 80[2]12-407, (1997).
- [38] **D. BERLINCOURT**, *J.Acoust, Soc.Am*, vol.91 N<sup>o</sup>5, P3034-3040, (1992).

## **Chapitre II**

### ***Techniques expérimentales***

## **Chapitre II**

Le but de ce deuxième chapitre est de présenter les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration et la caractérisation physico-chimique et électromécanique des céramiques piézoélectriques PZT.

# *Chapitre II*

## *Techniques expérimentales*

### **1- Introduction**

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

Il existe deux grandes voies de fabrication des céramiques : la voie solide (méthode céramique) et la voie liquide.

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

### **2- La méthode céramique**

Dans sa forme la plus simple, la méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solide (produits de départ) pour les faire réagir et former ainsi le produit désiré. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire [1].

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

En dépit d'une utilisation très répandue, la simple méthode céramique présente plusieurs inconvénients [1, 2-7] :

- ❖ Elle met en jeu de hautes températures qui nécessitent de grandes quantités d'énergie.

❖ La lenteur des réactions à l'état solide : le temps de réaction se mesure en heures, et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique (vitesse d'échauffement et le temps de maintien).

❖ L'hétérogénéité de composition du produit final obtenu : souvent, connue sous le nom de fluctuation de composition ou la composition du produit final diffère de la composition voulue (stoechiométrie des réactifs).

Afin d'éviter ces inconvénients et synthétiser un produit avec la composition désirée (dépourvu de fluctuation de composition), il est donc important que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des particules et qu'ils soient très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximale et réduire la distance de diffusion des réactifs, et souvent, le mélange réactionnel est prélevé après une calcination préliminaire et rebroyé à nouveau pour renouveler les surfaces en contact et ainsi accélérer la réaction.

### 3- Procédure expérimentale

#### 3-1-Produits de départ

Les Oxydes de base sont des poudres commerciales, dont les puretés données par les fournisseurs sont rassemblées dans le tableau II :

*Tableau II.1* : Nature et pureté des produits utilisés dans nos synthèses.

Produits commercialisés	Pureté (%)	Fournisseur
PbO	99	Accros
ZrO <sub>2</sub>	99	Alfa Aesor
TiO <sub>2</sub>	98	Riedel-de haën
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.6	Alfa Aesor
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	99.6	Alfa Aesor
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98	Alfa Aesor

#### ❖ Oxyde de Plomb PbO

L'Oxyde de Plomb est un solide jaune avec une structure orthorhombique ( $a = 5.489\text{Å}$ ,  $b = 4.755\text{Å}$ ,  $c = 5.891\text{Å}$ ) portant alors le nom massicot ou sous forme d'un solide rouge

(Litharge) de structure quadratique ( $a = 3.9729\text{\AA}$ ,  $c = 5.0192\text{\AA}$ ) et qui présente un point de fusion à  $880^\circ\text{C}$ . Il y a une transition de l'Oxyde rouge au jaune à  $587^\circ\text{C}$  [8, 9].

❖ **Dioxyde de Titane  $\text{TiO}_2$**

C'est une poudre amorphe et blanche à froid. Il possède une température de fusion de  $2000^\circ\text{C}$ . Le rutile  $\text{TiO}_2$  est de structure quadratique et de paramètre  $a = 4.59\text{\AA}$  et  $c = 2.96\text{\AA}$  [10].

❖ **L'Oxyde de Zirconium  $\text{ZrO}_2$**

Zirconia (Oxyde de Zirconium) de couleur blanche [8]. Il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion, une conductivité thermique basse et un coefficient de frottement bas [11].

La structure est de type fluorine. La maille est monoclinique de paramètres  $a = 5.14\text{\AA}$ ,  $b = 5.20\text{\AA}$  et  $c = 5.21\text{\AA}$ ,  $\beta = 80.45^\circ$ . Sa température de fusion est de  $2700^\circ\text{C}$ .

❖ **L'Oxyde de Niobium  $\text{Nb}_2\text{O}_5$**

L'Oxyde de Niobium est une poudre blanche, dense et chimiquement inerte. Il est obtenu par déshydratation de l'acide Niobic [12].

❖ **L'Oxyde de Fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$**

Il est obtenu par le chauffage du  $\text{FeO}(\text{OH})$  à la température de  $200^\circ\text{C}$ , sa couleur est rouge-brun et est utilisé dans les pâtes à basse température et les émaux [13].

❖ **L'Oxyde de Samarium  $\text{Sm}_2\text{O}_3$**

L'Oxyde de Samarium est une poudre jaune pâle, il possède une température de fusion très élevée  $T_f = 2335^\circ\text{C}$ . Le champ d'application possible de l'Oxyde de Samarium est extrêmement vaste, parmi ces applications, il est utilisé:

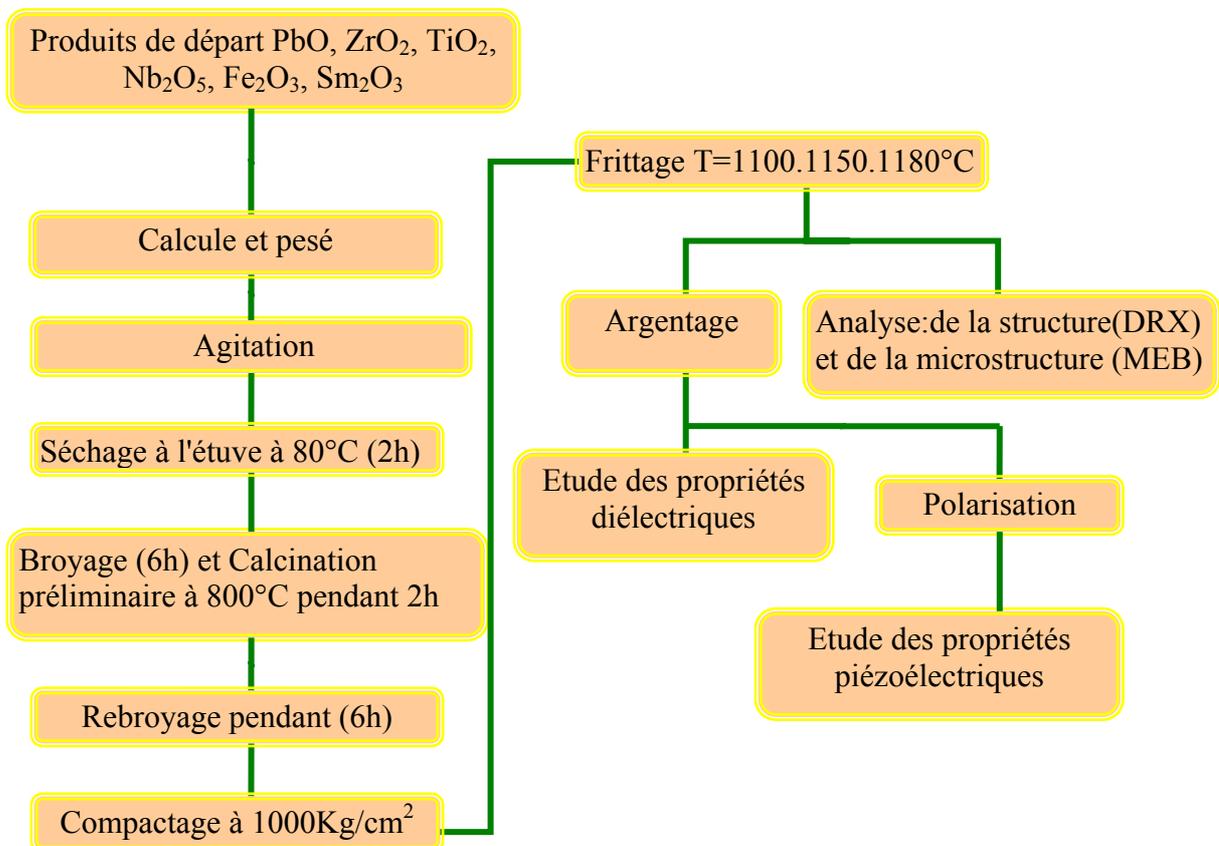
- Comme composant d'un aimant permanent
- Comme capteur de neutrons
- Dans les condensateurs céramiques
- Comme verre absorbant l'infrarouge
- Comme catalyseur pour la déshydrogénation d'éthanol en éthène
- Comme bouclier de protection céramique
- Pour Lampe à arc à charbon

## 3-2- Elaboration

### 3-2-1 Préparation de la céramique

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

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



**Figure II. 1** : Schéma de l'élaboration d'une céramique piézoélectrique de type PZT.

Nous allons maintenant essayer d'expliquer ces étapes.

#### 3-2-1-1 Préparation des poudres

Les poudres ont été élaborées par voie solide. Ce procédé présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et peu coûteux. Il consiste à faire réagir, à haute température, un

mélange d'Oxyde des éléments du matériau à élaborer. Cette technique se fait en trois étapes principales :

❖ Le mélange

Le mélange des Oxydes, appelés aussi précurseurs, se fait en milieu acétonique dans un bécher, l'étape d'homogénéisation de la poudre du mélange est réalisée par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique, cela pendant deux heures de temps. Puis, la pâte obtenue, est séchée à 80 °C dans une étuve pendant deux heures, devenue poudre, elle est alors broyée dans un mortier en verre pendant six heures. Le broyage permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la réaction suivante par diffusion solide /solide plus rapide. Il faut noter que le choix de l'acétone s'est basé sur le fait que celui-ci possède un point d'évaporation basse, ce qui facilite le séchage, et aussi car il ne réagit avec aucun produit du mélange. A l'aide d'une presse manuelle, la poudre obtenue est compactée sous forme de pastilles de 2g de masse, de diamètre fixe (11mm) et d'épaisseur variable selon la force appliquée.

Les produits de départ sont l'Oxyde de Plomb (PbO), l'Oxyde de Titane (TiO<sub>2</sub>), l'Oxyde de Zirconium ZrO<sub>2</sub>, l'Oxyde de Niobium Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, l'Oxyde de Fer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et l'Oxyde de Samarium (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

❖ Traitement thermique

Le traitement thermique appelé aussi calcination est réalisé vers 800 °C pendant deux heures dans un four programmable (Nabertherm-D 2804-Lilienthal/Bremen) avec une pente de montée en température de 2 °C/min.

❖ Broyage

Les gains formés après la calcination se présentent sous forme d'agglomérats qu'il faut casser c'est-à-dire la poudre obtenue est broyée en particules de dimensions bien déterminées [14, 15].

### **3-2-1-2- Mise en forme**

On ajoute à la poudre élaborée, par voie solide, des gouttes d'eau bidistillée pour faciliter le compactage de la poudre et pour avoir une bonne distribution des grains (augmenter la densité et la surface de contact des grains).

La mise en forme des échantillons est faite sous pression uniaxiale de la poudre de 1g de poids à 1000 kg/cm<sup>2</sup>, les échantillons prennent alors des formes cylindriques.

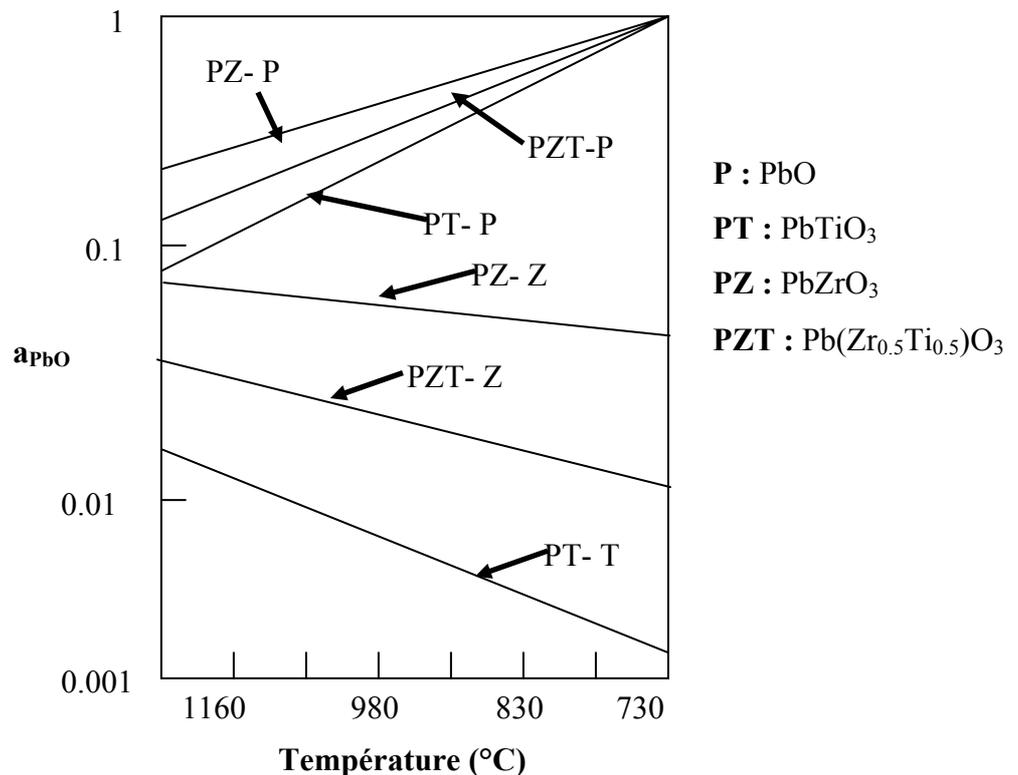
### **3-2-1-3- Frittage des échantillons compactés**

Le frittage peut être défini comme étant la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs

constituants [16]. Le frittage des échantillons est une opération délicate. Elle dépend essentiellement du profil thermique (vitesse de montée et palier) et de l'atmosphère de frittage. Ces deux paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau [17]. La température de frittage choisie est de : 1100 °C, 1150 °C, 1180 °C, avec une vitesse de chauffage 2 °C/min, pendant deux heures.

Il est connu que l'ajout de petites quantités d'excès de PbO, PbTiO<sub>3</sub>, PbZrO<sub>3</sub> a pour effet l'augmentation de la densité des céramiques, et par conséquent l'amélioration des propriétés diélectrique du produit final [18, 19, 20].

Lors du frittage de la céramique PZT, le problème majeur est la volatilité de l'Oxyde de Plomb PbO. Il doit être effectué sous atmosphère relativement riche en PbO pour minimiser leur volatilisation qui rend le matériau non stœchiométrique. L'atmosphère de PbO dans l'enceinte de frittage est établie en introduisant une pastille d'Oxyde mixte (PbZrO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, PbO ou PZT) dont la masse dépend de la taille du brut. On préfère utiliser une poudre de PbZrO<sub>3</sub> car son activité du PbO est plus grande que celle du PbTiO<sub>3</sub> et du PZT (figure II. 2).



**Figure II. 2** : Evolution de l'activité du PbO en fonction de la température pour différents mélanges.

Les échantillons à fritter sont placés dans un creuset fermé par un couvercle en alumine. Une petite tranche de  $\text{PbZrO}_3$  est placée dans le creuset qui contient de la poudre de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . On isole la tranche de  $\text{PbZrO}_3$  de la pastille à fritter pour éviter la diffusion des ions titane du PZT vers  $\text{PbZrO}_3$ . La poudre de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui entoure l'échantillon sert également de tampon thermique pendant le refroidissement naturel du four.

Après le frittage, nous avons pris uniquement les échantillons dont les pertes ou les gains en poids ne dépassent pas les 2%. La figure. II. 3 donne le dispositif de frittage constitué d'un creuset étanche en alumine permettant le maintien d'une atmosphère riche en  $\text{PbO}$ .

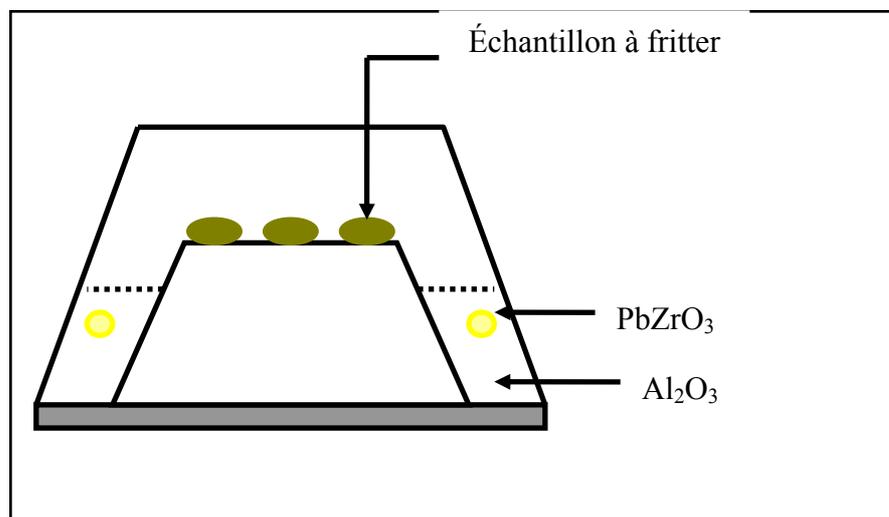


Figure II. 3 : Dispositif de frittage.

## 4- Caractérisation morphologique des céramiques

### 4-1- La densité (d)

Les propriétés physiques d'une céramique sont liées à sa densité. Cette dernière dépende fortement de la température de frittage, plus le matériau est dense plus ces propriétés sont meilleures. La densité des échantillons frittés est calculée à l'aide d'un palmer électronique, sa valeur théorique (PZT pur) est  $8 \text{ g/cm}^3$ .

La densité est calculée par la relation :

$$d = \frac{m}{\pi \left(\frac{\Phi}{2}\right)^2 e} \quad (\text{g / cm}^3) \quad \text{II. 1}$$

Où :

m : Masse de l'échantillon (g).

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

e : Epaisseur de l'échantillon (cm)

#### 4-2- La porosité (p)

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

La porosité est exprimée par la relation :

$$P = 1 - \frac{d}{d_{\text{thé}}} \quad \text{II. 2}$$

Où :

d : Densité calculée à l'aide d'un palmer électronique ( $\text{g/cm}^3$ ).

$d_{\text{thé}}$  : Densité théorique ( $\text{g/cm}^3$ ).

#### 4-3- Taille des grains (Microscopie électronique à balayage)

C'est une technique basée sur la détection des électrons secondaires récoltés par bombardement de l'échantillon. Elle permet d'obtenir une image à haute résolution et à grande profondeur de champ. La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la forme et la taille des grains. Cette technique permet d'estimer la distribution granulométrique, la taille moyenne des grains après le frittage et d'évaluer qualitativement la présence de porosité. Les micrographies sont réalisées à l'aide d'un microscope JMS 6400 à l'université de Rennes 1 (France).

La figure II. 4 est une coupe schématique d'un microscope électronique à balayage. L'ensemble des éléments permettant d'obtenir un faisceau d'électrons focalisé au niveau de l'échantillon constitue la colonne électronique [21].

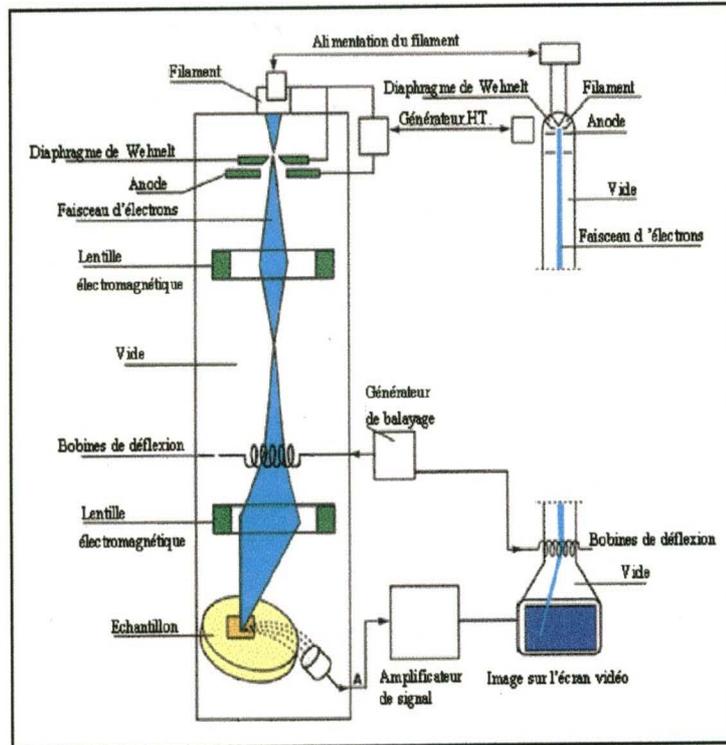


Figure II. 4 : Schéma du MEB.

## 5- La diffraction des Rayons X

Cette analyse permet d'obtenir un certain nombre d'information sur les caractéristiques structurales telles que les phases en présence, leur proportion et leur structure cristalline.

### 5-1-Diffractomètre à poudre

Le terme poudre signifie simplement que le faisceau incident tombe sur un ensemble de cristallites, orientées aléatoirement, suffisamment nombreuses pour que toutes les orientations soient réalisées. L'échantillon est plan, son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre et peut tourner autour de cet axe à une vitesse angulaire constante et réglable  $\omega$ . La fente (F) d'entrée d'un compteur se déplace sur le cercle (c) à une vitesse  $2\omega$ .

Les mouvements sont réglés de telle façon que si l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon est nul, la source (S), l'axe (C) et la fente (F) se trouvent rigoureusement dans le plan de référence SCP du diffractomètre, lorsque l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence  $\theta$ , la fente du détecteur se trouve donc en position  $2\theta$  [22-23].

Lorsque l'angle d'incidence  $\theta$  correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode de poudre fournit une série de couples  $(\theta, I)$ , la longueur d'onde étant connue, on peut donc convertir directement l'angle  $\theta$  en distance interréticulaire [24] par la formule suivante :

$$d_{hkl} = n \lambda / (2 \sin \theta) \quad \text{II. 3}$$

$\lambda$ : 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 .

Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme  $I = f(2\theta)$ , la figure II. 5.

Les diagrammes sont réalisés sur un diffractomètre vertical, **SIEMENS D500** de géométrie Bragg-Brentano, en collaboration avec l'université de Rennes1 (France) et l'université de Jijel. La raie de Cuivre utilisée est dénommée  $K_\alpha$  ( $\lambda_{K\alpha} = 1.54056\text{\AA}$ ).

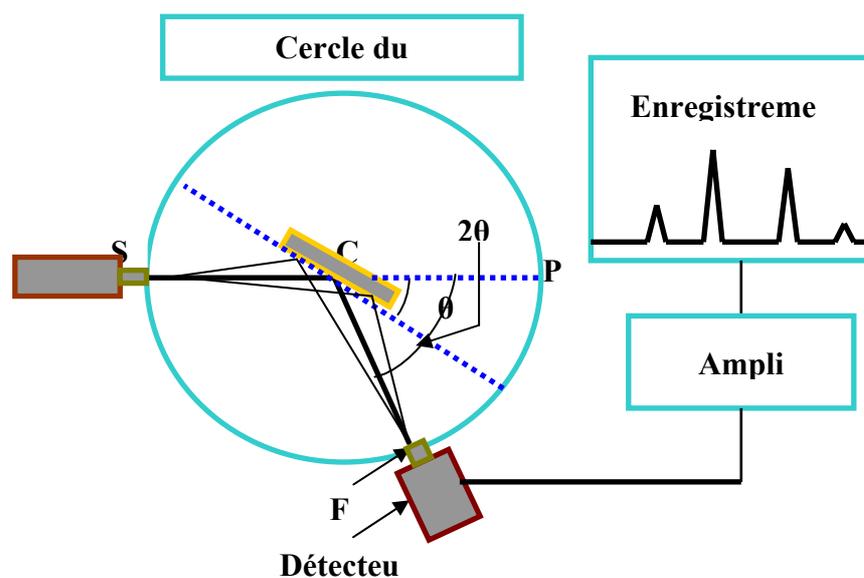


Figure II. 5 : Principe du diffractomètre à poudre.

## 6- Caractérisations diélectriques et piézoélectriques

Avant de commencer les mesures, il faut tout d'abord réaliser une étape importante qui est l'argentage. En fait, afin d'assurer un meilleur contact avec les électrodes (appareil de mesure), les pastilles sont métallisées par une couche mince de pâte d'argent sur les deux faces. Cette pâte est préparée selon la composition des constituants suivants [25] :  $\text{Ag}_2\text{O}$  (96.3%),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (1.5%), Colophane (2.2%), en ajoutant l'eau bidistillée. Après séchage, les pastilles métallisées vont subir une calcination à  $750^\circ\text{C}$  pendant trente minutes pour la fusion et l'accrochage de la pâte. Le contrôle de vitesse est nécessaire afin d'éviter le bullage, la carbonisation des composants organiques de la pâte d'argent et avoir des pastilles non poreuses.

### 6-1- Les mesures diélectriques

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

#### 6-1-1- Mesure de la constante diélectrique ( $\epsilon_r$ )

Cette mesure peut être effectuée par deux méthodes :

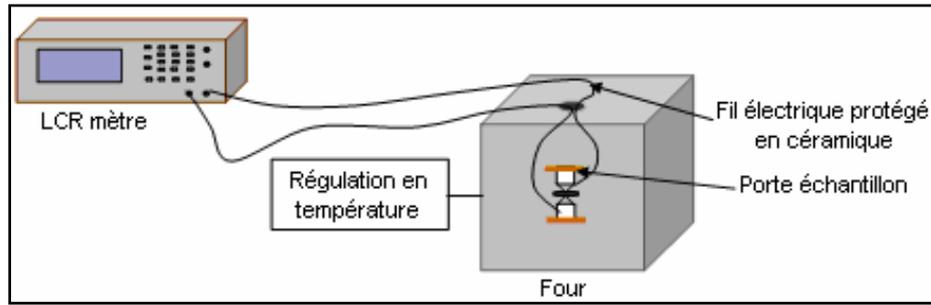
- ❖ Mesure indirecte (pont de Schering).
- ❖ Mesure directe (LCR mètre).

##### 6-1-1-1- Mesure directe : LCR mètre

Pour cette mesure, on utilise un LCR mètre qui est un appareil spécifique pour la mesure des éléments :

- ❖ Capacitifs.
- ❖ Inductifs.
- ❖ Résistifs.

Le schéma synoptique du montage expérimental est illustré sur la figure II. 6.



**Figure II.6** : Schéma du dispositif de mesure de la permittivité diélectrique en fonction de la température.

- ✓ LCR mètre digital (LCR 800 Séries. Good Will Instrument co, LTD).
- ✓ Four programmable de vitesse de 2 °C/min (Nabertherm-D 2804-Lilienthal/Bremen).
- ✓ Porte échantillon composé de deux pinces de fixation en cuivre et deux connecteurs.

Le principe de mesure est de suivre l'évolution des caractéristiques diélectriques des pastilles frittés à différentes températures de frittage en fonction de la température, en balayant la gamme de celle-ci de 25 à 400 °C avec une vitesse de chauffage 2 °C/min.

Pour calculer la constante diélectrique, nous avons mesuré la capacité de l'échantillon (pastille) en fonction de la température. Les valeurs de cette dernière sont prélevées directement de l'appareillage utilisé (LCR mètre) à une fréquence de 1kHz et sous faible niveau d'excitation (1V).

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

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad \text{II. 4}$$

Où :

C : Capacité de l'échantillon (F).

C<sub>0</sub> : Capacité de vide (F).

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{e} \quad \text{II. 5}$$

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

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

e : Epaisseur de la pastille (m).

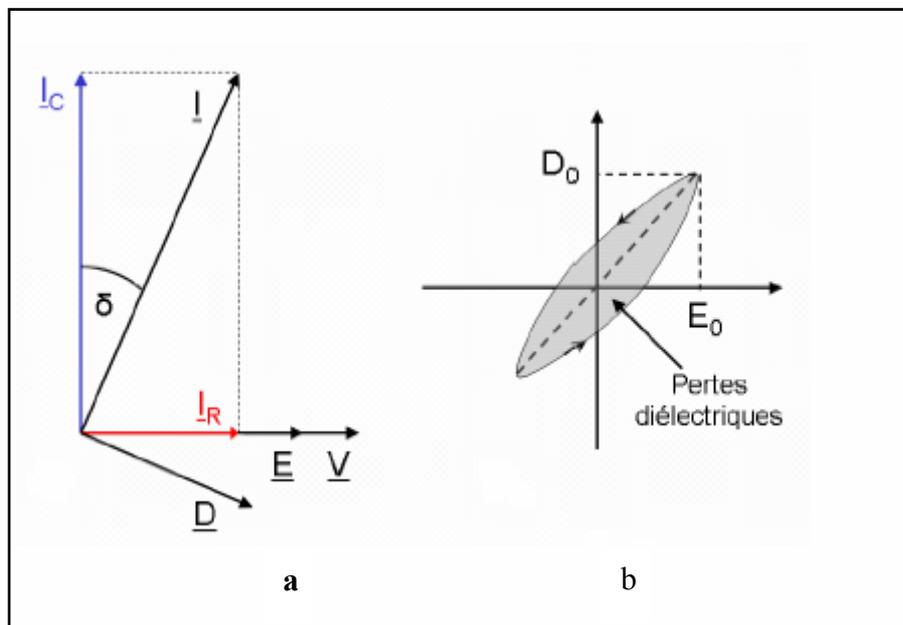
Cette dernière relation peut être simplifiée comme suit :

$$C_0 = 0.695 \cdot \frac{\Phi^2}{e} \quad (\text{pF}) \quad \text{II. 6}$$

$\phi$  : Diamètre de l'échantillon en (m).

### 6-1-2- Mesure du facteur de dissipation ( $\text{tg}\delta$ )

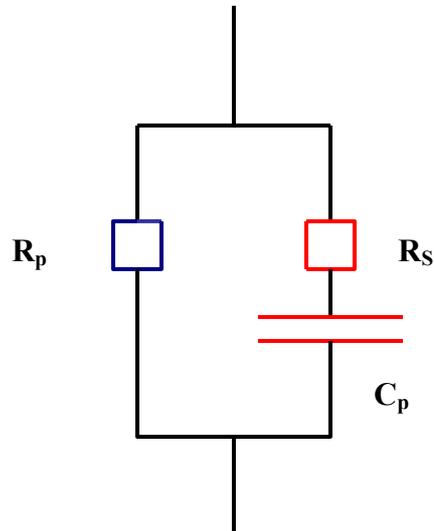
Un condensateur plan avec un diélectrique imparfait et alimenté par une tension sinusoïdale, dissipe une puissance active qui correspond à une composante du courant absorbé en phase avec la tension (figure II.7. a). Au sein du matériau électroactif, cet angle de perte  $\text{tg}\delta$  correspond à un retard de l'induction électrique D sur le champ électrique E [26, 27, 28] et donc à un cycle d'hystérésis dans le plan champ/déplacement. L'énergie dissipée correspond alors à l'aire balayée par le point de fonctionnement (E, D) (figure II.7. b).



**Figure II.7** : Angle de perte diélectrique.

Un condensateur réel comporte par construction une résistance série  $R_S$  (électrodes et fils de connexion) et une résistance parallèle  $R_P$  (isolement du diélectrique et résistivité de

matériau) [29]. Le courant qui traverse le condensateur et la résultante d'un courant en phase (pertes diélectriques) et d'un courant dû à la capacité ( $C_p$ ) pure (figure II.8).



**Figure II.8** : Schéma équivalent d'un condensateur.

L'angle de perte est calculé par la relation suivante [30] :

$$\text{Tg}\delta = 1 / R_s C_p \omega$$

**II. 7**

$C_p$  : Capacité du matériau (F).

$R_s$  : Résistance du matériau ( $\Omega$ ).

$\omega$  : Pulsation =  $2\pi f$  ( $f$  : fréquence de mesure).

Les pertes diélectriques des différents échantillons choisis pour cette étude sont mesurées en utilisant le montage représenté dans la figure II. 6. En fait, en mesurant la résistance  $R_s$  et la capacité ( $C_p$ ) de l'échantillon à l'aide d'un RCL mètre digital à 1, 20,28.572, 40, 50, 66.667, 100 et 200 KHz.

L'angle de perte  $\text{tg}\delta$  varie en fonction de la fréquence, de la température et du champ électrique [27].

### 6-1-3- Mesure de la résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité électrique

Nous avons mesuré la résistivité de tous les échantillons frittés à différentes températures de frittage (1100, 1150, 1180 °C) à partir de la mesure de leur résistance à l'aide du même appareillage (LCR mètre et four) décrit précédemment.

La résistivité  $\rho$ , intrinsèque au matériau, est liée à la résistance  $R$  du matériau par la relation suivante [31] :

$$\rho = R \cdot \frac{S}{\Phi} \quad (\text{Ohm.cm}) \quad \text{II. 8}$$

Où :

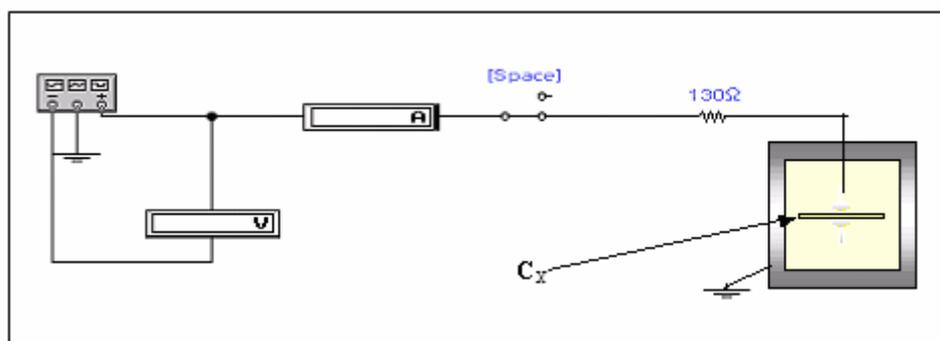
$R$  : Résistance du matériau ( $\Omega$ ).

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

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

### 6-1-4- Mesure de la rigidité électrique (tension de claquage)

La rigidité électrique est le rapport de la tension de claquage sur l'épaisseur de l'échantillon. La tension de claquage est la tension maximale qui entraîne la dégradation du matériau, les forces électrostatiques deviennent, en effet, si élevées qu'elles peuvent provoquer la rupture des liaisons. La figure II.9 montre un simple montage pour mesurer la tension de claquage. En fait, pour cette mesure, on place notre échantillon dans un bain d'huile de silicone, puis on applique une tension à l'aide d'un générateur. La valeur de la tension, qui est indiquée sur le voltmètre, augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale puis elle chute brutalement. Cette chute est accompagnée par le claquage de l'échantillon.



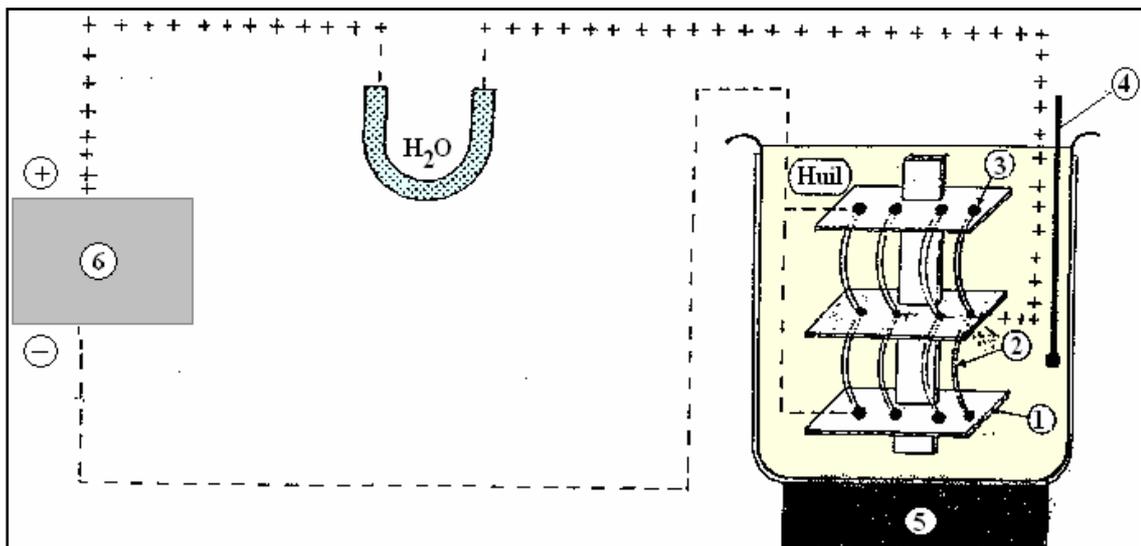
**Figure II.9** : Montage représentant la méthode de mesure de la tension de claquage d'un isolant.

## 6-2- Les mesures piézoélectriques

### 6-2-1- la polarisation

Avant de faire les mesures piézoélectriques, nous avons réalisé tout d'abord la polarisation. Celle-ci est un procédé qui sert à aligner les polarisations élémentaires des microcristaux ferroélectriques et par conséquent, permet d'introduire l'anisotropie nécessaire à l'existence de la piézoélectricité.

La polarisation de nos échantillons a été effectuée dans un bain d'huile de silicone porté à 110°C. Le champ électrique externe appliqué sur les pastilles est de l'ordre 3kHz a 5kHz pendant 45 minutes, on doit tenir compte du fait que le champ appliqué doit être suffisant pour aligner tous les moments dipolaires. La figure II.10 illustre le schéma de principe de ce procédé [32].



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

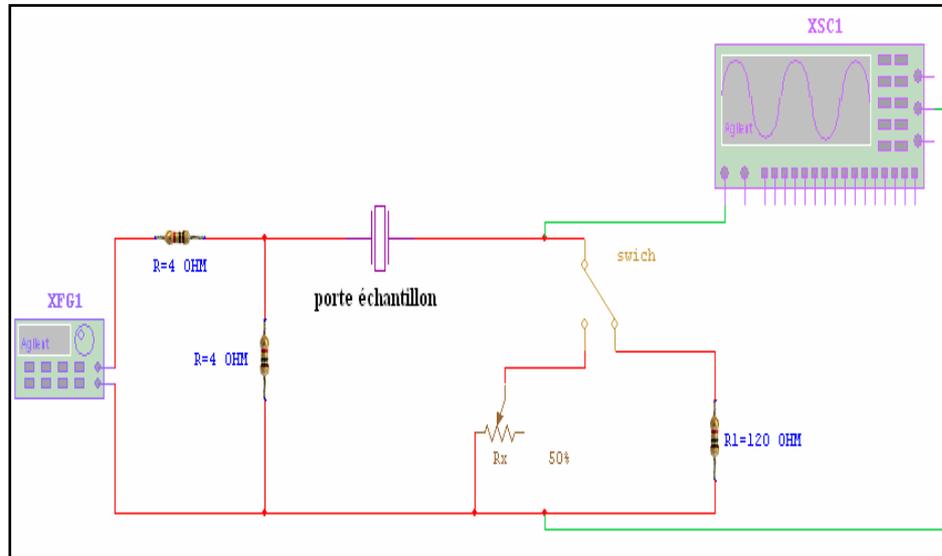
*Figure II. 10* : Schéma représentant le processus de polarisation.

### 6-2-2- Mesure des facteurs piézoélectriques par la méthode de résonance - antirésonance

Après 24 heures de l'opération de la polarisation, les différents facteurs piézoélectriques telles que le facteur électromécanique de couplage planaire  $K_p$ , la constante piézoélectrique

de charge transversale  $d_{31}$ , le module de Young  $E$  et la constante de tension  $g_{31}$  sont déterminées par la méthode standard de résonance et d'antirésonance.

Le schéma du principe de la méthode de mesure est donné par la figure II. 11.



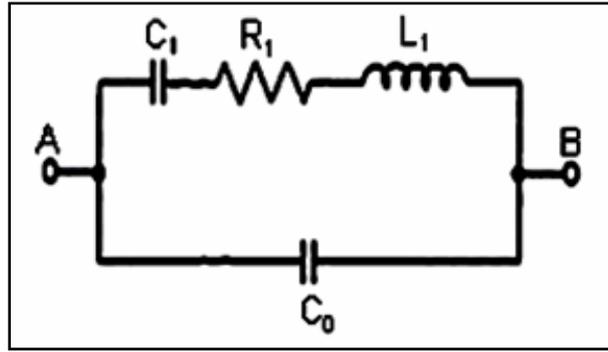
**Figure II.11** : Schéma représentant le principe de la méthode résonance – antirésonance.

Appareillage utilisé :

- ❖ Générateur de fonction numérique (TG 1010 programmable 50 kHz-10MHz DDS).
- ❖ Oscilloscope (Phywe 11448.93. 0-10 MHz).
- ❖ 2 Résistances variables (R D 6 E 05 A Resistor Decade).
- ❖ 2 Résistances fixes (R D 6 E 05 A Resistor Decade).
- ❖ Etuve avec thermocouple numérique (Heraeus, T 50 50 E K).

Les fréquences de résonance et d'antirésonance ont été obtenues en visualisant le maximum et le minimum d'amplitude du signal de sortie.

A la résonance, un élément piézoélectrique peut être modélé par le circuit équivalent (figure II.12) [33-35].



**Figure II. 12** : Schéma équivalent d'un matériau piézoélectrique.

- Fréquence de résonance  $f_r$  : c'est la fréquence du signal d'entrée qui correspond à une amplitude maximale du signal de sortie.
- Fréquence d'antirésonance  $f_a$  : c'est la fréquence du signal d'entrée qui correspond à une amplitude minimale du signal de sortie.

Les valeurs de la fréquence de résonance et d'antirésonance sont prélevées directement de l'appareillage (GBF), par contre, la résistance de résonance ( $R_r$ ) est mesurée par la substitution de l'échantillon (pastille) par une résistance ajustable qui va être étalonnée pour donner la même allure du signal de sortie à la résonance.

Les différents facteurs piézoélectriques sont déterminés d'après les formules suivantes [36-39] :

❖ **Facteur de couplage électromécanique planaire  $K_p$**

$$K_p^2 = \frac{\eta^2 - (1 - \alpha^{E^2})}{2(1 + \alpha^E)} * \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2} = \frac{2.51}{2} * \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2} \quad \text{II. 9}$$

❖ **Module de Young E**

$$E = \left[ \frac{\pi \Phi f_r}{\eta} \right]^2 * (1 - \alpha^E) * d \quad (\text{N} / \text{m}^2) \quad II. 10$$

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

$$d_{31} = K_p \sqrt{\frac{(1 - \alpha^E) \epsilon_r \epsilon_0}{2 E}} \quad (\text{C} / \text{N}) \text{ à } 25^\circ \quad II. 11$$

❖ **La constante de tension  $g_{31}$**

$$g_{31} = \frac{d_{31}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (\text{mV} / \text{N}) \text{ à } 25^\circ \text{C} \quad II. 12$$

Le calcul de  $d_{31}$  et de  $g_{31}$  aux températures élevées se fera à l'aide des relations suivantes :

$$d_{31}^B = d_{31}^A \frac{K_p^B \cdot f_r^A}{K_p^A \cdot f_r^B} * \sqrt{\frac{\epsilon_r^A}{\epsilon_r^B}} \quad II. 13$$

Et

$$g_{31}^B = \frac{d_{31}^B}{\epsilon_0 \epsilon_r^B} \quad II. 14$$

Avec :

A : Température ambiante ( $^\circ\text{C}$ ).

B : La température évaluée ( $^\circ\text{C}$ ).

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

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

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

$d$  : Densité ( $\text{kg/m}^3$ ).

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

$\epsilon_r$  : Constante diélectrique relative.

$f_r$  : Fréquence de résonance (kHz).

$f_a$  : Fréquence d'antirésonance (kHz).

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

Le facteur de qualité mécanique  $Q_m$  mesure les pertes mécaniques dans les céramiques [34, 39], il est calculé par la relation suivante :

$$Q_m = \frac{1}{4 \pi R_1 C_1 (f_a - f_r)} \quad \text{II. 15}$$

Avec :

$C_1$  : Capacité (F)

$R_1$  : Résistance de résonance (Ohm)

## 7- Conclusion :

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

## *Références bibliographiques*

- [1] SEUNG-EEK, PARK ET al, *J.Am. Ceram.Soc*, 80[2]407-12 (1997).
- [2] B. V. HIREMATH, A. I. KINGON, AND J. V. BIGGERS, *J. Am. Soc*, Vol 66, No 11, (1983).
- [3] S. VENKATARAMANI AND J. V. BIGGERS. *Ceramic Bulletin*. Vol 59, No 4, (1980).
- [4] A. I. KINGON, P. TERBLANCHE AND J. B. CLARK, *Ceramic international*. Vol 8, No 3, (1982).
- [5] K. KAZUYUKI, ET al, *J. Am. Ceram. Soc* 71[10], P 444-446, (1988).
- [6] S. SUNAO, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol 31, P 3037-3040, (1992).
- [7] A. P. SINGH, ET al, *Journal of materials Science*, 28, P 5050-5055, (1993).
- [8] C. DUVAL, *Technique de l'ingénieur A*, P 2190, (1982).
- [9] P. A. COX, *the electronic structure and chemistry of solids*, Oxford University Press, P 185, (1987).
- [10] J. ANGENAULT, *Symétrie et structure cristallographie du solide*. Paris, (2001).
- [11] S. KALPAKJIAN, S. R. SCHMID, *Manufacturing processes for engineering materials fourth edition*, (2003).
- [12] R. B. HESLOP, K. JONES, *Inorganic chemistry Amsterdam-Oxford-New York*, (1976).
- [13] F. A. COTTON, G. WILKINSON, *Advanced inorganic chemistry*, (1971).

- [14] **J. M. HAUSSONNE**, *Technique de l'ingénieur, E1820-2* (1996).
- [15] **J. M. HAUSSONNE**, *Céramique pour l'électroniques et l'électrotechniques, presses polytechniques et Universitaires Romandes*, (2002).
- [16] **G. CIZERON**, *le frittage sous son aspect physico-chimique, l'industrie céramique*, p 47-154. (1968).
- [17] **L. E. DEPERO, L. SANGALETTI, AND F. PARMIGIANI**, *Material research Society*, p 453-461, (1997).
- [18] **M. LEJEUNE, J-P. BOILOT**, *Am. Ceram. Soc. Bull*, p 679-682,(1986).
- [19] **S-L. SWARTZ, T-R. SHROUT, W-A. SCHULZE. ET al**, *J. Am. Ceram. Soc*, p 311-315, (1984).
- [20] **H-C. WANG, W-A. SCHULZE**, *J. Am. Ceram. Soc.* p 825-832, (1990).
- [21] **Z. NECIRA**, *Etude structurale et physique des céramiques à base d'oxyde de type PZT*, Thèse de Magister, Université de Biskra (2005).
- [22] **L. BEN AMOR**, *Détermination des propriétés diélectriques et piézoélectriques des céramiques :  $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Nb}_{3/5})\text{O}_3$* , Thèse de Magister. Université de Biskra (2005).
- [23] **J. P. EBERHART**, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Paris Dunod (1997).
- [24] **J-L. MARTIN, A. GEORGE**, *Caractérisation expérimentale des matériaux, tome II*, (1998).
- [25] **A. BOUTARFAIA**, *Etude de la ligne de transition de phase de la céramique de type Zircone –Titanate de Plomb notée PZT dans le système :  $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Fe}^{3+}_{0.2}, \text{Ni}^{2+}_{0.2}, \text{Sb}^{5+}_{0.6})\text{O}_3$*  Thèse de Magister. Université de Constantine (1992).

- [26] **S. HIROSE, S. AOYAGI, Y. TOMIKAW,** *J. Appl. Phys. Vol 32,Part 1, No 5B, p 2418-2421, (1993).*
- [27] **K. UCHINO, S. HIROSE,** *Loss mechanisms in piezoelectrics : How to measure different losses separately. IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, vol 48, No 1, (2001).*
- [28] **D. GUYOMAR, D. AURELLE, L. EYRAUD,** *Simulations of transducer behavior as a function of the frequency and the mechanical, dielectric and piezoelectric losses, IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, vol 1 , P 327-365, (1996).*
- [29] **R. BESSON,** *Aide mémoire d'électronique pratique composant Radio. Télévision et vidéo ; Sonorisation, Dunod. Paris (1998).*
- [30] **K. KAKEGAWA, J. MOHRI, H. TAKAHASHI ET al.** *Solide State commun, vol 24, No 11, p 769-772, (1977).*
- [31] **J. M. DORLOT, J. P. BAILON, J. MASOUNAVE.** *Des matériaux. Editions de l'école polytechnique de Montréal (1992).*
- [32] **F. KULCSAR,** *J. Am. Ceram. Soc. Kulcsar, vol 42, No 1 (1958)*
- .
- [33] **W. P. MASON ET H. JAFFE,** *Methodes for measuring piezoelectric, Elastic, and dielectric coefficients of crystals and ceramics. Proceeding I. R. E, p 921, (1954).*
- [34] **H. OUCHI, M. NISHIDA, AND S. HAYAKAWA.** *J. Am. Ceram. Soc, vol 4, No 11, P578, (1966).*
- [35] **S. TAKAHASHI, S. HIROSE, K. UCHINO,** *J. Am. Ceram.Soc. 77[9], p 2429-2432, (1994).*
- [36] **H. OUCHI, K. CARL AND K. H. HARDTL,** *Phys. Stat. Sol. (a) S. p 87 (1971).*
- [37] **H. OUCHI, K. NAGATA AND S. HAYAKAWA,** *J. Am. Ceram. Soc, 48, p 630-635 (1965).*

[38] **B. JAFFE, R. S. ROTH AND S. MARZULLO**, *Tin oxide and lead Titanate- Lead Hafnate J. Res. Nat. Bur. Stand. (U. S), 55 [5], p 239- 254, (1955).*

[39] **W. P. MASON et H. JAFFE**, *Methods for measuring piezoelectric, Elastic, and dielectric coefficients of crystals and ceramics. Proceeding I. R. E, p921, (1954).*

## Chapitre III

### *Etude de la Frontière Morphotropique de Phase (FMP) dans la solution solide:*



## Chapitre III

Dans ce chapitre, nous allons essayer de déterminer la zone de coexistence des deux phases tétragonale et rhomboédrique dans le système ternaire  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y})\text{O}_3 - x\text{Sm}(\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})\text{O}_3$  à l'aide de la méthode d'analyse par diffraction des Rayons X et les mesures des propriétés diélectriques et piézoélectriques en fonction de la température, de la composition et de la fréquence.

## *Chapitre III*

### *Etude de la Frontière Morphotropique de Phase (FMP) dans la solution solide:*



#### **1- Introduction**

Les céramiques de la solution solide Zircono-Titanate de plomb (PZT) sont bien connues comme des céramiques piézoélectriques de structure pérovskite [1, 2].

La nature ferroélectrique et piézoélectrique de la céramique PZT a rendu aujourd'hui la technologie de fabrication de ces matériaux de plus en plus intéressante. Ceci est justifié par l'intense activité piézoélectrique des céramiques de type PZT pour des compositions proches de la frontière morphotropique de phase (FMP) [3] séparant deux phases ferroélectriques: la phase tétraédrique et la phase rhomboédrique.

La plupart des études ont montré que la frontière morphotropique de phase apparaît à un rapport spécifique de Zr et Ti dans la solution solide PZT, alors qu'un autre groupe de chercheurs a démontré qu'il peut y avoir une région de coexistence de phase tétragonale et rhomboédrique sur une large rangée de composition autour de la frontière morphotropique de phase [4-6]. Plusieurs auteurs ont montré que la coexistence des deux phases autour de la FMP est due à la variation de la composition locale de Zr/Ti.

Lors de la transition de phase (tétragonale-rhomboédrique) en fonction de la composition, les distorsions tétragonale et rhomboédrique caractérisées par  $c_T/a_T$  et  $90-\alpha_R$  respectivement diminuent d'une façon continue si l'on approche de la FMP d'un côté ou de l'autre.

P. Ari-Gur et L. Benguigui [7] ont constaté que les céramiques du type  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  montrent pour  $X = 0.55$  (à la température ambiante) une transition morphotropique de phase de la phase tétragonale ferroélectrique à la phase rhomboédrique ferroélectrique. Ils ont montré aussi que dans cette composition les modules piézoélectriques, la constante diélectrique et la polarisation rémanente des matériaux polycristallins ont leurs valeurs maximums.

A. P. Singh et al [8] ont reporté que les compositions en PbZrO<sub>3</sub> correspondant à la transition de phase sont comprises entre 0.52 et 0.53. Au-dessus de 0.53 la PZT possède la structure rhomboédrique, en dessous de 0.52, elle possède la structure tétragonale.

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

- ❖ L'analyse par diffraction des Rayons X [6].
- ❖ L'analyse théorique thermodynamique [9, 10].
- ❖ Les mesures des propriétés diélectriques et piézoélectrique [11, 12].

## 2- Synthèse

La synthèse de nos échantillons en céramique a été faite par la méthode céramique (la voie solide), définie de façon détaillée, dans le chapitre II. La formule chimique de nos échantillons que nous avons choisie pour cette étude est :  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y})\text{O}_3-x\text{Sm}(\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})\text{O}_3$  ou par cette formule  $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sm}_x [(\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y})_{1-x} - (\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})_x]\text{O}_3$  avec  $x = 2 \%$ ,  $41 \leq y \leq 55 \%$ , abrégée dans le texte comme suit PZT-SFN.

Le tableau III. 1 présente les différentes compositions à étudier dans ce travail. Toutes les conditions de stabilité de la structure pérovskite sont vérifiées.

On note que la recherche des limites de la zone de coexistence nous a amené à ajouter des compositions à droite ou à gauche du diagramme ternaire.

**Tableau III.1** : Différentes compositions préparées pour notre étude.

N° d'échantillon	Matrice
1	$\text{Pb}_{0.98} \text{Sm}_{0.02} [(\text{Zr}_{0.41} \text{Ti}_{0.59})_{0.98} - (\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$
2	$\text{Pb}_{0.98} \text{Sm}_{0.02} [(\text{Zr}_{0.43} \text{Ti}_{0.57})_{0.98} - (\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$
3	$\text{Pb}_{0.98} \text{Sm}_{0.02} [(\text{Zr}_{0.45} \text{Ti}_{0.55})_{0.98} - (\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$
4	$\text{Pb}_{0.98} \text{Sm}_{0.02} [(\text{Zr}_{0.47} \text{Ti}_{0.53})_{0.98} - (\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$
5	$\text{Pb}_{0.98} \text{Sm}_{0.02} [(\text{Zr}_{0.49} \text{Ti}_{0.51})_{0.98} - (\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$
6	$\text{Pb}_{0.98} \text{Sm}_{0.02} [(\text{Zr}_{0.51} \text{Ti}_{0.49})_{0.98} - (\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$
7	$\text{Pb}_{0.98} \text{Sm}_{0.02} [(\text{Zr}_{0.53} \text{Ti}_{0.47})_{0.98} - (\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$
8	$\text{Pb}_{0.98} \text{Sm}_{0.02} [(\text{Zr}_{0.55} \text{Ti}_{0.45})_{0.98} - (\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$

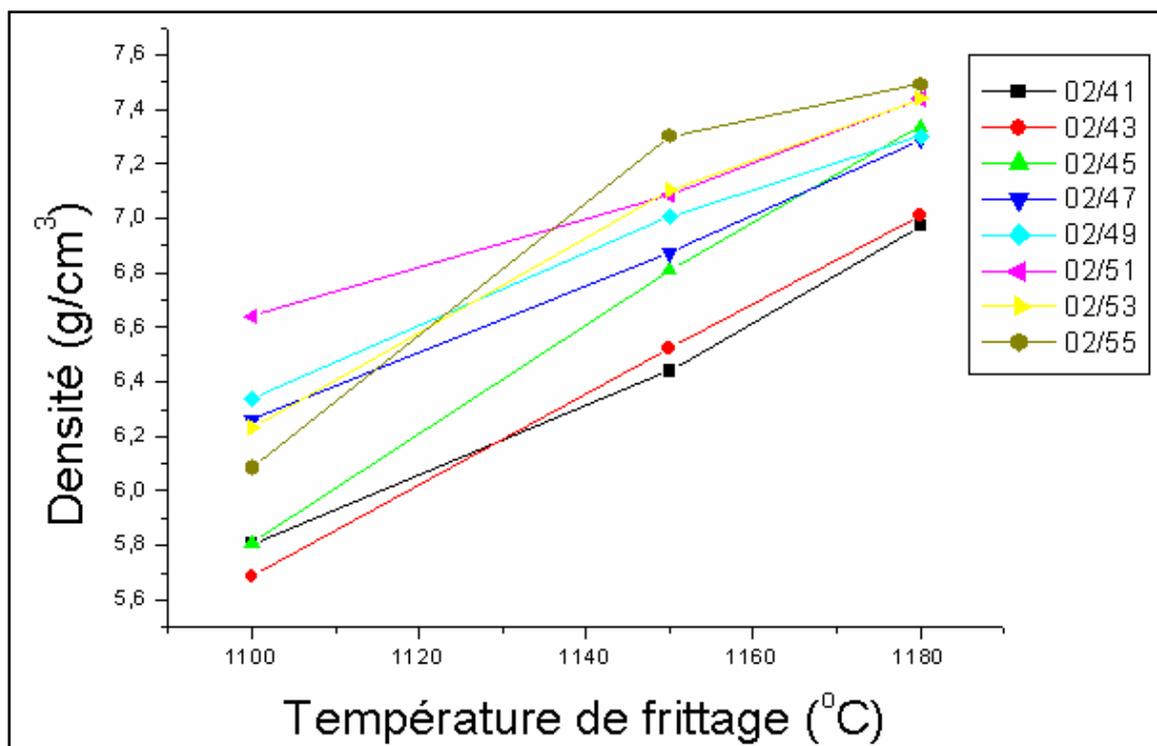
### 3- Résultats et discussion

#### 3-1- Etude morphologique des céramiques *PZT-SFN*

##### 3-1-1- La densité

##### ❖ Evolution de la densité en fonction de la température de frittage

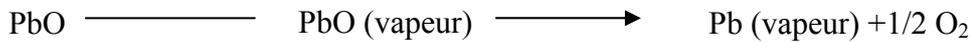
L'étude de la densité est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage optimale. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [13]. La température optimale de frittage est déterminée à partir du diagramme de la densité en fonction de la température de frittage  $d = f(T)$ . La densité maximale correspond au produit de meilleure qualité électrique (faibles pertes diélectriques). La figure III.1 rassemble Les courbes de la densité de tous les échantillons PZT-SFN en fonction de la température de frittage.



*Figure III.1* : Evolution de la densité en fonction de la température de frittage.

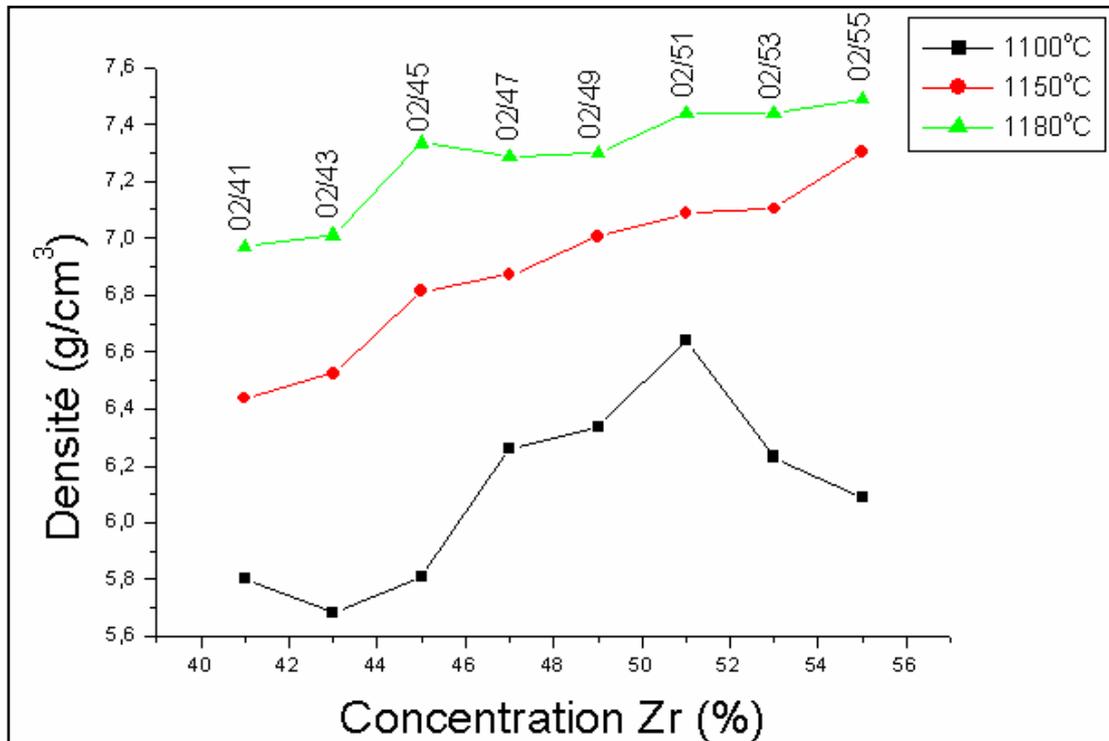
On observe la même allure pour l'ensemble des courbes : la densité est minimale pour une température de frittage  $T_F = 1100^\circ\text{C}$ , elle commence à croître jusqu'à atteindre une valeur maximale à une température de frittage  $T_F = 1180^\circ\text{C}$ , ce qui signifie que la température optimale de frittage est  $1180^\circ\text{C}$ . L'augmentation de la densité implique une diminution du nombre et de dimension des pores, donc le volume de la maille diminue et par conséquent la structure devient plus compacte. La température de frittage optimale dépend de plusieurs facteurs tels que : l'addition des impuretés, la vitesse de frittage, le temps de maintien ainsi que la quantité de  $\text{PbZrO}_3$  ajoutée pour minimiser la volatilisation de  $\text{PbO}$ .

La température optimale de frittage correspond à l'équilibre évaporation – recondensation de  $\text{PbO}$ , établi selon la réaction [14] :



### ❖ Evolution de la densité en fonction de la composition

La figure III.2 représente l'évolution de la densité, des différents échantillons de PZT-SFN frittés à 1100, 1150, 1180°C en fonction de la concentration de Zirconium.

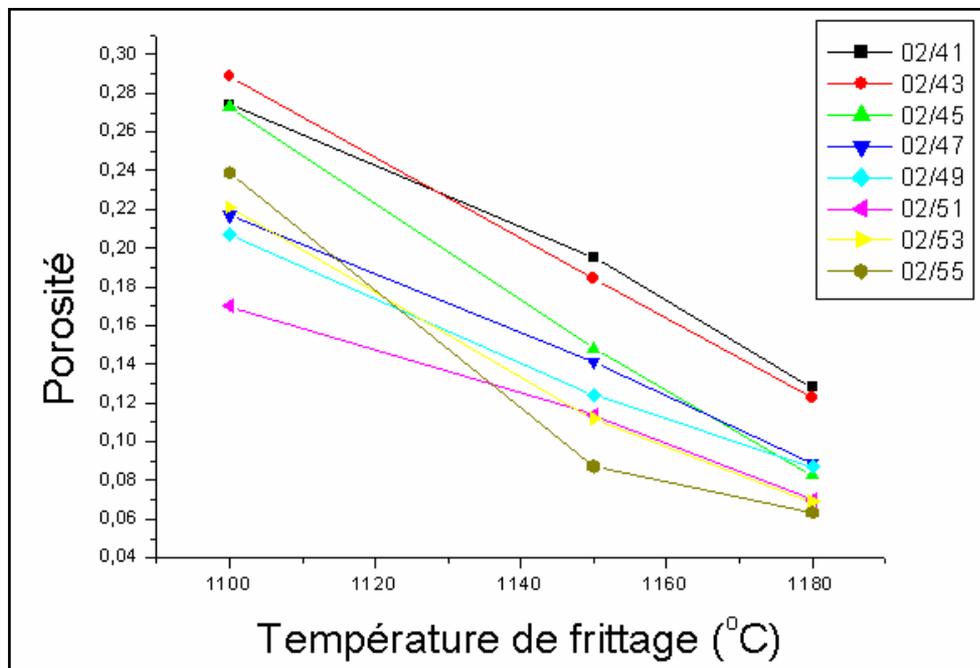


**Figure III.2 :** Evolution de la densité en fonction de la concentration de Zr (%).

La figure III.2 montre que la densité augmente pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes températures de frittage avec l'augmentation de la concentration de Zr, et prend des valeurs maximales à 1180°C, à cette température la densité atteint une valeur maximale de 7.492g/cm<sup>3</sup> (93.65% de la densité théorique) à Zr = 55%.

### 3-1-2- La porosité

Le suivi de la variation de la porosité en fonction de la température de frittage pour tous les échantillons est rapporté sur les courbes de la figure III.3.

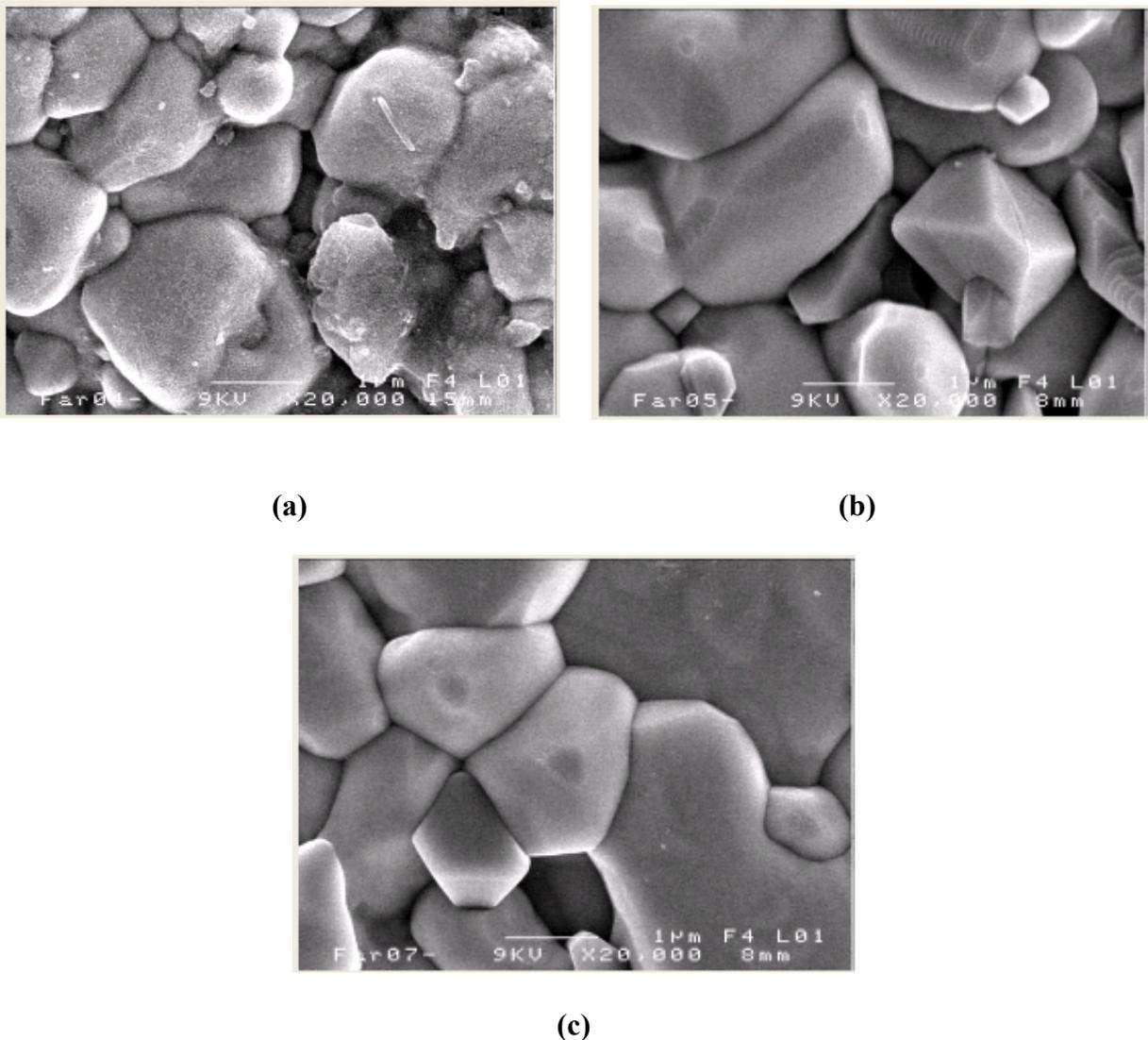


**Figure III.3** : Variation de la porosité en fonction de la température de frittage.

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

### 3-1-3- Microstructure

La microstructure des céramiques PZT-SFN avec 47% (a), 49% (b) et 53% (c) de la concentration de Zr est représentée sur la figure III.4. Celle-ci a été obtenue pour une température de frittage à 1180 °C. A première vue, les trois compositions semblent homogènes et il ne semble pas y avoir de grains de la phase pyrochlore qui sont identifiables par leur forme pyramidale [15]. Les ruptures aux joints de grains sont synonymes d'un bon frittage.



**Figure III.4** : Les photographies prises par le microscope électronique à balayage pour les trois compositions frittés à 1180 °C :

- (a)-  $\text{Pb}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})_{0.98} - (\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$
- (b)-  $\text{Pb}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.49}\text{Ti}_{0.51})_{0.98} - (\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$
- (c)-  $\text{Pb}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})_{0.98} - (\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$ .

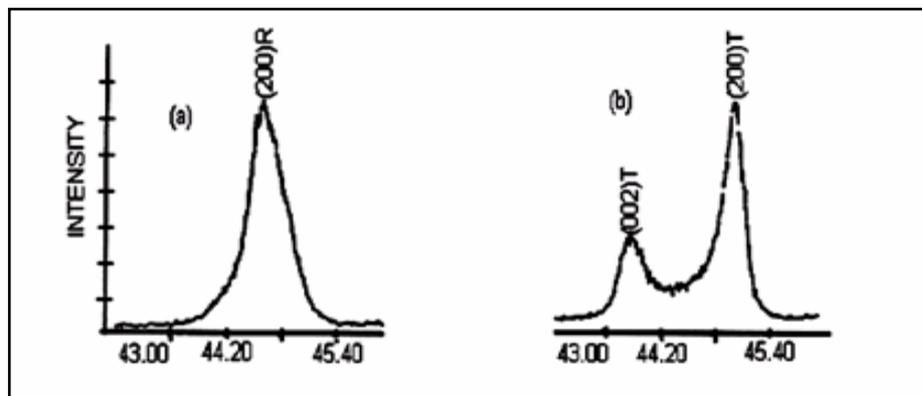
On remarque que le diamètre moyen des grains augmente significativement avec l'augmentation du taux de Zr. La taille moyenne des grains est 1,718  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon (a) avec 47% de Zr. Par contre, pour l'échantillon (b) la taille moyenne des grains est plus grande (2,167  $\mu\text{m}$ ). Dans le cas de la céramique (c) avec 53% de Zr, la taille moyenne des grains est plus grande que celle de (a) et (b) (de l'ordre 2,605  $\mu\text{m}$ ) et la distribution granulométrique est plus large (figure III.4-c). L'augmentation de la taille des grains peut avoir à l'origine de la diminution des lacunes d'oxygène dans le PZT [16].

### 3-2- Etude structurale des PZT-SFN

#### 3-2-1- Analyses par diffraction des rayons X

Afin d'établir la ligne de transition de phase de nouveau matériau de céramique de type Zirconate-Titanate de plomb contenant des dopants tels que l'Oxyde de Niobium  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , l'Oxyde de Fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , l'Oxyde de Samarium  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , nous avons entrepris une étude par la méthode "d'addition géométrique".

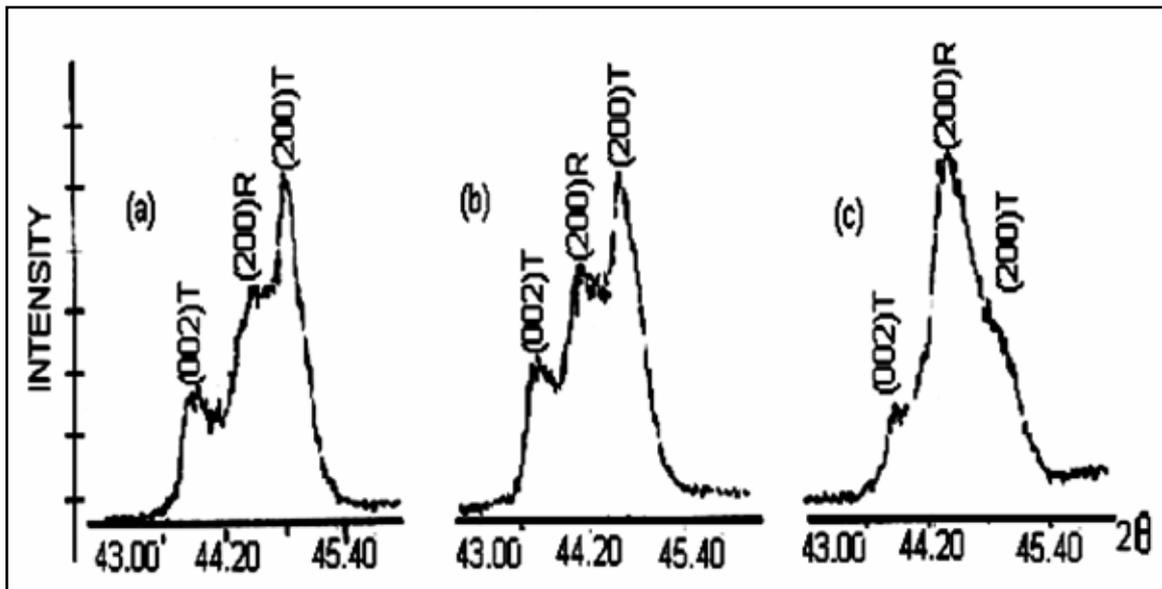
En dessous de la température de Curie, la structure de la céramique piézoélectrique de type PZT se présente sous la forme de deux phases : l'une tétragonale (T) correspondant à la composition riche en Titane, l'autre rhomboédrique (R) correspondant à la composition riche en Zirconium. Dans la structure rhomboédrique (R), la raie (200) reste inchangée (fig. III.5-a). Dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002) [17] (fig. III.5-b).



*Figure III.5* : Spectres de diffraction typiques des phases : tétragonale (T) et rhomboédrique (R).

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

L'allure des raies diffractées par les échantillons où coexistent les deux phases tétragonale et rhomboédrique (T+R) peut être représentée par trois types de diagramme de diffraction [18] (fig. III.6-a, b, c).



**Figure III.6 :** Les différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R)

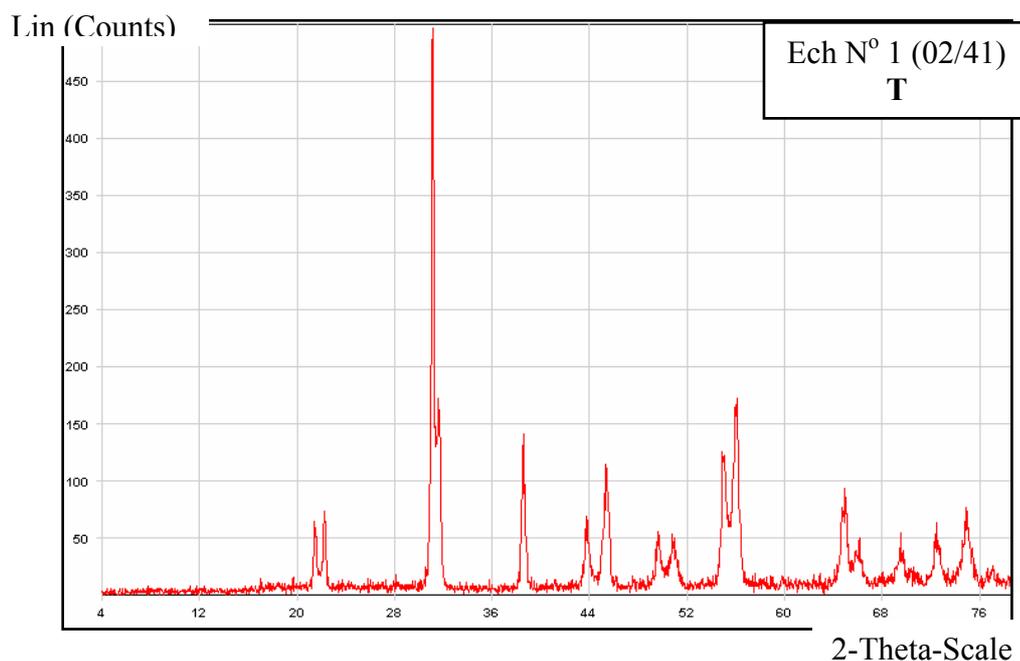
Il est à noter que de nombreux chercheurs ont reporté que la coexistence des phases tétragonale (T) et rhomboédrique (R) peut être détecté dans plusieurs régions du spectre de diffractogramme, elle n'est pas comprise dans telle ou telle région du spectre. Le tableau III.2 ci-dessous résume les régions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

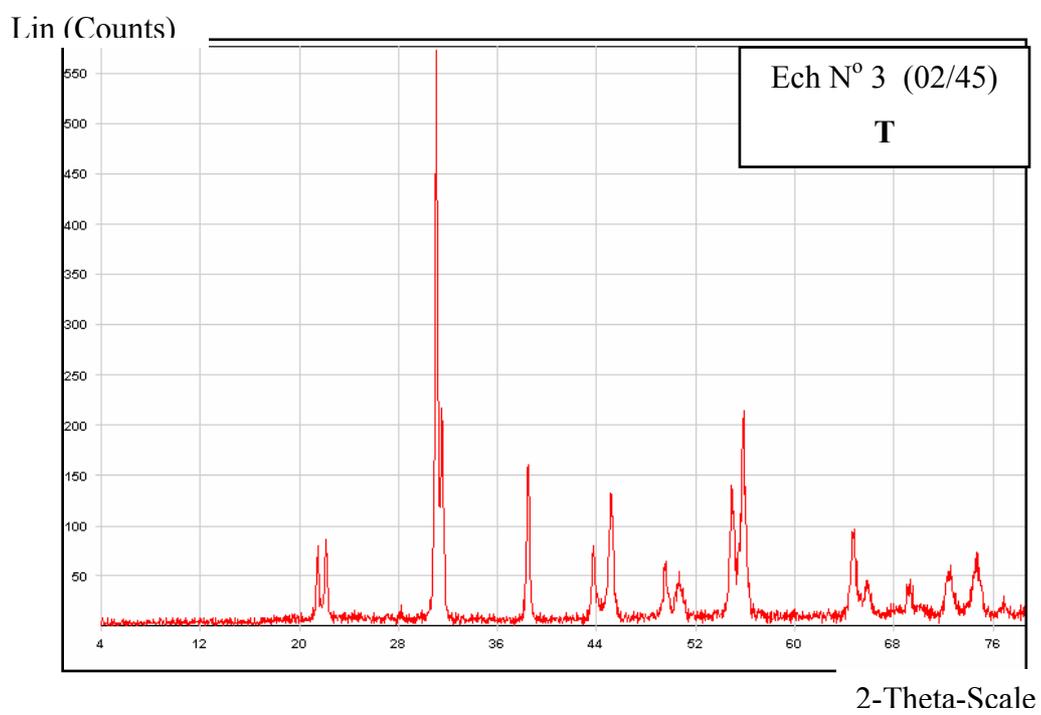
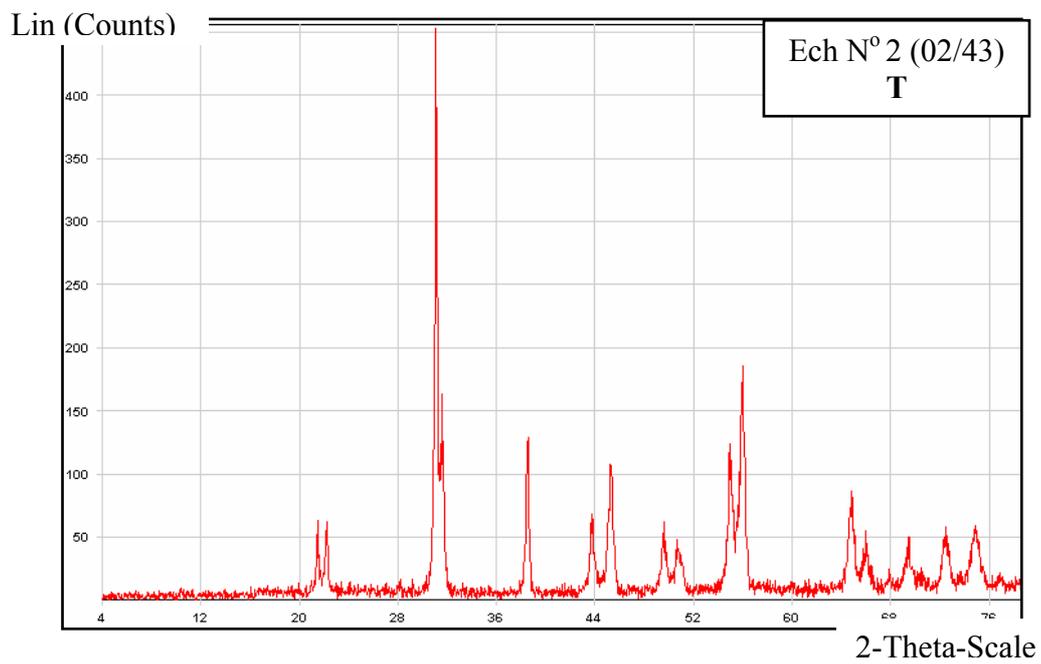
**Tableau III.2** : Région de coexistence des phases Tétragonale-Rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant.

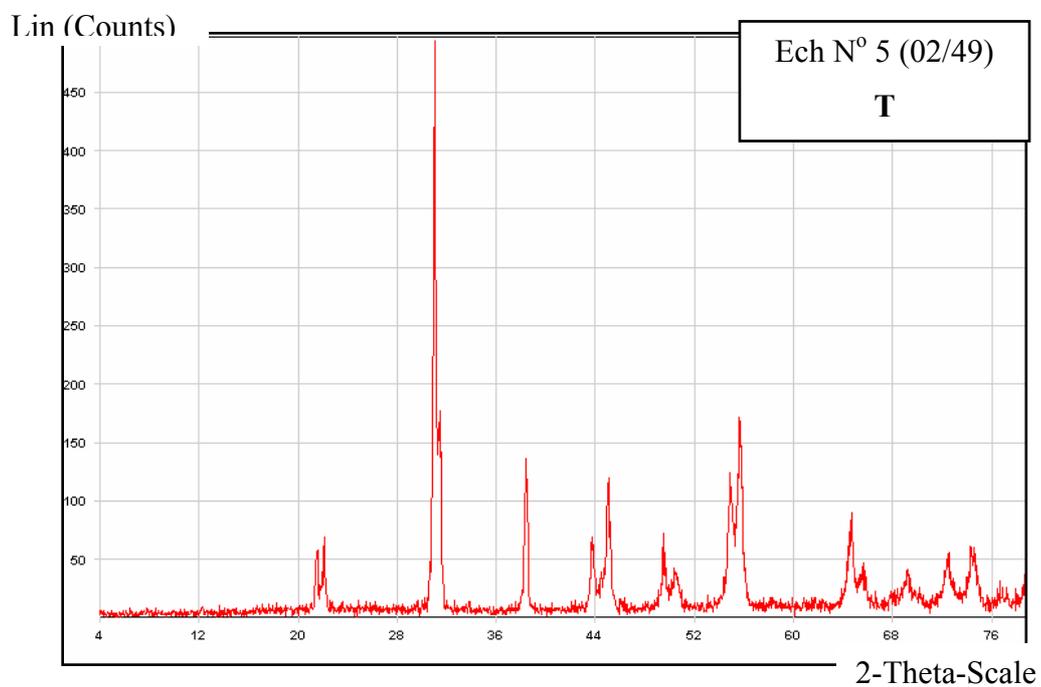
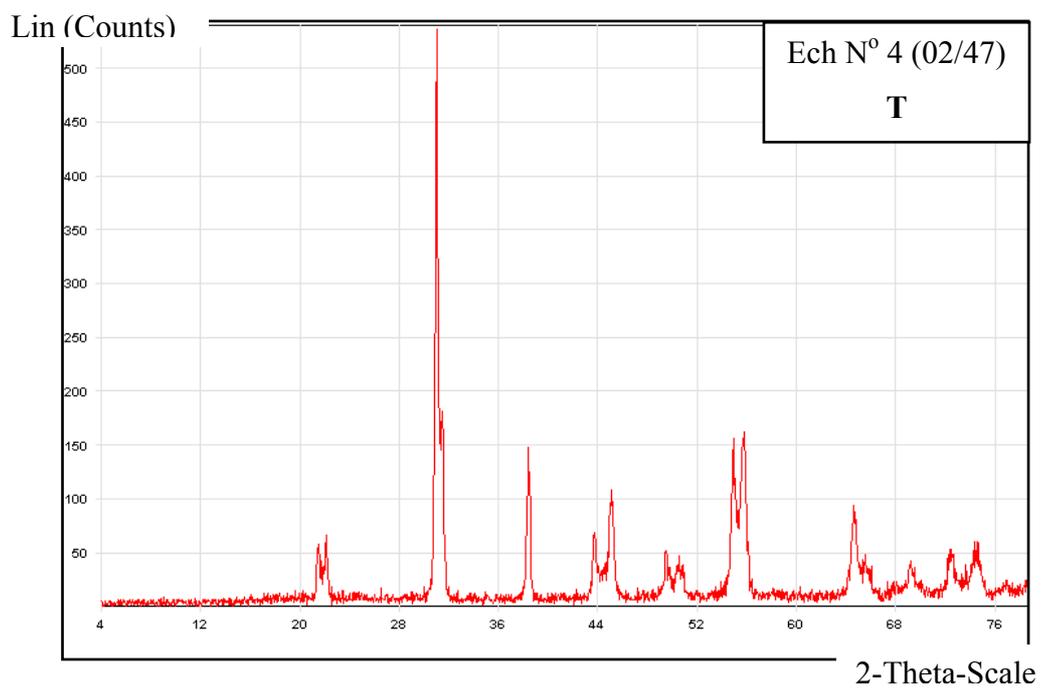
2θ	(HKL) <sub>T</sub>	(HKL) <sub>R</sub>
21-23	(001) et (100)	(100)
30-33	(101) et (110)	(110) et (10-1)
37-40	(111)	(111) et (11-1)
43-47	(002) et (200)	(200)
53-56	(112) et (211)	(211) et (2-1-1) et (21-1)

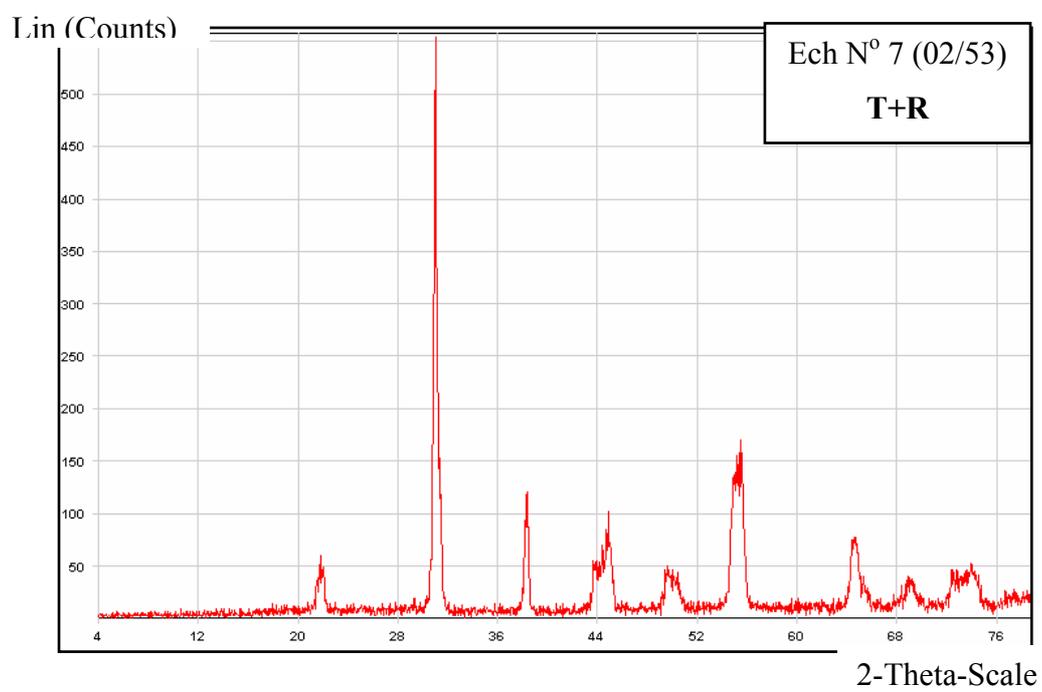
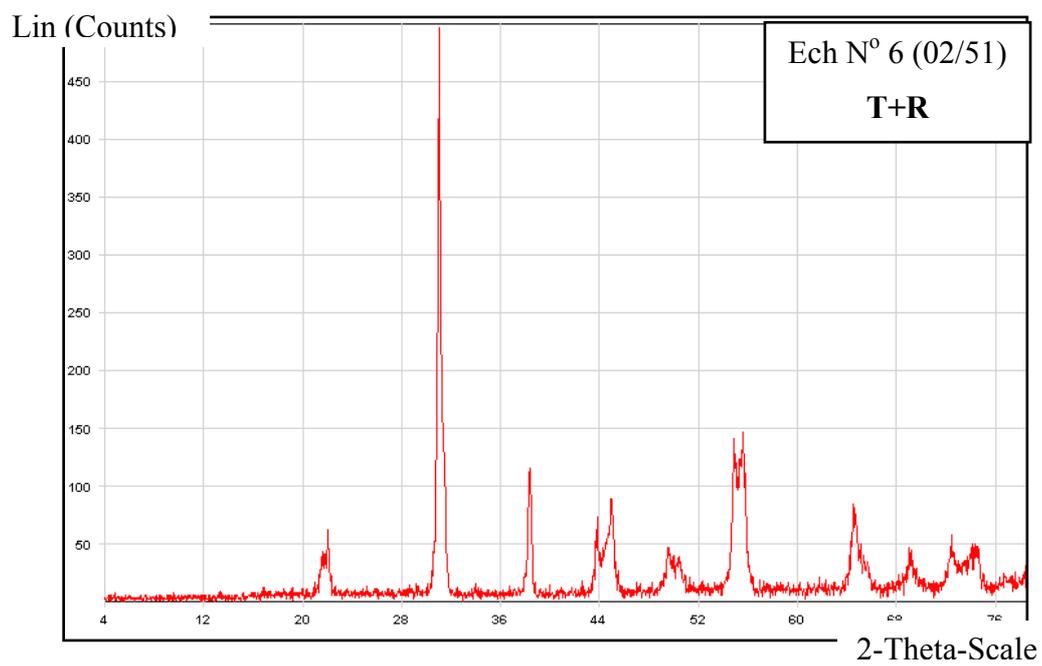
Les composés frittés  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y})\text{O}_3-x\text{Sm}(\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})\text{O}_3$  sont soigneusement broyés, puis analysés par diffraction des rayons X pour établir les phases cristallographiques: tétragonale, rhomboédrique et tétragonale-rhomboédrique. Les échantillons frittés ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D500 utilisant le rayonnement  $K_\alpha$  du cuivre ( $\lambda_{\text{Cu } K\alpha 1} : 1.54056 \text{ \AA}$ ). Les diagrammes de diffraction sont enregistrés dans le domaine angulaire  $4^\circ < 2\theta < 80^\circ$  qui semble être suffisant pour l'identification des différentes phases. La diffraction des rayons X sur tous les échantillons de PZT-SFN est effectuée à l'ambiante.

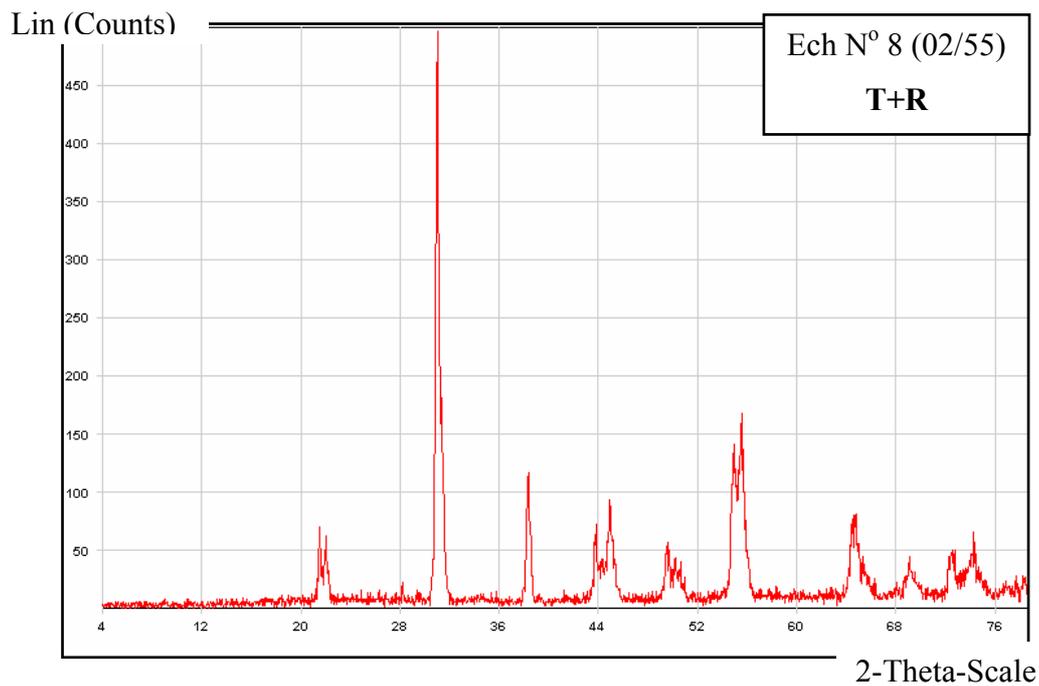
Les résultats des rayons X concernant notre série de composition frittés à  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  (voir **annexe I**), et à  $1180 \text{ }^\circ\text{C}$ , sont illustrés sur la figure III.7 et par le tableau III.3.











**Figure III.7** : Les diagrammes de rayons X des céramiques de PZT-SFN frittés à 1180 °C.

**Tableau III.3** : Nature des phases cristallographiques à 1180 °C.

Concentration en Zr%	Nature des phases
41	T
43	T
45	T
47	T
49	T
51	T+R
53	T+R
55	T+R

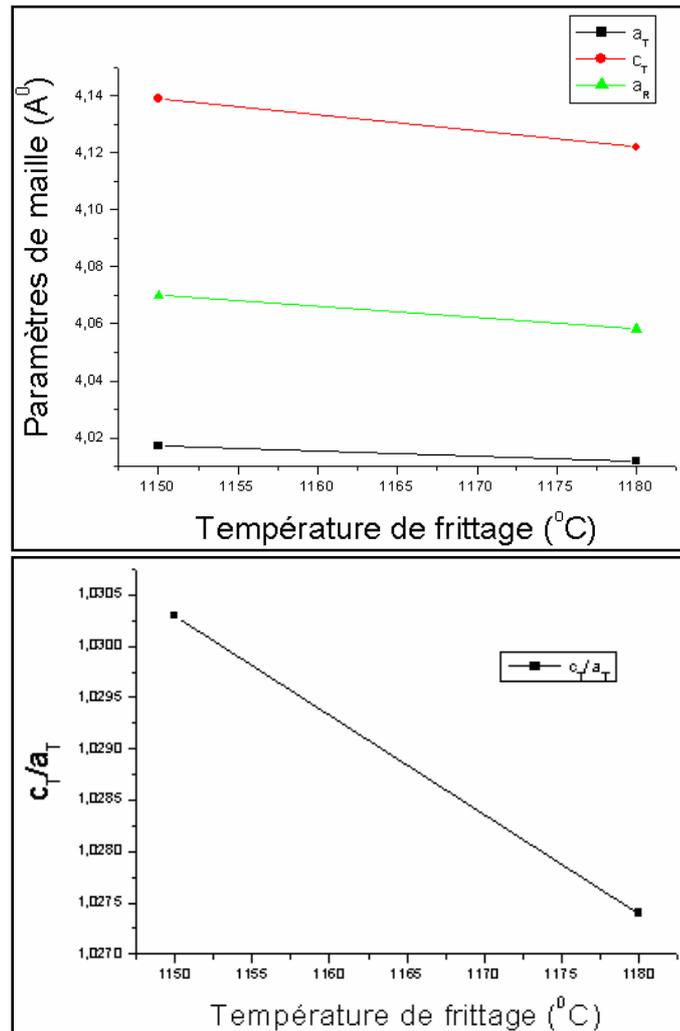
A partir de ces résultats, on constate qu'il y a une région où les deux phases T et R coexistent. Cette région est détectée pour les compositions : Zr = 51%, Zr = 53% et pour Zr = 55%. Par contre les compositions correspondent à  $Zr \leq 49\%$ , montrent sans ambiguïté que le matériau obtenu est de structure tétragonale.

### 3-2-2- Evolution des paramètres de maille des PZT-SFN

#### ❖ Evolution des paramètres de maille en fonction de la température de frittage

Compte tenu de l'intérêt que nous portons aux changements des paramètres de maille en fonction de la température, nous avons étudié l'influence de la température de frittage (à 1150 °C, 1180 °C) sur les paramètres de maille des deux structures tétragonale et rhomboédrique de l'échantillon N° 8 (02/55).

La figure III.8 montre une illustration de l'évolution des paramètres de maille ( $a_R$ ,  $a_T$ ,  $c_T$ ) et le rapport de distorsion  $c_T/a_T$  en fonction de la température de frittage.

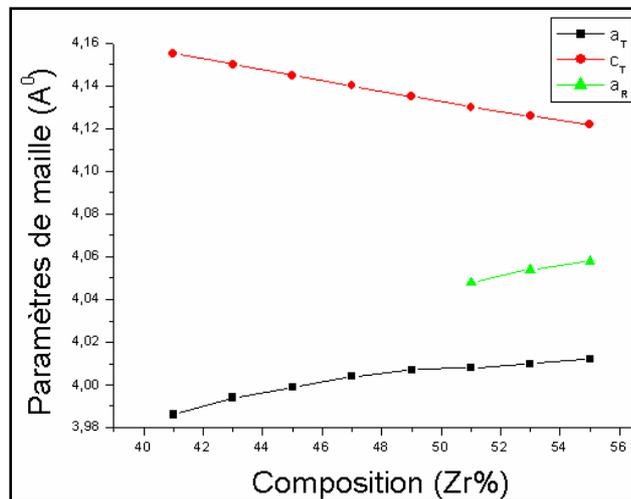


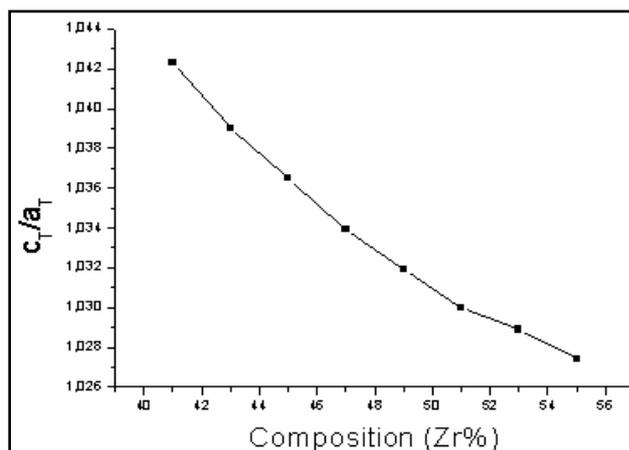
**Figure III.8** : Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion de l'échantillon N° 8 (02/55) en fonction de la température de frittage.

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

### ❖ Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition

A une température fixe à 1180 °C, nous avons étudié l'évolution des paramètres de maille de la solution  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y})\text{O}_3-x\text{Sm}(\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})\text{O}_3$  en fonction de la composition en Zr (figure III.9). On constate que ces paramètres sont très sensibles à la variation de la composition, et la distorsion de la structure pérovskite  $c_T/a_T$  diminue lorsque la concentration en Zr croît. La phase tétragonale montre que le paramètre  $a_T$  augmente et  $c_T$  diminue quand la concentration de Zr augmente. Le paramètre  $a_R$  de la phase rhomboédrique augmente avec l'augmentation de la concentration de Zr.





**Figure III.9 :** Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction de la composition en Zr (%).

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

### 3-3- Etude des propriétés diélectriques

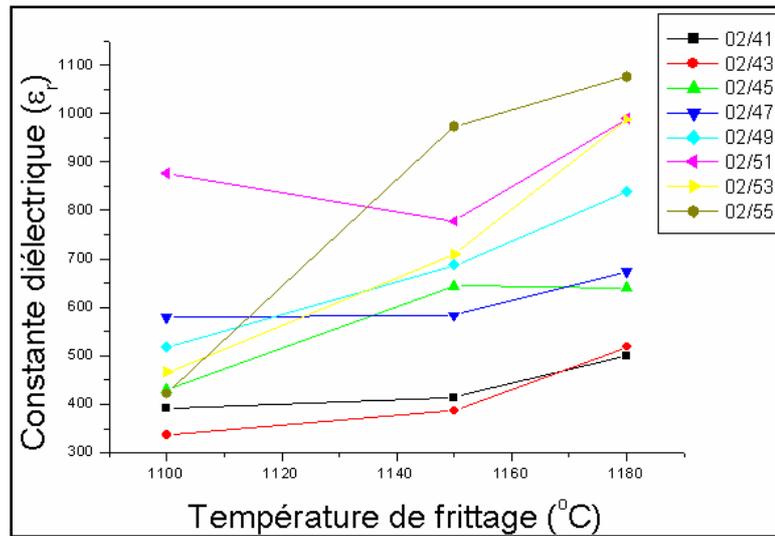
Lorsqu'on prend uniquement en considération les propriétés diélectriques on choisit de préférence un matériau non polaire, car cela permet d'obtenir une haute résistivité, une forte constante diélectrique et une faible perte diélectrique. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un analyseur multifréquences LCR mètre combiné à un four programmable (0 °C-1200 °C) avec une vitesse de chauffage de 2 °C/min et à une fréquence de 1kHz.

#### 3-3-1- La constante diélectrique ( $\epsilon_r$ )

##### ❖ Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage

L'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage pour l'ensemble des échantillons est représentée par la figure III.10. On constate que la permittivité diélectrique augmente avec l'augmentation de la température de frittage, et atteint des valeurs maximales à 1180 °C.

L'échantillon N° 08 (02/55) présente une meilleure valeur de la constante diélectrique (1075,896) comparable avec des autres valeurs des compositions frittés à 1180 °C.



**Figure III.10** : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage.

### ❖ Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température

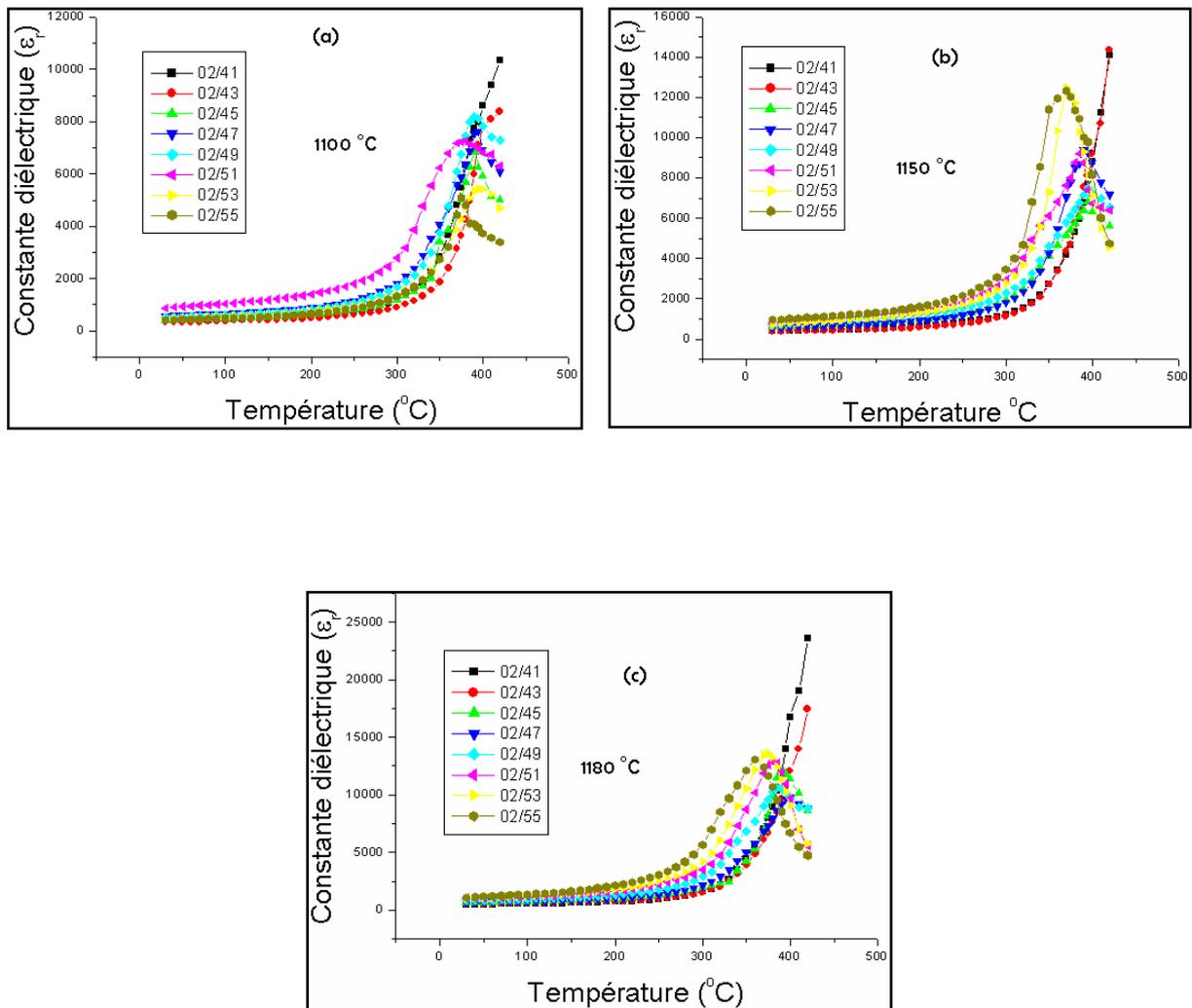
Les mesures de la variation de la constante diélectrique en fonction de la température ont pour principal objectif de : déterminer et comparer la température de transition ferr-para électrique pour des échantillons dopés et non-dopés.

Les figures III.11 (a, b, c) donne l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour 1kHz comme fréquence de mesure, les résultats sont donnés pour les températures de frittage 1100, 1150, 1180 °C. Les courbes ci-dessous montrent que les différents échantillons gardent pratiquement la même allure quelque soit la température de frittage.

La constante diélectrique  $\epsilon_r$  augmente avec la température dans le domaine de la ferroélectricité, elle passe par un maximum qui correspond à la température de Curie, puis décroît dans la zone où la céramique n'est plus ferroélectrique. Notons que, l'échantillon N° 7 (02/53), présente une valeur de la constante diélectrique allant jusqu'à 13583,036 et

l'échantillon N° 8 (02/55), sa constante diélectrique est de 13072,59 à la température de frittage 1180 °C.

Les deux échantillons N°1 (02/41) et N°2 (02/43) présentent une exception dans l'évolution de  $\epsilon_r(T)$ . En fait, la constante diélectrique augmente continûment en fonction de la température, donc ces échantillons ne possèdent pas un point de Curie pour une température comprise entre (0, 420 °C) [19, 20].

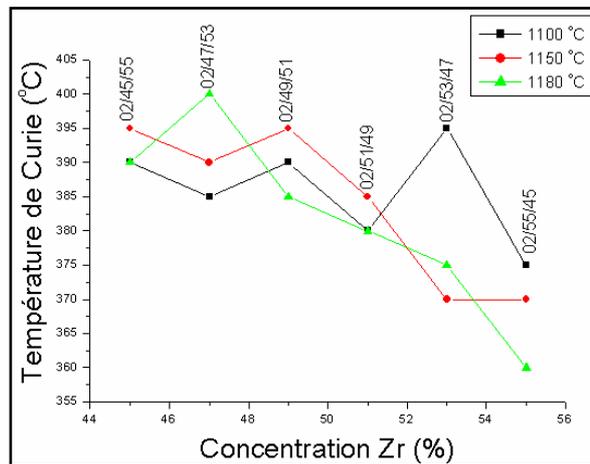


**Figure III.11** : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons : a) 1100 °C, b) 1150 °C, c) 1180 °C.

En dessous de la température de transition ( $T_c$ ), la distorsion de la structure pérovskite sous l'influence de la température est accompagnée d'un déplacement relatif des ions. Ceci engendre la majeure partie de la polarisation spontanée à l'échelle de la maille. Ainsi, les ions  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  et  $Pb^{2+}$  n'occupent plus respectivement le centre et les sommets de la maille, ils sont

décalés dans l'une des directions principales du réseau cristallin. Ceci donne lieu à une polarisation spontanée de plus en plus importante jusqu'à atteindre une valeur maximale à  $T_C$ . Ces évolutions de la polarisation avec  $T_C$  permettent d'expliquer la valeur de  $\epsilon_r$  à cette température.

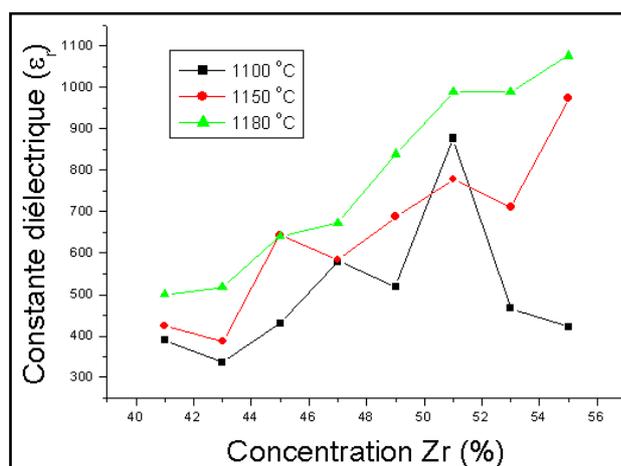
La température de transition  $T_C$  correspond à la valeur maximale du pic de la constante diélectrique. La figure III.12 donne l'évolution de la température de Curie en fonction de la concentration de Zr (%) pour les trois températures de frittage. A la température de frittage 1100 °C, la température de Curie varie aléatoirement avec le pourcentage de Zr, tandis que pour les deux températures de frittage 1150 et 1180 °C elle varie linéairement avec l'augmentation de Zr. On constate qu'à la température de frittage 1180 °C, les températures de Curie des compositions près de la FMP (d'après les résultats des DRX) sont différentes : l'échantillon N° 7 (02/53)  $T_C = 375$  °C, N° 8 (02/55)  $T_C = 360$  °C.



**Figure III.12** : Evolution de la température de Curie en fonction de la composition en Zr (%).

### ❖ Etude de la constante diélectrique en fonction de la composition en Zr

Le rapport Zr/Ti joue un rôle important sur les propriétés diélectriques des céramiques de type PZT, car au voisinage de la frontière morphotrope de phase la constante diélectrique devient de plus en plus élevée [21]. La figure III.13 présente la variation de la constante diélectrique en fonction de la composition en Zr aux températures de frittage 1100 °C, 1150 °C, 1180 °C.



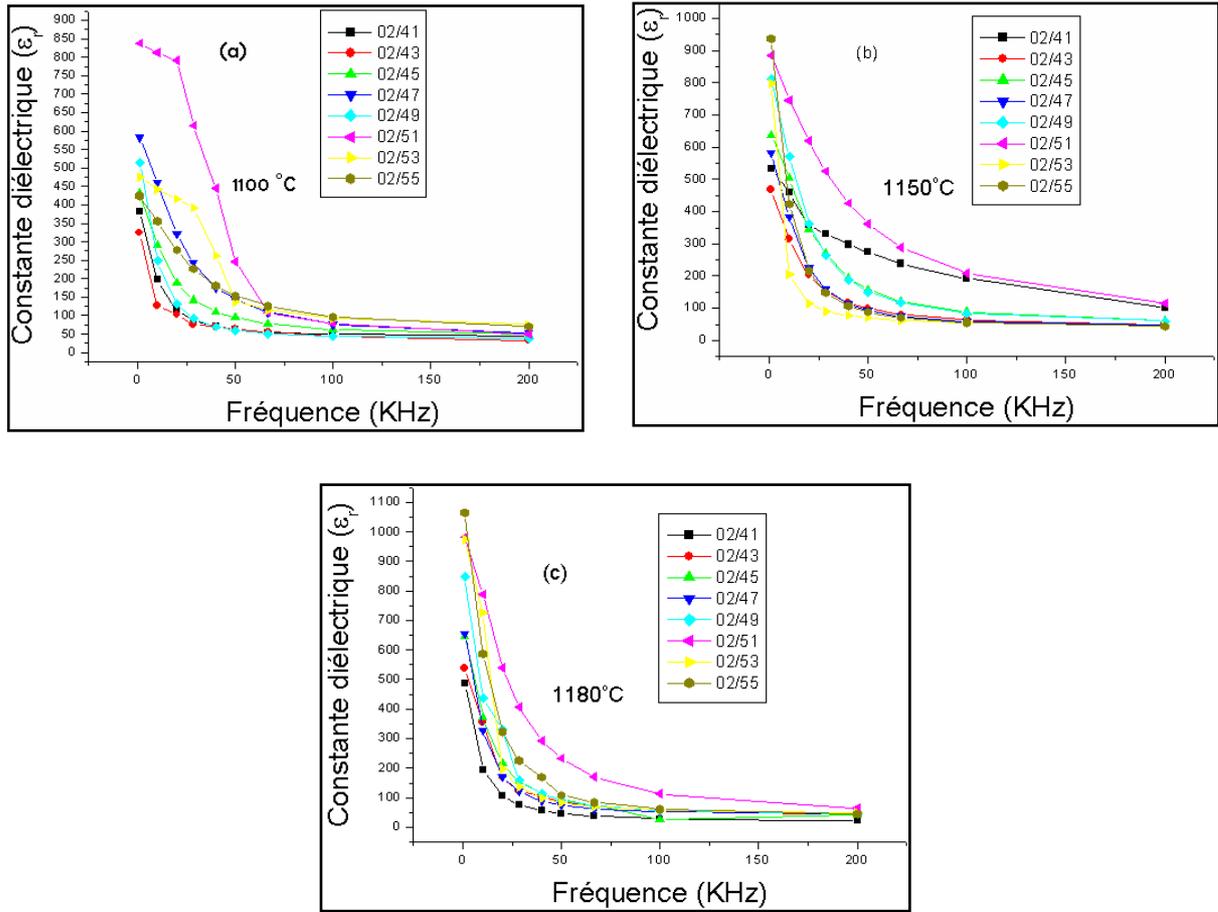
**Figure III.13** : Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la composition en Zr aux différentes températures de frittage.

A la température de frittage 1100 °C, on observe que la constante diélectrique augmente avec la concentration de Zr jusqu'à atteindre l'échantillon N° 6 puis diminue pour les compositions N° 7 et 8. Pour les températures de frittage 1150 °C et 1180 °C, la constante diélectrique augmente progressivement avec l'augmentation de la composition et prend un maximum de 1075,896 pour l'échantillon N° 8 (02/55) incluse dans la FMP à la température 1180 °C. Ce maximum d'activité diélectrique peut être expliqué par la présence de plusieurs directions de polarisation spontanée relative à l'existence des deux structures rhomboédrique et tétragonale [22-24].

### ❖ Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence

Les courbes de la figure III.14 (a, b, c) montrent la variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes températures de frittage (1100, 1150, 1180 °C). Sur les courbes  $\epsilon_r = f(F)$ , on constate que les différents échantillons gardent les mêmes allures à différentes températures de frittage, c'est-à-dire la constante diélectrique montre une diminution quand la fréquence augmente pour l'ensemble des échantillons.

Certains auteurs [25, 26] expliquent la valeur maximale de la constante diélectrique à température ambiante et à des valeurs faibles de fréquence par l'existence des différents types de polarisations.



**Figure III.14** : Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence aux différentes températures de frittage :

- a)- 1100 °C
- b)- 1150 °C
- c)- 1180 °C.

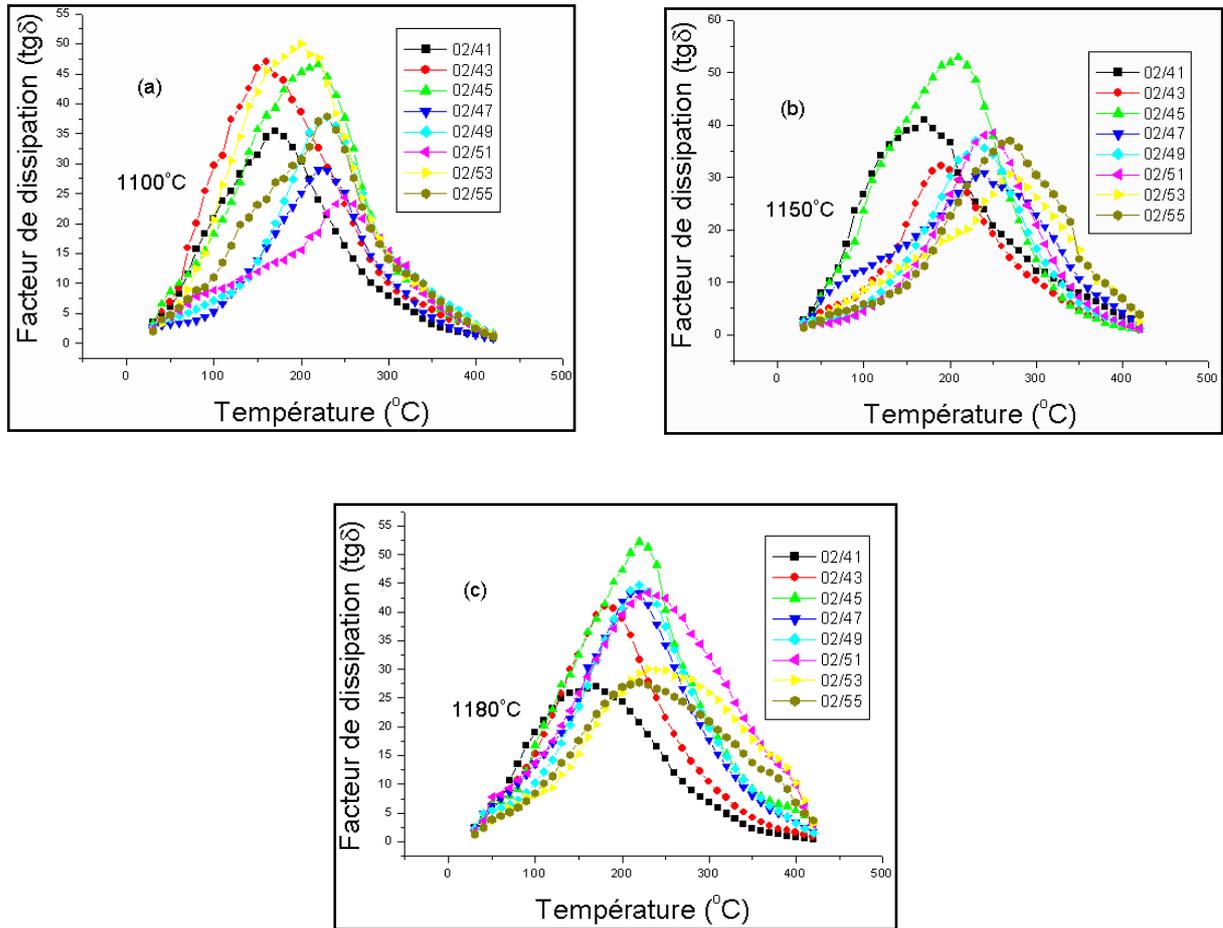
### 3-3-2- Facteur de dissipation (pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ )

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

#### ❖ Evolution de $\text{tg}\delta$ en fonction de la température

Ce facteur qui varie selon la température et la fréquence, joue un rôle important particulièrement dans les circuits à hautes fréquences. Les courbes de la figure III.15 (a, b, c) présentent la variation du facteur de dissipation en fonction de la température pour tous les

échantillons frittés aux différentes températures (1100, 1150, 1180 °C) et à une fréquence de mesure constante de 1kHz.



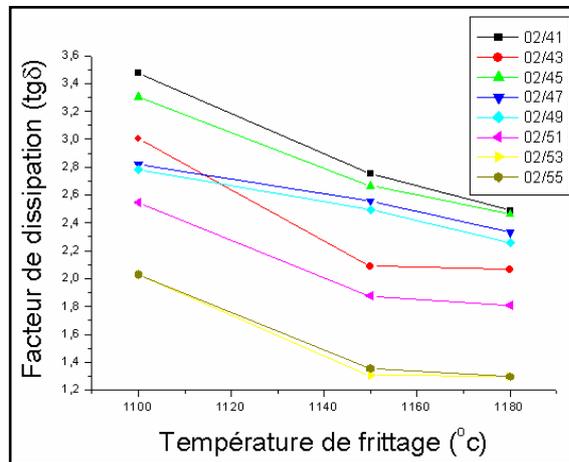
**Figure III.15** : Variation du facteur de dissipation en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons frittés à : a) 1100 °C, b) 1150 °C, c) 1180 °C.

Les courbes donnant les variations de  $\text{tg } \delta$  gardent la même forme (allure) quand on fait varier la température de frittage. L'existence d'une transition de phase F-P se traduit sur ces courbes par une variation plus ou moins brutale des pertes diélectriques.

L'angle des pertes croît avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur maximale à la température de transition, qui traduit un maximum des pertes diélectriques du mélange, puis il diminue. Cette diminution causée par l'augmentation de la température entraîne une détérioration des propriétés du matériau qui sont liées au mouvement des murs de domaines [27, 28].

### ❖ Etude du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage

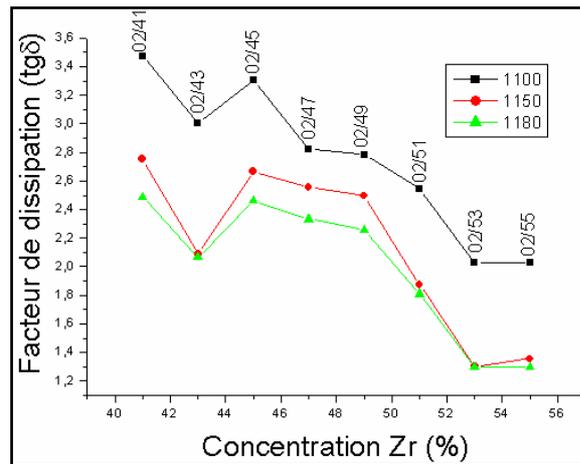
La figure III.16 représente la variation de l'angle des pertes en fonction de la température de frittage (1100, 1150, 1180 °C). On constate que le facteur de dissipation décroît avec l'augmentation de la température de frittage jusqu'à atteindre des valeurs minimales à la température 1180 °C pour l'ensemble des échantillons. A cette température, l'angle des pertes est presque négligeable pour l'échantillon N° 8, N° 7 (de l'ordre 1.3) comparable avec les autres valeurs de différents échantillons.



*Figure III.16* : Variation du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage.

### ❖ Etude du facteur de dissipation en fonction de la composition en Zr

La figure III.17 montre l'évolution des pertes diélectriques en fonction du taux de Zr pour l'ensemble des échantillons frittés aux différentes températures (1100, 1150, 1180 °C).



**Figure III.17** : Variation du facteur de dissipation en fonction de la composition Zr (%).

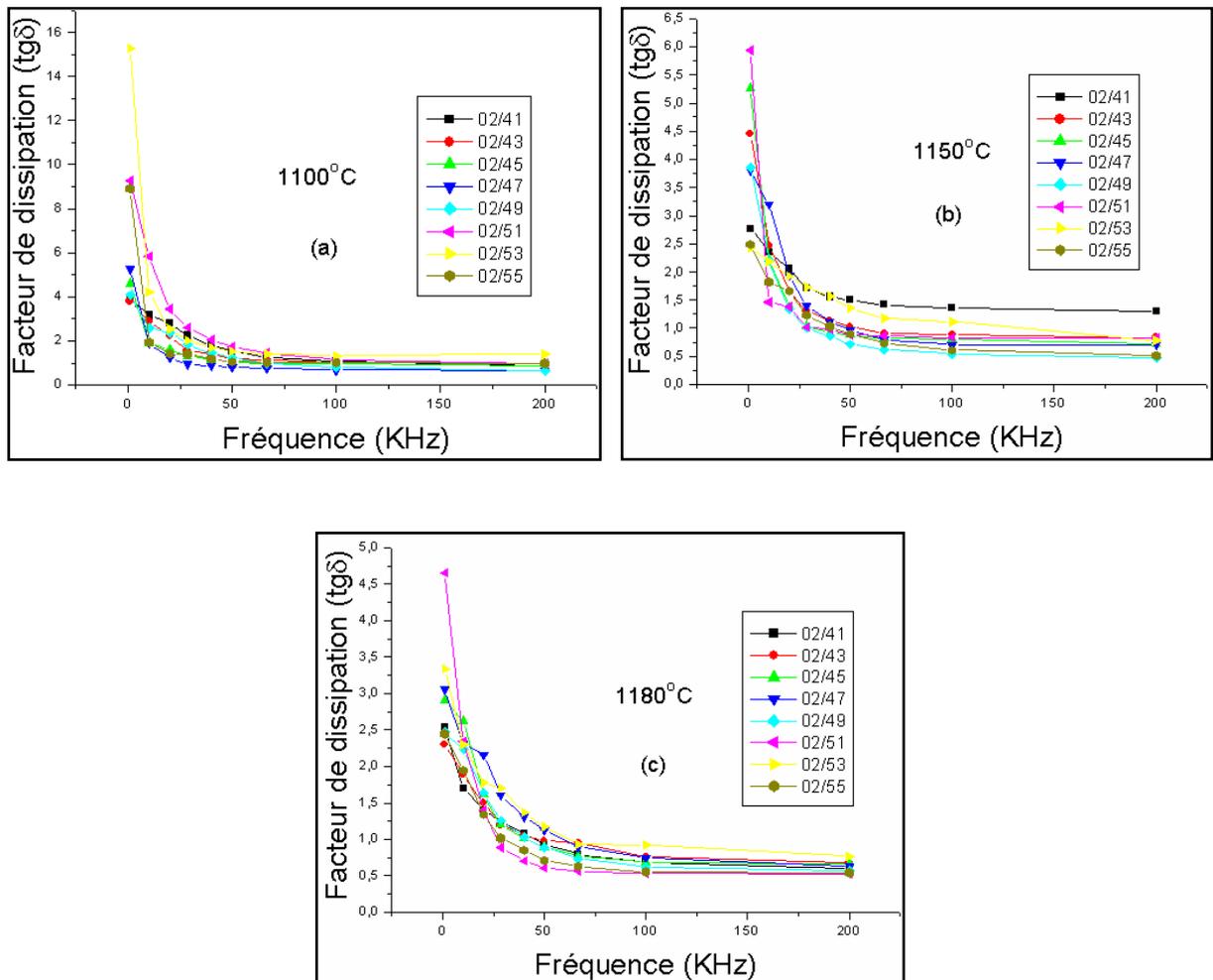
On remarque qu'il y a sur la figure III.17 une diminution des pertes diélectriques avec l'augmentation de la composition, de l'échantillon N° 1 à l'échantillon N°2, puis une augmentation des pertes diélectriques de l'échantillon N° 2 à l'échantillon N°3, à partir de la composition 02/45 (échantillon N°3) on note une diminution de ces pertes jusqu'à atteindre des valeurs minimales au voisinage de la frontière morphotropique de phase (la composition N°7 et N°8). Cette constatation a été observée pour l'ensemble des échantillons frittés aux différentes températures.

### ❖ Etude du facteur de dissipation en fonction de la fréquence

La variation du facteur de dissipation de l'ensemble des échantillons en fonction de la fréquence aux différentes températures est illustrée par les courbes de la figure III.18 (a), (b) et (c).

Sur ces figures, on peut observer très clairement que les valeurs du facteur de dissipation diminuent au fur et à mesure que la fréquence augmente, ceci caractérise un comportement normal pour les ferroélectriques en général [29, 30].

Le résultat tiré à partir de ces courbes est : aux basses fréquences (1 à 100 kHz) les pertes diélectriques sont très importantes qu'aux hautes fréquences, elles deviennent presque négligeables à 200 kHz.

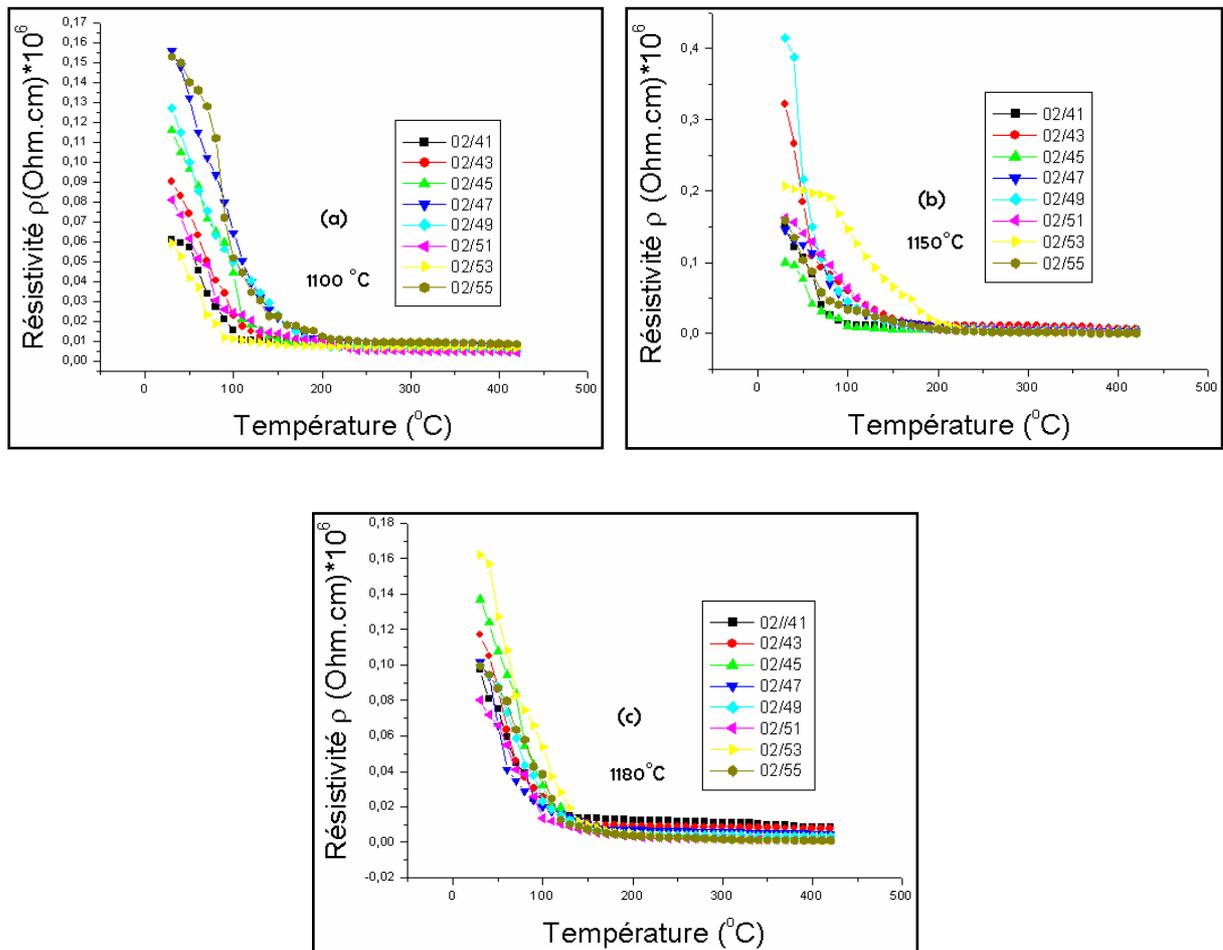


**Figure III.18** : Evolution de l'angle des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour tous les échantillons.

### 3-3-3- la résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité électrique ( $\gamma$ )

#### ❖ Etude de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température

L'étude de la variation de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes températures (1100, 1150, 1180 °C) est représentée sur les figures III.19 et III.20.

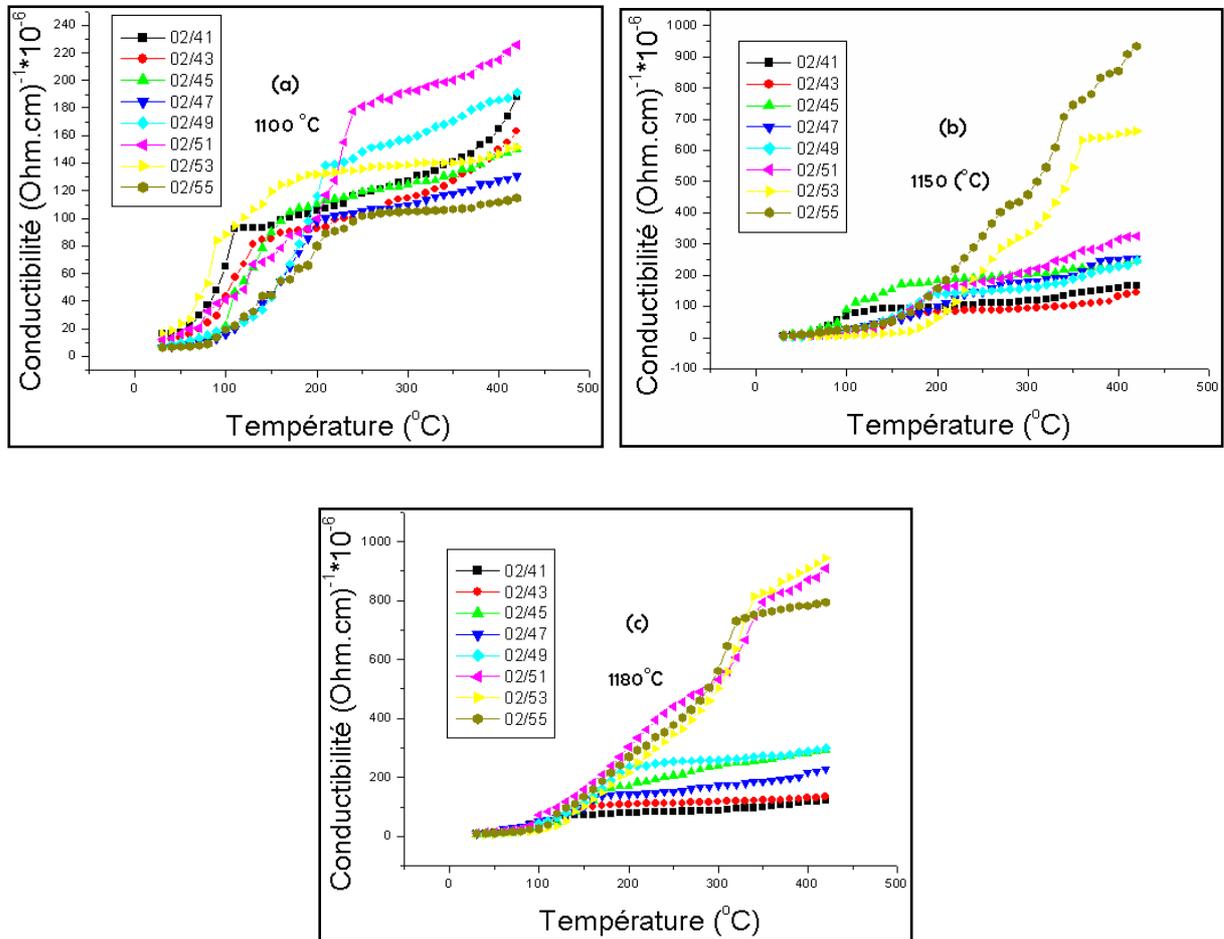


**Figure III.19** : Variation de la résistivité en fonction de la température :  
a) 1100 °C, b) 1150 °C, c) 1180 °C.

Sur les courbes  $\rho = f(T)$ , on constate que la résistivité des matériaux de type PZT diminue avec l'augmentation de la température, car à haute température l'énergie thermique peut être suffisante pour rompre quelques liaisons ioniques ou covalentes et entraîne une certaine mobilité des ions. Par exemple, la résistivité décroît de plus en plus pour l'échantillon N° 8 (02/55) à la température de frittage 1180 °C (à 30 °C,  $\rho = 0,0995 * 10^6 \Omega.cm$ , à 420 °C,  $\rho = 0,00126 * 10^6 \Omega.cm$ ).

La présence des dopants ( $Fe_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Sm_2O_3$ ) entraîne des effets sur la diminution de la résistivité du matériau et par conséquent augmente sa conductibilité. Ceci est dû à la non stoechiométrie du matériau après le dopage qui engendre l'apparition des sites vacants (en Pb ou en O). Ces sites vacants augmentent le nombre de charges dans le matériau ce qui décroît la résistivité du matériau.

En revanche, La conductibilité électrique varie en sens inverse de la résistivité, elle croît avec l'augmentation de la température, par exemple l'échantillon N° 8 (02/55) à la température de frittage 1180 °C à 30 °C,  $\gamma = 10,05 * 10^{-6} (\Omega.cm)^{-1}$ , à 420 °C,  $\gamma = 793,65 * 10^{-6} (\Omega.cm)^{-1}$ .

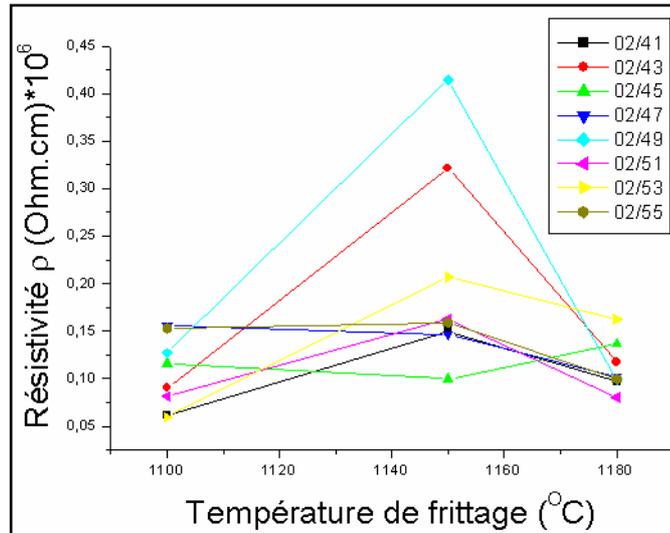


**Figure III.20** : Variation de la conductibilité en fonction de la température

a) 1100 °C, b) 1150 °C, c) 1180 °C.

### ❖ Etude de la résistivité en fonction de la température de frittage

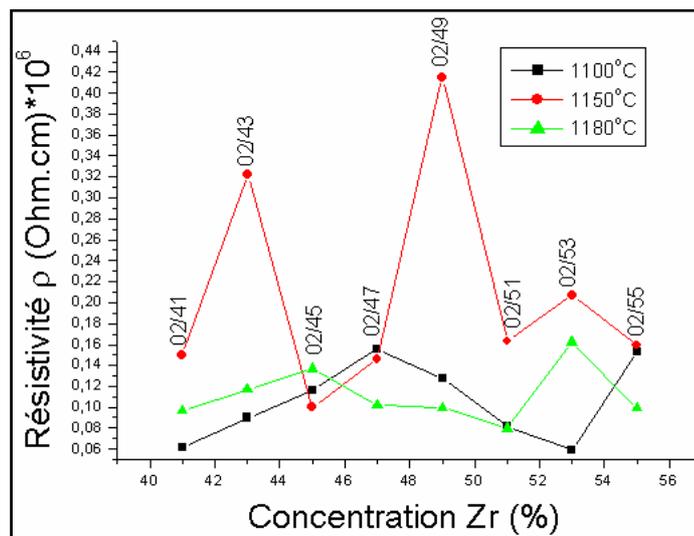
La figure III.21 donne l'effet de la température de frittage sur la variation de la résistivité pour l'ensemble des échantillons. Ces courbes montrent une augmentation de la résistivité en fonction de la température de frittage de 1100 °C à 1150 °C, puis elle diminue à 1180 °C. Sauf l'échantillon N° 3 (02/45) montre un caractère réversible du phénomène.



**Figure III.21** : Variation de la résistivité en fonction de la température de frittage.

### ❖ Etude de la résistivité en fonction du taux de Zirconium

La figure III.22 présente l'évolution de la résistivité en fonction de la concentration de Zr, cette mesure a été réalisée sur l'ensemble des échantillons frittés aux différentes températures (1100, 1150, 1180  $^{\circ}\text{C}$ ). Ces courbes montrent que la résistivité varie d'une façon aléatoire avec la composition en Zr.



**Figure III.22** : Variation de la résistivité en fonction de la composition en Zr (%).

### 3-4- La rigidité électrique

La mesure de la rigidité électrique a été faite pour tous nos échantillons frittés aux différentes températures, par application d'une haute tension qui augmentant progressivement (de 0 à 6 kV) jusqu'au claquage.

L'ensemble des résultats qui concerne la rigidité électrique des différents échantillons sont présentés dans le tableau III.4.

**Tableau III.4** : Valeurs de la rigidité électrique des différents échantillons frittés aux différentes températures.

N° d'échantillon	La tension de claquage (kV/mm)	La tension de claquage (kV/mm)	La tension de claquage (kV/mm)
	T <sub>Frittage</sub> = 1100 °C	T <sub>Frittage</sub> = 1150 °C	T <sub>Frittage</sub> = 1180 °C
N° 1 (02/41)	2,9	4,5	4,2
N° 2 (02/43)	2,7	4,7	4,7
N° 3 (02/45)	2	4,8	3,6
N° 4 (02/47)	> 6	5,2	3,7
N° 5 (02/49)	> 6	5	4
N° 6 (02/51)	> 6	4,5	> 6
N° 7 (02/53)	> 6	4,4	5,2
N° 8 (02/55)	> 6	5,6	> 6

### 3-5- Etude des propriétés piézoélectriques

A fin de confirmer les résultats obtenus par l'étude morphologique des céramiques PZT-SFN, l'analyse par diffraction des rayons X et l'étude des propriétés diélectriques, nous avons étudié les propriétés piézoélectriques des céramiques PZT-SFN pour les trois compositions (N°6-02/51, N°7-02/53, N°8-02/55) près de la FMP.

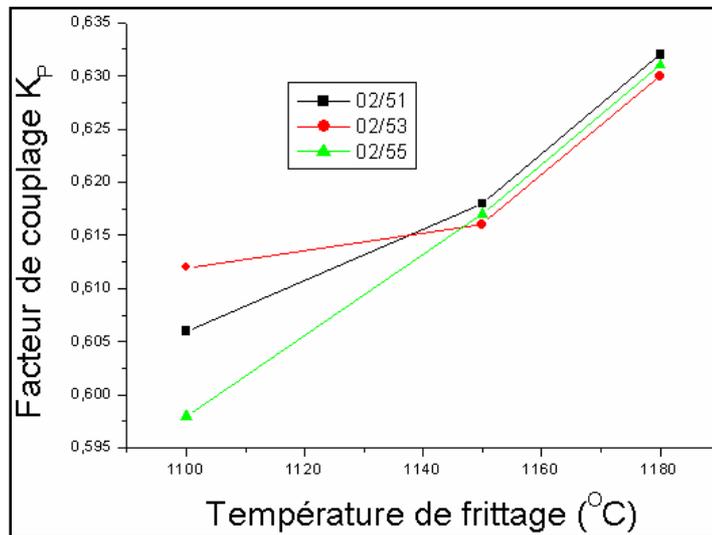
Après 24 heures de l'opération de la polarisation, les coefficients piézoélectriques sont déterminés par la méthode de résonance – antirésonance pour une fréquence de mesure 1kHz.

### 3-5-1- Le facteur de couplage électromécanique planaire $K_p$

#### ❖ Evolution de $K_p$ en fonction de la température de frittage

La figure III.23 montre l'évolution du facteur de couplage  $K_p$  des trois échantillons N° 6, N° 7 et N° 8 en fonction de la température de frittage.

Ce facteur augmente de manière presque linéaire avec l'augmentation de la température de frittage, elle atteint un maximum de 0,632 pour l'échantillon N° 6, 0,63 pour l'échantillon N° 7 et 0,631 pour l'échantillon N° 8 à la température de frittage 1180 °C, ce qui confirme que 1180 °C est la température de frittage optimale.



**Figure III.23** : Variation du facteur de couplage en fonction de la température de frittage.

#### ❖ Evolution de $K_p$ en fonction du taux de Zirconium

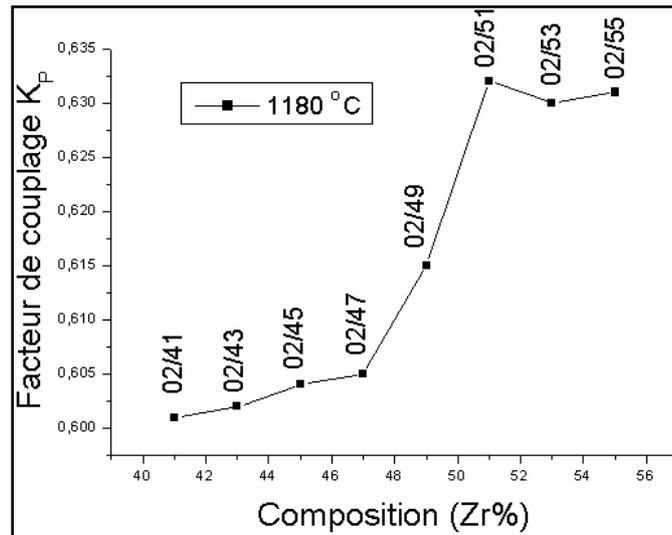
La variation du facteur de couplage électromécanique planaire  $K_p$  est très sensible à la variation de la composition [changement de phase (T, R et T+R)]. Le rapport Zr/Ti varie de 41/59 à 55/45, la figure III.24 représente l'évolution de  $K_p$  en fonction du rapport Zr/Ti à  $T_F = 1180$  °C.

On constate une augmentation du facteur de couplage avec l'augmentation du taux de Zr jusqu'à atteindre une valeur maximale à Zr = 51% ( $K_p = 0,632$ ), en deçà de cette valeur de Zr on observe presque une stabilisation du facteur de couplage électromécanique planaire  $K_p$ , à Zr = 53% la valeur de  $K_p = 0,63$  et pour l'échantillon N° 8 (Zr = 55%) la valeur de  $K_p = 0,631$ .

Heywang [31] et Isupov [32] ont expliqué l'augmentation de  $K_p$  par la prétention suivante:

Pendant la polarisation du matériau, le degré d'alignement des domaines augmente ( $K_p$  augmente) et devient plus élevé dans la région de coexistence des phases tétragonale et rhomboédrique. Cette prétention a été soulignée et confirmée par Dantsiger et Fesenko [33].

On peut dire que le taux de Zirconium pour les compositions appartenant à la FMP est compris entre 51 et 55 %.



**Figure III.24** : Evolution du facteur de couplage en fonction de la composition en Zr (%).

### ❖ Evolution de $K_p$ en fonction de la température

La variation de  $K_p$  en fonction de la température pour les deux compositions N°6 (02/51) et N°7 (02/53) est illustrée par la figure III.25. On observe une augmentation légère du coefficient  $K_p$  avec l'augmentation de la température jusqu'à 175 °C pour l'échantillon N°7 et 200 °C pour l'échantillon N°6, à partir de ces deux températures on constate une diminution progressive du facteur de couplage  $K_p$ .

La diminution de  $K_p$  est due au fait que l'augmentation de la température favorise la mobilité des ions, ceci engendre un bouleversement progressif des moments dipolaires qui s'orientent au hasard.

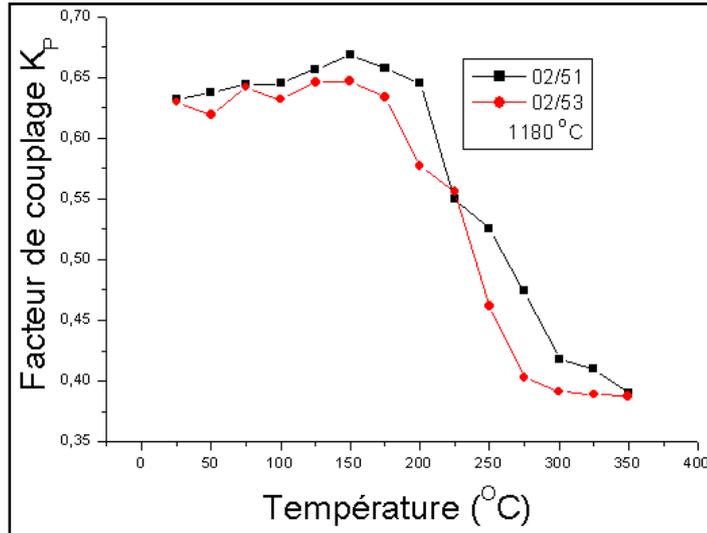


Figure III.25 : Evolution du facteur de couplage en fonction de la température.

### 3-5-2- Le coefficient piézoélectrique de charge $d_{31}$

#### ❖ Variation de $d_{31}$ en fonction de la composition en Zr

La figure III.26 montre la variation du coefficient piézoélectrique de charge  $d_{31}$  en fonction de la composition en Zr à la température de frittage 1180 °C. On remarque clairement que ce coefficient croît avec l'augmentation du taux de Zr et prend des valeurs maximales aux compositions incluses dans la FMP (échantillon N°7 et N°8).

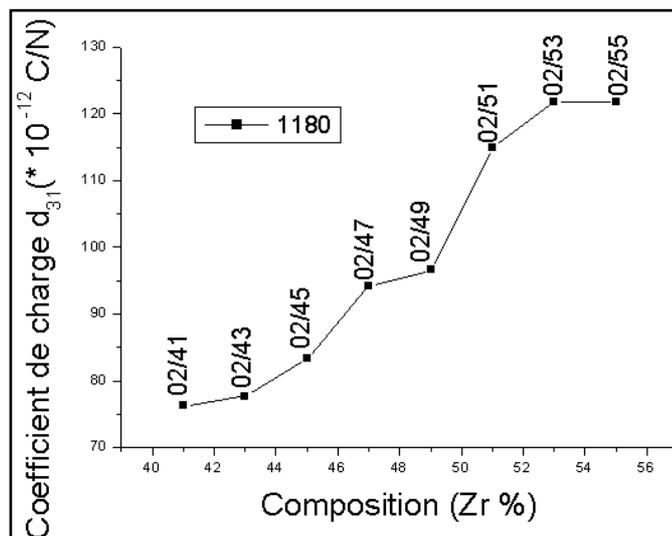
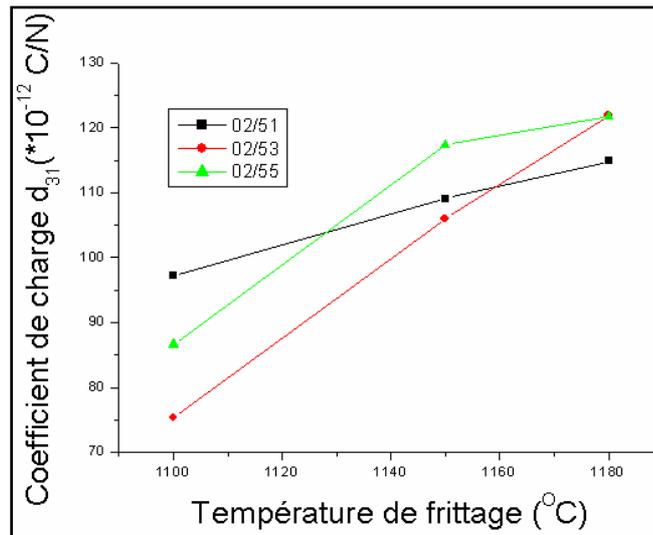


Figure III.26 : Variation du coefficient de charge en fonction de la composition en Zr.

A la région de transition (T+R), la piézoélectricité atteint sa valeur maximale. Ceci est dû aux interactions piézoélectriques des cinq domaines existants ( $71^\circ$ ,  $109^\circ$ ,  $180^\circ$  pour la phase rhomboédrique et  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  pour la phase tétragonale) [24].

### ❖ Variation de $d_{31}$ en fonction de la température de frittage

L'effet de la température de frittage sur la variation de  $d_{31}$  pour les trois échantillons (02/51, 02/53, 02/55) est représenté sur la figure III.27.



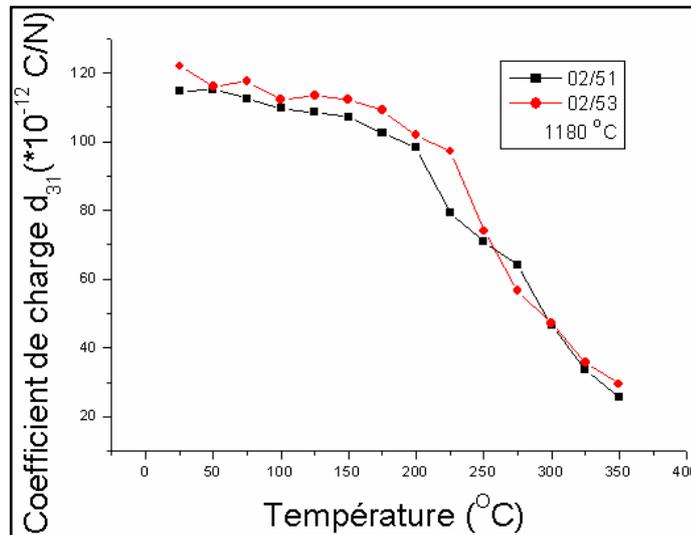
**Figure III.27** : Variation du coefficient de charge en fonction de la température de frittage.

Ces courbes montrent une augmentation du coefficient de charge  $d_{31}$  avec l'augmentation de la température de frittage jusqu'à atteindre une valeur maximale (pour les trois compositions) à la température de frittage optimale. Cette augmentation du coefficient  $d_{31}$  est expliquée par l'augmentation de la taille des grains durant le frittage à haute température [34].

### ❖ Variation de $d_{31}$ en fonction de la température

Si l'on trace l'évolution du coefficient de charge ( $d_{31}$ ) des deux compositions (02/51, 02/53) en fonction de la température (fig. III.28), on constate que ce coefficient diminue légèrement au début avec l'augmentation de la température (jusqu'à  $175^\circ\text{C}$  pour l'échantillon N°7, et  $200^\circ\text{C}$  pour l'échantillon N°6), au-delà de ces deux températures la valeur du

coefficient  $d_{31}$  diminue brutalement. Cette diminution est due aux agitations thermiques qui sont responsables du désordre dans le matériau.



*Figure III.28* : Variation du coefficient de charge en fonction de la température.

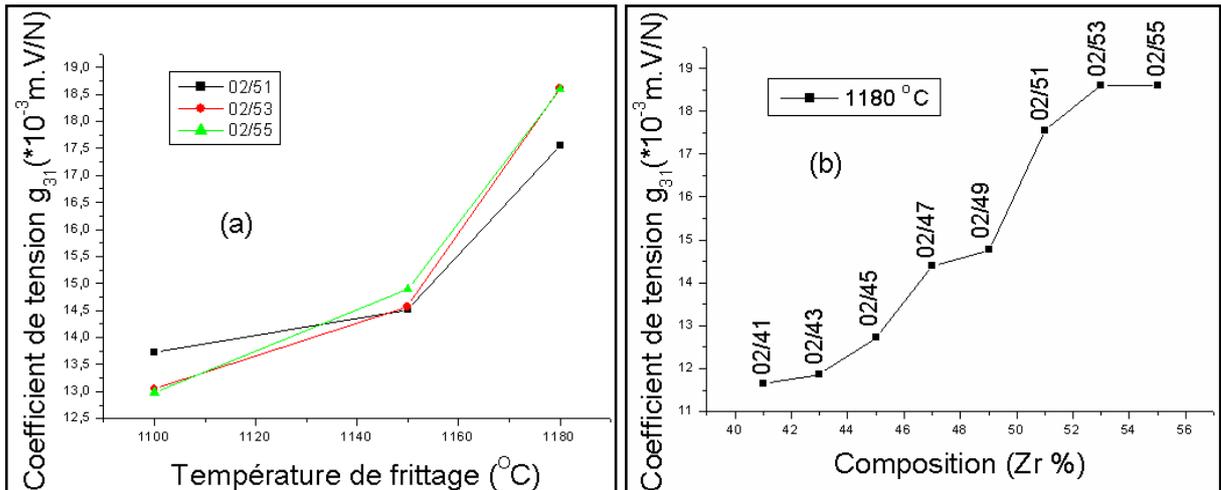
### 3-5-3- La variation du coefficient piézoélectrique de tension $g_{31}$

#### ❖ En fonction de la température de frittage et du taux de Zirconium

Les courbes de la figure III.29 (a), (b) présentent respectivement l'évolution du coefficient de tension  $g_{31}$  en fonction de la température de frittage et en fonction de la composition en Zr.

On note sur la figure III.29 (a), que le coefficient  $g_{31}$  augmente avec l'augmentation de la température de frittage, cette augmentation peut être expliquée par l'augmentation de la taille des grains [35].

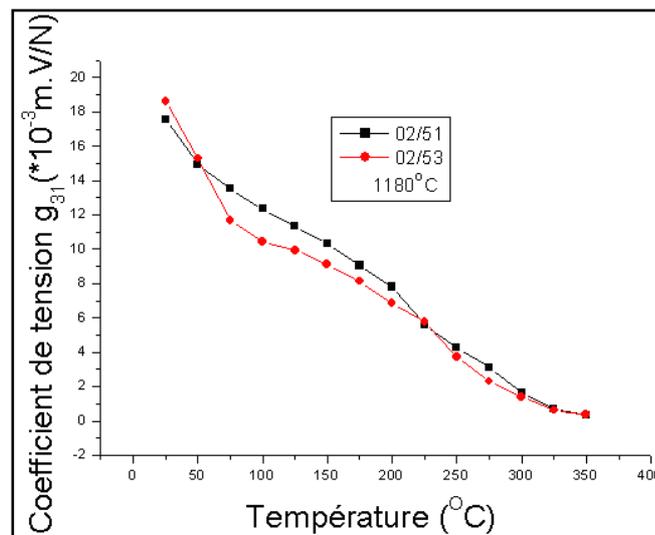
Sur la courbe  $g_{31} = f(\text{la composition en Zr})$  de la figure III.29 (b), on constate qu'en s'approchant de la frontière morphotrope de phase, le coefficient de tension devient de plus en plus grand. A titre d'exemple  $g_{31} = 18,619 \times 10^{-3}$  m.V/N pour la composition N° 7 (02/53) et de  $18,601 \times 10^{-3}$  m.V/N pour la composition N° 8 (02/55).



**Figure III.29** : Evolution du coefficient de tension en fonction de :  
 a) la température de frittage, b) la composition en Zr (%).

### ❖ En fonction de la température

L'étude de l'évolution du coefficient de tension  $g_{31}$  en fonction de la température pour les deux compositions (02/51, 02/53), à une température de frittage égale 1180 °C, est représentée sur la figure III.30. On constate que ce coefficient diminue quand la température augmente. De manière générale les coefficients piézoélectriques évoluent contrairement en fonction de la température. Ce qui aurait pour conséquence une diminution des propriétés piézoélectriques des compositions.



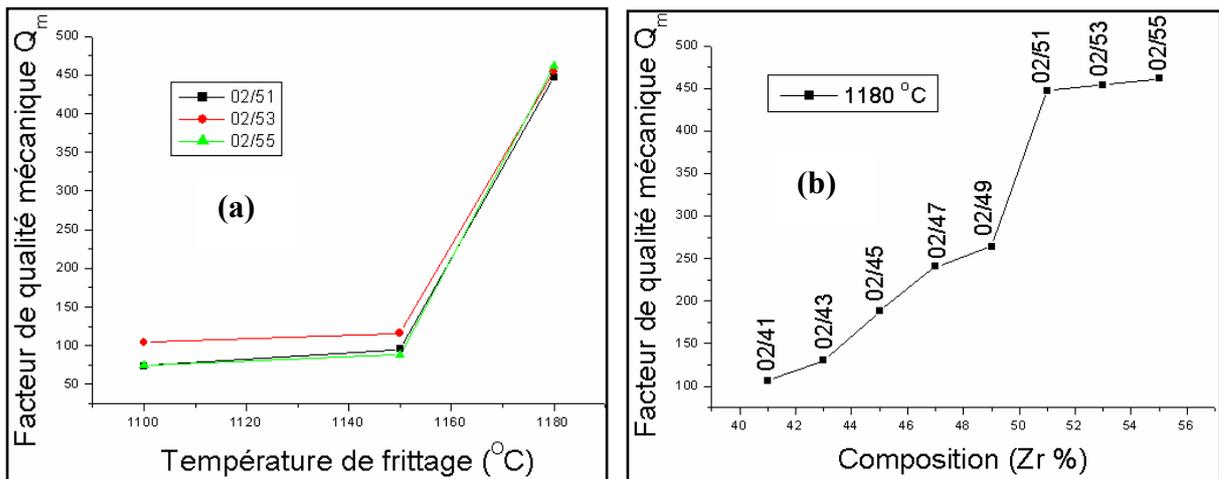
**Figure III.30** : Evolution du coefficient de tension en fonction de la température.

### 3-6- Etude des propriétés mécaniques

#### 3-6-1- Le facteur de qualité mécanique $Q_m$

##### ❖ Evolution de $Q_m$ en fonction de la température de frittage et du taux de Zirconium

L'évolution du facteur de qualité mécanique en fonction de la température de frittage ou en fonction de la composition en Zr est la même que celle pour  $d_{31}$  et  $g_{31}$ . C'est-à-dire, on observe une augmentation du facteur  $Q_m$  avec l'augmentation de la température de frittage pour prendre des valeurs maximales à la température de frittage optimale 1180 °C (fig. III.31-a), et une augmentation aussi avec le taux de Zr jusqu'à atteindre des valeurs maximales pour les trois échantillons (N° 6, N° 7, N° 8) près de la FMP (fig. III.31-b).

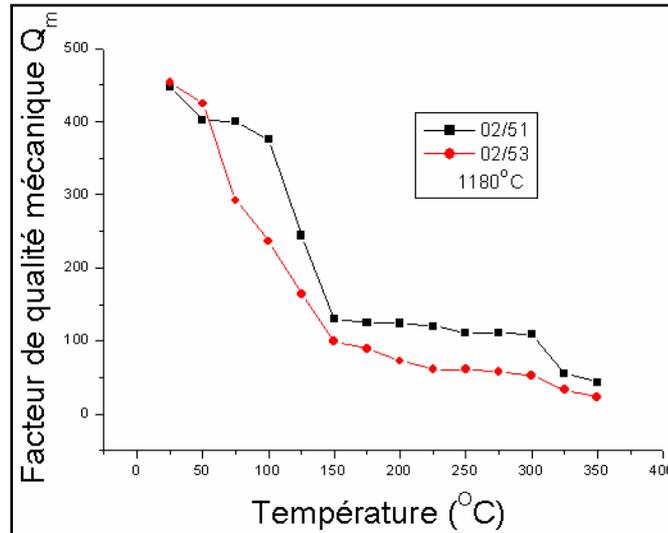


**Figure III.31** : Evolution du facteur de qualité mécanique en fonction de :  
a) la température de frittage, b) la composition en Zr (%).

##### ❖ Evolution de $Q_m$ en fonction de la température

L'influence de la température sur le facteur de qualité mécanique  $Q_m$  est présentée sur la figure III. 32 pour les deux compositions (02/51, 02/53) à la température de frittage 1180 °C.

Ces courbes montrent une diminution continue du facteur de qualité mécanique  $Q_m$  lorsque la température augmente.

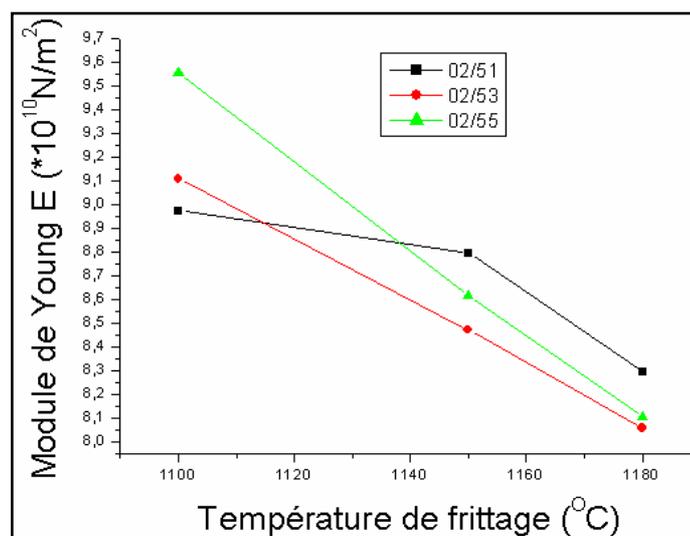


**Figure III. 32** : Evolution du facteur de qualité mécanique en fonction de la température.

### 3-6-2- Le module de Young E

#### ❖ Variation de E en fonction de la température de frittage

La figure III. 33 montre l'évolution du module de Young en fonction de la température de frittage. Les valeurs du module de Young E des trois échantillons diminuent au fur et à mesure que la température de frittage augmente et il atteint des valeurs minimales à la température de frittage optimale (1180 °C).



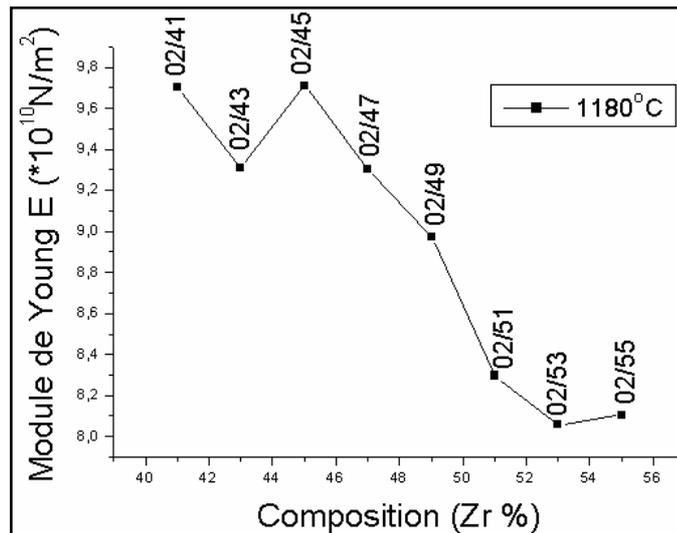
**Figure III.33** : Variation du module de Young en fonction de la température de frittage.

### ❖ Variation de E en fonction de la composition en Zr

L'évolution du module de Young E pour tous les échantillons frittés à 1180 °C, est représentée sur la figure III. 34 en fonction de la composition en Zr.

Cette courbe montre une diminution progressive du module de Young E avec l'augmentation de la composition en Zr jusqu'à atteindre des valeurs minimales (pour les échantillons N° 6-02/51, l'échantillons N° 7-02/53 et l'échantillons N° 8-02/55) au voisinage de la frontière morphotropique de phase.

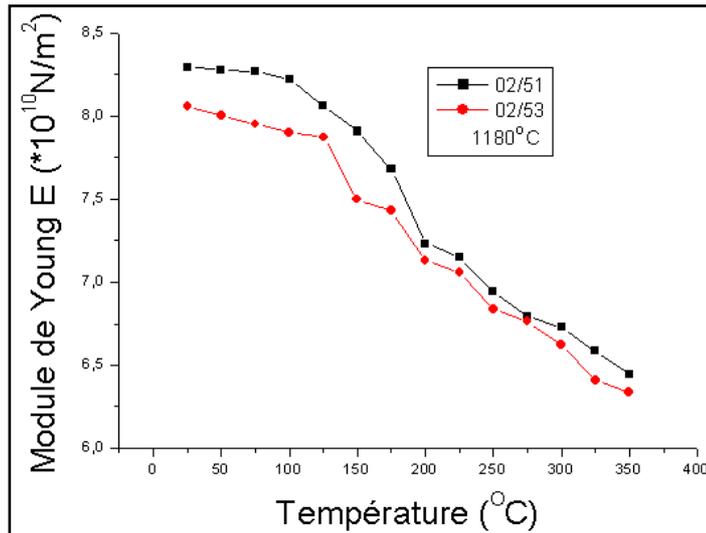
La diminution de ce facteur pourrait être expliqué par la diminution progressive de la tétragonalité (augmentation du taux de Zr) et les forces d'attraction qui empêchent la vibration des dipôles [36].



**Figure III. 34** : Variation du module de Young en fonction de la composition en Zr.

### ❖ Variation de E en fonction de la température

La figure III.35 montre la variation du module de Young en fonction de la température. Sur les courbe  $E = f(T)$ , on constate qu'il y a une diminution de ce module avec l'augmentation de la température.



**Figure III.35** : Variation du module de Young en fonction de la température.

## 4- Conclusion

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

- la morphologie des céramiques.
- la méthode DRX (analyse d'addition géométrique).
- les caractérisations physiques (propriétés diélectriques, piézoélectriques et mécaniques).

pour localiser les compositions des céramiques PZT correspondantes à la zone de coexistence des phases tétragonale-rhomboédrique (T+R) dans le système ternaire de formule générale :  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3-x\text{Sm}(\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})\text{O}_3$ , où  $x = 2\%$ ,  $41\% \leq y \leq 55\%$ .

Les structures cristallographiques des céramiques PZT ont été caractérisées par la méthode habituelle pour ce genre d'étude : DRX. A partir de cette méthode nous avons montré la coexistence de la phase tétragonale- rhomboédrique (T+R) qui se trouve approximativement à  $y = 51-55\%$  à la température de frittage  $1180^\circ\text{C}$ .

L'effet de la température de frittage sur la densité et la porosité a été étudié afin d'optimiser la température de frittage optimale qui correspond à la température  $1180^\circ\text{C}$ .

L'étude de différents coefficients diélectriques, piézoélectriques et mécaniques en fonction de la température montre une dépendance de ces coefficients avec l'évolution de la température. En fait, l'augmentation de la température implique d'une part l'augmentation de la constante diélectrique et les pertes diélectriques. D'autre part, elle implique la diminution de : la résistivité, le coefficient piézoélectrique de charge et le coefficient de couplage planaire, le facteur piézoélectrique de tension, le facteur de qualité mécanique et le module de young.

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

Le facteur de dissipation diminue de façon continue avec l'augmentation de la concentration de Zr (de 41% à 55%).

La constante diélectrique, le facteur de qualité mécanique, le coefficient piézoélectrique de charge, le coefficient piézoélectrique de tension et le facteur de couplage électromécanique planaire présentent des valeurs maximales à  $y = 0.55$ . En revanche, le module de Young a une valeur minimale pour  $y = 0.55$ .

## *Références bibliographiques*

- [1] B. V. HIREMATH, A. I. KINGON, J. V. BIGGERS, *J. Am. Ceram. Soc.* 66, p 790-793, (1983).
- [2] S. S. CHANDRATREYA, R. M. FULTRATH AND J. A. PASK, *J. Am. Ceram. Soc.* 64, p 422-425, (1981).
- [3] B. JAFF, W. R. COOK, H. JAFF, *Piezoelectric Ceramics. Academic Press. London, U. K and N. Y.*, (1971).
- [4] K. KAKEGQWA, J. MOHRI, H. TAKAHASHI, *Solid State Commun. Vol [24], N° 11*, p 769-772, (1977).
- [5] A. SINGH, S. K. MISHRA, R. LAL AND D. PANDEY. *Coexistence of tetragonal and rhombohedral phases at the morphotropic phase boundary in PZT powders I. X- ray diffraction studies. Ferroelectrics, Vol.163*, p 103-113, (1995).
- [6] P. ARI- GUR AND L. BENGUIGUI, *Sol. Stat. Common*, 15, p 1077-1079, (1974).
- [7] O. TOMEJI, ET al, *Perovskite formation process in Pb(Ti, Zr)O<sub>3</sub> Ceramics containing SiO<sub>2</sub>, Japan*, (1973).
- [8] A. RICHARD ET al, *J. Am. Ceram. Soc.* 56 [9], p 486-488, (1973).
- [9] L. BENGUIGUI, *Solid state Common*, 11[6], p 825, (1972).
- [10] A. ISUPPOV, *Sov. Phys. Solid State* 12, p 1084, (1970).
- [11] N. UCHIDA AND T. IKEDA, *J. Appl. Phys, Japan* 4, p 867, (1965).
- [12] A. I. KINGON, P. J. TERBLANCHE AND J. B. CLARK, *Ceramics international* 8, p 108, (1982).

- [13] KELLY, M. LEONARD, C. TANTIGATE AND A. SAFARI, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 80 N°4, P 957, (1997).
- [14] R. B. ATKIN AND R. M. FULRATH, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 80 N°5, p 265, (1971).
- [15] Z. KIGHELMAN, *Films minces relaxeur-ferroélectriques à base de  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  : élaboration, propriétés diélectriques et électromécaniques*, Thèse de doctorat école polytechnique de Lausanne, P 156, (2001).
- [16] O. OHTAKA, R. VON DER MUHL, J. RAVEZ, *Journal of the American Ceramic Society*, vol 78, N°3, p 805-808, (1995).
- [17] A. I. KINGON, P. J. TERBLANCHE ET J. B. CLARK, *Ceramics intn*, 8 (1982) 108.
- [18] L. CHUC, *Ouvrage Scien. Phys. Techn. L'IPH*, 62 (1986).
- [19] H. R. RUKMINI, R. N. P. CHOUDHARY, D. L. PRABHAKARA, *J. Phys. Chemis. Soli*, 61 (2000).
- [20] W. CHAISAN, R. YIMNIRUN, S. ANANTA, D. P. CANN, *Phase development and dielectric properties of  $(1-x)Pb(Zr_{0,52}, Ti_{0,48})O_3 - xBaTiO_3$  ceramics*, *Materials Science and Engineering B* 132, P 300-306. (2006).
- [21] T. TAKAASHI, H. YAMAMURA AND S. SHIRASAKI, *Solid state communication*, 24, P 771, (1977).
- [22] B. GUIFFARD, *Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluore*. Thèse de doctorat, Lyon (1999).

- [23] **E. BOUCHER**, *Elaboration et caractérisation de céramique PZT Bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique. Thèse de doctorat, Lyon (2002).*
- [24] **A. TAWFIK, M. BARKET**, *Counter current compensation of double doped  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  piezoelectric ceramics, Interceram, Vol. 40 N° 4, p 231, (1991).*
- [25] **Z. HE, J. MA, R. Z. T. LI**, *J. Eur. Ceram, Soc.23,p1943-1947, (2003).*
- [26] **Y. XU**, *Ferroelectric materials and their applications, North-Holland, Amsterdam, (1991).*
- [27] **A. NORWICK, B. BERRY**, *anelastic relaxations in crystalline solids, New York, academic press, p1-3, (1972).*
- [28] **D. DAMJANOVIC**, *Rep. Prog. Phys, vol 61, p 1267-1324, (1998).*
- [29] **Z. HE, J. M. R. ZHANG, T. LI**, *Fabrication and characterization of bilayered  $Pb(Zr, Ti)O_3$  based ceramics, materials Letters 56, (2002).*
- [30] **Z. HE, J. MA, R. ZHANG**, *Ceram. Int. 30, p1353-1356, (2004).*
- [31] **W. HEYWANG, Z. ANGEW**, *Phys.19, p 473, (1965).*
- [32] **V. A. ISUPOV**, *Soviet phys. Solid state 10, p 989, (1968).*
- [33] **A. Y. DANTSIGER, E. G. FESENKO**, *J. phys. Soc, Japan, 28, p325, (1970).*
- [34] **C. A. RANDALL, N. KIM, J. P. KUCERA, W. CAO, T. R. SHROUT**, *J. Am. Ceram. Soc.81, p683, (1998).*
- [35] **K. OKAZAKI, K. N. NAGATA**, *J. Am. Ceram, Soc.56, p83, (1973).*
- [36] **A. BOUTARFAIA, S. E. BOUAOUD**, *Ceram. Int. 22, p281-286, (1996).*

## **Conclusion générale**

Le travail effectué durant ce présent mémoire s'inscrit dans le cadre de l'étude des céramiques piézoélectriques de type PZT de la solution solide  $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ . Cette étude est réalisée tout en variant  $x$  et effectuant des substitutions en site A et B de la structure pérovskite par un mélange des dopants accepteurs et donneurs ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Ainsi notre objectif est de synthétiser de nouveaux matériaux présentant des propriétés électriques intéressantes.

Cette étude traite donc, deux parties principales : la première partie concerne la synthèse des PZT-SFN à partir d'un mélange d'Oxydes par un procédé classique. La deuxième partie est consacrée à l'étude morphologique, structurale et à la caractérisation physique (propriétés diélectriques, piézoélectriques et mécaniques) de système ternaire de formule générale :  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_y \text{Ti}_{1-y})\text{O}_3-x\text{Sm}(\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})\text{O}_3$  où  $x = 2\%$ ,  $41\% \leq y \leq 55\%$ . L'objectif essentiel est la détermination de la frontière morphotropique de phase (FMP) où coexistent les deux phases tétragonale et rhomboédrique. Plusieurs analyses sont utilisées pour l'identification morphologique et structurale telles que : la microscopie électronique à balayage et la diffraction des rayons X. Des mesures électriques en fonction de plusieurs paramètres ont été réalisées par des méthodes simples directes mais précises.

### **Principaux résultats obtenus**

#### **1. Du point de vue morphologique et structural**

A partir de l'analyse des spectres des RX, la frontière morphotropique de phase où coexistent les deux phases (T+R) se trouve approximativement à  $y = 51- 55$ , la ligne de transition a tendu vers les régions riches en Zirconium.

L'effet de la température de frittage sur la densité et la porosité a été étudié afin d'atteindre la température de frittage optimale. Cette température ( $1180\text{ }^\circ\text{C}$ ) correspond à la valeur maximale de la densité, donc la valeur minimale de la porosité et correspond aussi au produit de meilleure qualité. Les paramètres de maille des deux structures tétragonale et

rhomboédrique varient avec la température de frittage et la variation du rapport Zr/Ti dans la matrice.

## 2. Du point de vue physique

la réponse diélectrique, piézoélectrique et mécanique en fonction des différents paramètres (taux de Zr, température, fréquence) des PZT-SFN près de la FMP est optimale pour les taux de Zirconium  $Zr = 53\%$  (échantillon 7) et  $Zr = 55\%$  (échantillon 8).

Les résultats de mesure à la température ambiante des différentes propriétés physiques des deux compositions  $N^{\circ} = 7$  et  $N^{\circ} = 8$  (proche de la frontière morphotropique de phase) frittés à la température optimale  $1180^{\circ}\text{C}$  sont résumés dans le tableau ci-dessous :

<b>Grandeurs physiques</b>	$\text{Pb}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})_{0.98} - (\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$	$\text{Pb}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.55}\text{Ti}_{0.45})_{0.98} - (\text{Fe}^{3+}_{0.5}, \text{Nb}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$
$\epsilon_r$ à $T_{\text{amb}}$	988,756	1075,896
$\epsilon_r$ à $T_C$	13583,036	13072,59
$T_C$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	375	360
$\text{tg } \delta$	1,3	1,298
$\rho$ ( $* 10^6 \text{ Ohm.cm}$ )	0,162	0,0995
$d_{31}$ ( $* 10^{-12} \text{ C/N}$ )	121,854	121,733
$g_{31}$ ( $* 10^{-3} \text{ m.V/N}$ )	18,619	18,601
$Q_m$	454,025	461,611
$k_p$ (%)	0,63	0,631
$E$ ( $* 10^{10} \text{ N/m}^2$ )	8,058	8,106

**En conclusion**, les résultats fiables obtenus pour la composition PZT-SFN 02/55 frittés à  $1180^{\circ}\text{C}$  près de la FMP sont :

- ❖ Un faible facteur de distorsion de 1,0274.
- ❖ Forte densité de  $7,492 \text{ g/cm}^3$  (93,65 % de la densité théorique).
- ❖ Forte permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ ) de 13072,59.
- ❖ Forte rigidité diélectrique  $> 6\text{kV/mm}$ .
- ❖ Faible pertes diélectriques 1,298.
- ❖ Forte réponse piézoélectrique par exemple un facteur de couplage électromécanique ( $k_p$ ) de 0,631.

# Annexe I

Les diagrammes de DRX de l'ensemble d'échantillons de PZT-SFN frittés à 1150°C

