

Université Mohamed Kheider – Biskra



Faculté des Sciences et Sciences de l'Ingénieur

Département de Chimie Industrielle

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le Diplôme de **Magister** en

CHIMIE INDUSTRIELLE

Option: GENIE CHIMIQUE

Par

Louanes HAMZIOUI

-THEME-

Effet de P_2O_5 sur les propriétés diélectriques et
piézoélectriques de la solution solide
 $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$

Soutenu le : / / 2007 devant la commission d'examen

Jury:

Président:	M. D. BARKAT	Professeur	Univ. Biskra
Rapporteur:	M. A. BOUTARFAIA	Professeur	Univ. Biskra
Examineurs:	M. M. OMARI	Professeur	Univ. Biskra
	M. B. BOUDINE	Maître de Conférence	Univ. Constantine
	M. S. DJEKABA	Maître de Conférence	Univ. Biskra

Remerciement

Voici venu le temps de mettre un point final à ce manuscrit et à ces années de travaux de recherche effectués au sein du Laboratoire de chimie appliquée de l'université Mohamed Khider- Biskra, sous la direction de Mr. A. BOUTARFAIA , Professeur à l'université de Biskra, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour la confiance dont il a toujours fait preuve à mon égard et pour ses perpétuels encouragements.

Je tiens à remercier Mr. D .BARKAT , Professeur à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je présente également ma profonde reconnaissance à Mr. M. OMARI , Professeur à l'université de Biskra, Mr. S. DJEKABA , Maître de conférence à l'Université de Biskra, Mr. B. BOUDINE , Maîtres de Conférence à l'Université de Constantine qui ont accepté d'examiner mon travail .

Il est également venu le temps de remercier tous les gens qui vous conseillent, vous aident, vous encouragent et vous supportent (parfois dans les deux sens du terme au moment de la rédaction du manuscrit), ces personnes irremplaçables et essentielles qui tendent à se fondre dans le décor de la vie quotidienne et sont parfois oubliées lorsque vient le moment d'exprimer officiellement sa reconnaissance. J'ai peur de commettre des impairs inexcusables. Dans l'éventualité où je me rendrais responsable d'un tel méfait, je prie par avance chacun de m'en excuser.

Mes remerciements vont également à tous le personnel des laboratoire: de chimie (la responsable de laboratoire M^{me} BEN MACHICHE, M^{me} ASSIA, M^{elle} ZAHIRA), de physique (la responsable de laboratoire M^{elle} SAIDA, Mr. SALTANI, NABIL, ABD LATIF), d'électronique (M^{me} OUARDA) et de mécanique (Mr. BELHI) de l'Université de Biskra pour l'aide matérielle et moyens.

Mes sincère gratitude va aussi à Mr. A. BOUCEKKINE , Professeur de l'université de Renne 1 ,à Mr. SOUFIAN , à M^{me} P. BIRNARD , Maître de Conférence de l'université

de Renne 1 et Mr. H. MERAZIG , Professeur de l'université de Constantine de m'avoir assuré l'analyses par rayons X et MEB.

Je salue ici tous les doctorants qui ont contribué par leur sympathie à la réalisation de ce travail, avec une pensée particulière pour Z. NECIRA, N. ABDSALEM et S. FATIMA.

J'exprimé mes remerciements à tous les membres du laboratoire veuillez bien trouver ici l'expression de notre reconnaissance pour esprit de camaraderie dont ils font preuve , et leur concours amical (Mr. Adel, M^{me} A. malika, M^{me} A. kraiba, M^{elle} lynda , M^{elle} chaouche , M^{elle} hamida).

Une partie de mon travail de mémoire s'est déroulée en parallèle celui de Mr.F. KAHOUL. Nous étions intéressés de même sujet et nous avons travaillé dans une ambiance très amical.

Mes remerciements à tous mes amis d'étude (layadi , Mohamed, moussa, mohamed, laid, abd razeke, abd hafid, bachir, anter, morad, amine) et à tous les gents de Biskra.

Enfin, dans ces dernières lignes je tiens à remercier mes parents , mes sœurs et mes frères , les conseils et les encouragements qu'ils m'ont toujours prodigués ainsi que pour leur soutien tant moral que financier. Sans eux, je ne serais pas où j'en suis et ce que je suis.

Merci encore à tous....

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents que dieu les garde (FOUDIL ET ZOHRA)

A mes chers frères et sœurs.

A toute mes amis.

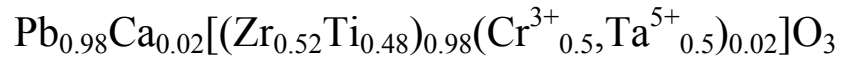
A tous personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

L. HAMZIOUI

(P₂O₅)

:

.



.

° 1150 ° 1100 ° 1050 ° 1000 :

° 1180

.

:

.

(P₂O₅)

.

P₂O₅ %4

° 1050

(

%96)

.

P₂O₅ %4

/

/

/

/ PZT : _____

.

/

/

/

Résumé

Notre travail a pour objectif, d'étudier l'influence de P_2O_5 sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques d'un matériau en céramique de formule générale:

$Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$ et de structure pérovskite.

Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par la méthode de synthèse à voie solide, un traitement thermique à été appliqué sur ces échantillons à différentes températures (1000 °c, 1050 °c, 1100 °c, 1150 °c, 1180 °c). Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour cette étude telles que, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et les mesures électriques.

On peut constater que la temperature d'agglomération du piezoelectrique $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$ peut être réduite après l'addition du phosphore sans compromettre les propriétés diélectriques. La densité agglomérée de 96% de la densité théorique a été obtenue pour l'addition de 4% de P_2O_5 après l'agglomération à 1050 °c pendant 2h. Au-dessus ou en dessous de 4%, montres une densification inférieure.

Mots-clés : PZT /Propriétés Diélectriques / Piézoélectricité / Matériaux électroniques/
Oxydes / Méthodes physico-chimique d'analyse / Ferroélectrique /Diélectrique.

Summary

Our work has for objective, to study the influence of P₂O₅ on the dielectric and piezoelectric properties of a ceramics material made of general formula:

$\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$ and of structure perovskite.

The samples chosen for this study have been prepared by the method of synthesis with solid way. A thermal treatment was applied on these samples at different temperatures (1000 °C, 1050 °C, 1100 °C, 1150 °C, 1180 °C). Various techniques of characterization were used for this study such as, the diffraction of the X-rays, electronic scan microscopy and electrical measurements.

We can note that the temperature of agglomeration of the piezoelectric

$\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$ can be to reduce after the addition of phosphor without compromising the dielectric properties. The density agglomerated of 96% of the theoretical density to been gotten for the addition of 4% of P₂O₅ after the agglomeration to 1050 °C during 2h. Above or below 4%, show a lower densification.

Key words: PZT / Dielectric properties / Piezoelectricity / Electronic materials / Oxides / Methods physico-chemical of analysis / Dielectric / Ferroelectric.

Liste des figures

Figure	page
Figure I.1: Schéma d'un condensateur : (a) doté d'un vide (b) assorti d'un matériau diélectrique.	05
Figure I. 2 : représentation schématique pour les différents mécanismes de polarisation	07
Figure I. 3 : L'effet Piézoélectrique d'un matériau en céramique.	09
Figure I. 4 : Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité.	10
Figure I. 5 : Organigramme des classes cristallines	10
Figure I. 6 : Orientation idéale des dipôles	11
Figure I .7 : Structure cristalline du titanate de baryum. (a) : maille cubique(état paraélectrique) ; (b) : structure tétragonale (état ferroélectrique)	12
Figure I.8 . (a) : schéma montrant les déplacements atomiques de chaque côté d'une paroi entre deux domaines d'un matériau ferroélectrique, polarisés dans des directions opposées ; (b) : structure montrant des murs de domaine à 180 °	14
Figure I .9 : Cycle d'hystérésis $P = f(E)$ typique d'un matériau ferroélectrique	15
Figure I. 10 : Maille pérovskite cubique du PZT	19
Figure I. 11 : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres	19
Figure I. 12 : Diagramme de phase du PZT	21
Figure I. 13 : Numérotation des directions	23
Figure I.14 : Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs	25
Figure II. 1 : Relation entre microstructure, propriétés et élaboration	33
Figure II. 2 : Structure quadratique de TiO_2	36
Figure II. 3 : La Structure Fluorine de ZrO_2	36
Figure II. 4 : La Structure de P_2O_5	38
Figure II. 5 : Les principales étapes de préparation des céramiques piézoélectriques de type PZT	39
Figure II. 6 : Dispositif de frittage	41

Figure II .7 : Schéma du M.E.B	43
Figure II. 8 : Poire de diffusion	44
Figure II.9 : Diffraction des rayons X sur poudre	46
Figure II. 10 : Schéma du principe du montage Bragg Brantano ($\theta,2\theta$)	47
Figure II. 11 : Schéma du dispositif de mesure de la constante diélectrique en fonction de la température	49
Figure II. 12 : Montage représentant la méthode de mesure de la tension de claquage d'un isolant	51
Figure II. 13 : Schéma représentant le processus de polarisation	52
Figure II. 14 : Schéma représentant le principe de la méthode résonance –antirésonance	53
Figure II. 15 : Schéma équivalent d'un matériau piézoélectrique	55
Figure III. 1 : Les différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R)	61
Figure III. 2 : Spectres de diffraction typiques des phases : tétragonale (T), rhomboédrique (R) et la phase tétragonale-rhomboédrique (T+R)	61
Figure III. 3 : Les Diagrammes de DRX pour les échantillons frittés à 1050°	65
Figure III. 4 : Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction du taux de phosphore	66
Figure III. 5 : Évolution de la densité en fonction du taux de dopage à différents températures de frittage	67
Figure III. 6 : Évolution de la densité en fonction de la température de frittage	67
Figure III. 7 : Évolution de la densité en fonction du taux de dopage .	68
Figure III. 8 : Les photographies prises par le microscope électronique à balayage pour la composition- $\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}] \text{O}_3$ dopé par 4% de P_2O_5 à différentes température	70
Figure III. 9 : La variation de la constante diélectrique en fonction de la température et du pourcentage de dopants pour l'ensemble d'échantillons frittés à : a- 1000°C b- 1050°C c - 1100°C d- 1150°C e- 1180°C	72
Figure III. 10 : La variation de la constante diélectrique en fonction de la température pour une composition dopée avec 4% de P_2O_5 .	72
Figure III. 11 : La variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour l'échantillon dopé par 4% de P_2O_5 .	73

Figure III. 12 : La variation de l'angle des pertes en fonction de la température et du pourcentage de dopants pour l'ensemble d'échantillons frittés à : a- 1000°C b- 1050°C c - 1100°C d- 1150°C e- 1180°C.	75
Figure III. 13 : La variation de l'angle des pertes en fonction de la température de frittage	75
Figure III. 14 : La variation de l'angle des pertes en fonction de la composition	76
Figure III. 15 : La variation de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température	77
Figure III. 16 : Évolution de K_p en fonction du pourcentage de dopants	78
Figure III. 17 : Évolution de K_p en fonction de la température de frittage pour l'échantillon dopé avec 4 % de P_2O_5	79
Figure III. 18 : L'évolution de K_p en fonction de la température pour une composition dopée avec 4% de P_2O_5 fritté à 1050 °C	79
Figure III. 19 : L'évolution du coefficient piézoélectrique de charge d_{31} en fonction du pourcentage de dopants	80
Figure III. 20 : L'évolution du coefficient piézoélectrique de charge d_{31} en fonction de la température de frittage	81
Figure III. 21 : L'évolution du coefficient piézoélectrique de charge d_{31} en fonction de la température pour une composition dopée avec 4% de P_2O_5 fritté à 1050 °C	81
Figure III. 22 : L'évolution du coefficient piézoélectrique de tension g_{31} en fonction du pourcentage de dopants	82
Figure III. 23 : L'évolution du coefficient piézoélectrique de tension g_{31} en fonction de la température de frittage	83
Figure III. 24 : L'évolution de g_{31} en fonction de la température pour une composition dopée avec 4% de P_2O_5 fritté à 1050 °C	83
Figure III. 25 : L'évolution de Q_m en fonction du pourcentage de dopants	84
Figure III. 26 : L'évolution de Q_m en fonction de la température de frittage	85
Figure III. 27 : L'évolution de Q_m en fonction de la température pour une composition dopée avec 4% de P_2O_5 fritté à 1050 °C	85
Figure III. 28 : L'évolution du module de Young en fonction du pourcentage de dopants	86

Figure III. 29 : L'évolution du module de Young en fonction de la température de frittage 87

Figure III. 30 : L'évolution du module de en fonction de la température pour une composition dopée avec 4% de P_2O_5 fritté à 1050 °C 87

Liste des tableaux

Tableau	page
Tableau I.1 : Application des matériaux piézoélectriques	28
Tableau II. 1 : Caractéristiques des produits de départ	35
Tableau III. 1 : Compositions choisies pour notre étude	60

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale	01
Références bibliographiques	03

Chapitre I : Notions fondamentales et généralité

1. Introduction	04
2. propriétés diélectriques	05
2. 1. La diélectricité	
La permittivité diélectrique (ϵ_r)	05
L'angle de perte ($\text{tg}\delta$)	06
Rigidité diélectrique	06
La résistivité (ρ) et la conductibilité (γ) électrique	06
2. 2. La Polarisation diélectrique	07
3. Propriétés piézoélectriques	08
3. 1. La piézoélectricité	08
3. 2. Symétrie et piézoélectricité	09
4. Propriétés ferroélectriques	11
4. 1. La ferroélectricité	11
4. 2. La polarisation spontanée (P_S)	12
4. 3. Les domaines ferroélectriques et leurs parois	14
4. 4. Le cycle d'hystérésis ferroélectrique	15
4. 5. La température de Curie et la transition de phase paraélectrique – ferroélectrique	16
5. La pyroélectricité	16
6. Le vieillissement	17
7. L'élasticité	17
8. Les céramiques piézoélectriques de type PZT: Les zircono – titanate de plomb	18
8. 1. Structure des PZT	18

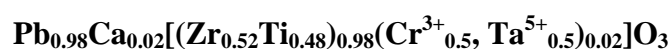
8. 1.1. Condition de stabilité de la structure perovskite	20
8. 1.1.1. Condition d'électroneutralité	20
8. 1.1.2. Condition Stoechiométrique	20
8. 1.1.3. Condition Géométrique	20
8. 2. Diagramme de phase des solutions solides	21
8. 3. Caractéristiques physiques des <i>PZT</i>	22
8. 3.1. La constante piézoélectrique de charge d_{mn}	22
Effet direct (à champ constant)	22
Effet inverse (à effort constant)	22
8. 3.2. La constante piézoélectrique de tension g_{mn}	22
Effet direct (à induction constante)	22
Effet inverse (à effort constant)	23
8. 3.3. Coefficient de couplage électromécanique K	23
8. 3.4. Coefficient de surtension mécanique Q_m	23
8. 4. Dopage de PZT	24
9. Effet du dopage sur les propriétés physiques des PZT	25
PZT doux	25
PZT durs	26
10. Stabilisation du PZT	26
Effet de volume	26
Effet de murs de domains	27
Effet des joints de grains	27
11. Applications des matériaux piézoélectriques	28
Références bibliographiques	29

Chapitre II : Techniques expérimentales

1. Introduction	33
2. Rappel sur les différents procédés d'élaboration des poudres de PZT	34
2. 1. La voie solide	34
2. 2. La voie liquide	34
3. les produits de départ	35
3. 1. Tétraoxyde de Plomb Pb_3O_4	35
3. 2. Le dioxyde de titane : TiO_2 (Rutile)	35

3. 3. Oxyde de Zirconium :(zircone)	36
3. 4. l'oxyde Chromique Cr ₂ O ₃	37
3. 5. Oxyde de Calcium CaO	37
3. 6. Oxyde de tantale Ta ₂ O ₅	37
3. 7. Oxyde de phosphore P ₂ O ₅	37
4. Préparation des échantillons	38
4.1. Préparation des poudres	39
4. 2. Mise en forme	40
4. 3. Frittage	40
5. Caractérisation morphologique des céramiques	42
5. 1. Densité (d)	42
5. 2. Porosité (P)	42
5. 3. Taille des grains	43
6. Diffraction des rayons X sur poudre	45
6. 1. Principe de la méthode de diffraction sur poudres	46
7. Argentage	48
8. Méthodes de mesure des propriétés diélectriques et piézoélectriques	48
8. 1. Les mesures diélectriques	48
8. 1.1. Mesure de la constante diélectrique (ϵ_r)	48
8. 1.2. Mesure de l'angle de perte $\text{tg}\delta$	50
8. 1.3. Mesure de la résistivité	50
8. 1.4. Mesure de la tension de claquage	51
8. 2. Les mesures piézoélectriques	52
8. 2.1. La polarisation	52
8. 2.2. Mesure des facteurs piézoélectriques	53
Conclusion	56
Références bibliographiques	57

Chapitre III: l'effet de P₂O₅ sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la solution solide



1. Introduction	59
-----------------	----

2. Synthèse	60
3. Phases cristallographiques	60
4. Evolution des paramètres de maille en fonction du pourcentage de dopants	65
5. Évolution de la densité en fonction du pourcentage de dopants	66
6. Taille des grains: Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	68
7. Etude des propriétés diélectriques	70
7. 1. La constante diélectrique (ϵ_r)	70
7. 1.1. Variation de ϵ_r en fonction du pourcentage de dopants à différentes températures de frittage	70
7. 1.2. Evolution de ϵ_r en fonction de la fréquence	73
7. 2. L'angle des pertes ($\text{tg } \delta$)	74
7. 2.1. Evolution de $\text{tg } \delta$ en fonction de la température	74
7. 2.2. Evolution de $\text{tg } \delta$ en fonction de la température de frittage	75
7. 2.3. Evolution de $\text{tg } \delta$ en fonction du pourcentage de dopants	76
7. 3. La résistivité (ρ) et la conductibilité (γ) électrique	76
7. 3.1. Evolution de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température	76
8. La rigidité électrique	78
9. Etude des propriétés piézoélectriques	78
9. 1. Le facteur de couplage électromécanique planaire K_p	78
9. 1.1. Évolution de K_p en fonction du pourcentage de dopants	78
9. 1.2. Évolution de K_p en fonction de la température de frittage	79
9. 1.3. Évolution de K_p en fonction de la température	79
9. 2. Le coefficient piézoélectrique de charge d_{31}	80
9. 2.1. Évolution de d_{31} en fonction du pourcentage de dopants	80
9. 2.2. Évolution de d_{31} en fonction de la température de frittage	80
9. 2.3. Évolution de d_{31} en fonction de la température	81
9-3- Le coefficient piézoélectrique de tension g_{31}	82
9. 3.1. Évolution de g_{31} en fonction du pourcentage de dopants	82
9. 3.2. Évolution de g_{31} en fonction de la température de frittage	82
9. 3.3. Évolution de g_{31} en fonction de la température	83

10. Etude des propriétés mécaniques	84
10. 1. Le facteur de qualité mécanique Q_m	84
10. 1.1. Évolution de Q_m en fonction du pourcentage de dopants	84
10. 1.2. Évolution de Q_m en fonction de la température de frittage	85
10. 1.3. Évolution de Q_m en fonction de la température	85
10. 2. Le module de Young E	86
10. 2.1. Le module de Young E en fonction du pourcentage de dopants	86
10. 2.2. Le module de Young E en fonction de la température de frittage	86
10. 2.3. Le module de Young E en fonction de la température	87
11. Conclusion	88
Références bibliographiques	89
Conclusion générale	91

Introduction Générale

Depuis leur découverte (au début des années 50), les matériaux céramiques piézo-électriques de zircono-titanate de plomb, appelées PZT, ont connu un essor très important ainsi qu'en témoigne le nombre croissant d'articles et de manifestations scientifiques internationaux qui leur sont consacrés chaque année. Ces céramiques piézo-électriques sont actuellement utilisées comme transducteurs, capteurs, moteurs à ultrasonores, actionneurs....etc. [4-6]. Ceci est dû à leur différentes propriétés : isolantes, diélectriques, électromécaniques, ferroélectriques ou encore pyroélectriques [1-3].

Les techniques d'élaboration des PZT ont évaluée et l'intense activité piézoélectrique de ces matériaux a été mise en évidence surtout aux compositions proches de la frontière morphotropique de phase (FMP), où coexistent les deux phases ferroélectriques : tétragonale et rhomboédrique. Ces compositions, proches de la FMP, exhibent les meilleures caractéristiques électriques de la céramique. Ces propriétés sont généralement améliorées par l'ajout d'un ou plusieurs cations qui vont se substituer au Pb^{2+} en site A et/ou couple (Zr^{4+}/Ti^{4+}) en site B de la structure pérovskite [7].

L'objectif de cette étude est la synthèse d'un nouveau matériau céramique de formule générale : $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$, puis l'étude de l'influence de P_2O_5 sur la température de frittage et leurs propriétés diélectriques et piézoélectriques.

Ce mémoire se compose de trois chapitres:

Le chapitre 1, est consacré à une présentation générale sur la piézoélectricité, la ferroélectricité et la pyroélectricité. Il comprend également une partie sur les céramiques ferroélectriques de structure pérovskite et sur les solutions solides PZT en particulier.

Le chapitre 2, est consacré à la présentation des techniques expérimentales pour la synthèse des échantillons céramiques par vois solide ; la caractérisation morphologique par microscope électronique à balayage (MEB) ; la caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX) et les différentes mesures électriques pour les caractéristiques physiques.

Le chapitre 3, concerne l'étude de l'effet de l'addition de P_2O_5 sur la microstructure et les propriétés électriques et mécaniques du système $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})]O_3$. Les principaux résultats sont présentés et discutés. A partir de l'évolution des propriétés électriques et les propriétés piézoélectriques et sur la base des mesures réalisées, nous avons pu dégager quelques idées sur le matériau préparé.

Enfin, la conclusion résume tout d'abord l'essentiel de notre travail, puis présente les résultats optimaux du nouveau matériau.

Références bibliographiques

- [1] **B. JAFFE, S. ROTH and S. MARZULLO**, J. Res. Natl Bur. Standard 55, p239-54, (1955).
- [2] **Kelly. M. Leonard, C. Tantigate and A. safari**, J. Am. Ceram. Soc. Vol 80 n°4, (1997), 957.
- [3] **R.c.Pohanka, P.I.Smith,dans: L.m.Levinson(ED)**, Céramique Electronique : Propriétés, dispositifs et application, Marcel ,Dekker ,New York ,1988,p.45.
- [4] **B. Jaffe, R. Cook, H. Jaffe**, Piezoelectric Ceramics, Academic Press,New York, p. 135. (1971).
- [5] **S.L. Fu, S.Y. Cheng, C.C. Wei**, Ferroelectrics 67, (1986) 93.
- [6] **Shasha Zhao, Hao Wu, Qingchi Sun** Study on PSN–PZN–PZT quaternary piezoelectric ceramics near the morphotropic phase boundary, Materials Science and Engineering B 123, 203–210, (2005).
- [7] **W. Qiu, H. Hoon Hng**, Materials chemistry and physics 75, 151-156 (2002).

Chapitre I

Généralités

1. Introduction

Ce chapitre rassemble des généralités sur les caractéristiques physiques des céramiques nouvelles (la diélectricité, la piézoélectricité la ferroélectricité,...). Il comprend également une grande partie sur les céramiques piézoélectriques de structure pérovskite et sur les solutions solides Zircono-Titanate de Plomb nommées PZT.

Le terme général de "matériaux céramiques" regroupe des familles très variées. Deux grandes catégories de produits peuvent être considérées: les céramiques traditionnelles et les céramiques techniques ou nouvelles [1]. Celles produites à partir de matières premières naturelles : argile, sable, gypse, kaolin, ..., Sont définies comme céramiques traditionnelles et par opposition les céramiques techniques sont celles obtenues à partir de matières premières issues d'un procédé chimique de synthèse : alumine, zircone,....

Lorsque l'on parle de céramiques techniques, on parle souvent de céramiques pour l'électroniques qui sont utilisées pour fabriquer des condensateurs (BaTiO_3) ou utilisées pour les applications faisant intervenir la piézoélectricité (transformation d'énergie mécanique en énergie électrique et vice-versa) (PZT). C'est ces derniers qui nous intéressent plus particulièrement.

Si aujourd'hui ces matériaux piézoélectriques trouvent une large application, c'est grâce à leurs remarquables propriétés diélectriques et leur couplage électromécanique, au voisinage de la frontière morphotropique de phase nommée FMP, où coexistent les deux phases ferroélectriques (rhomboédrique et tétragonale) [2-3], ainsi qu'au bon rapport : Propriétés fonctionnelles /Prix de revient.

2. Propriétés diélectriques

2.1. La diélectricité

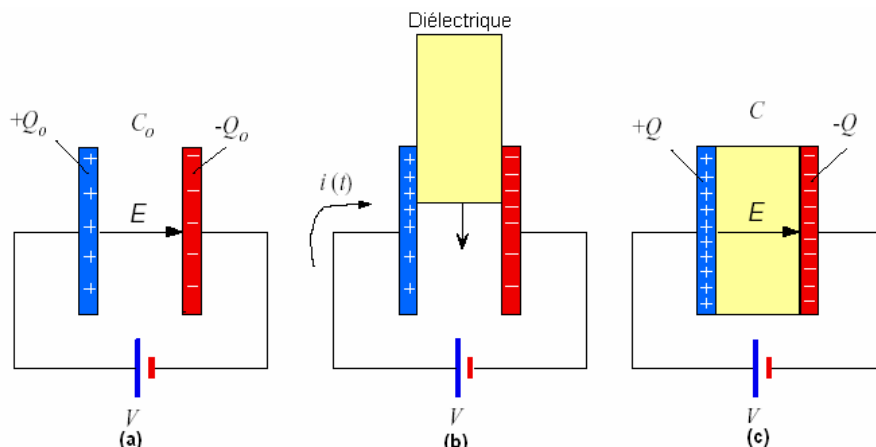
Un matériau est dit diélectrique lorsqu'il se polarise quand il est placé dans un champ électrique, c'est-à-dire, qu'il se comporte comme une collection de dipôles élémentaires qui s'orientent suivant le sens du champ électrique [4].

Les qualités électriques des céramiques sont liées aux propriétés suivantes ou à leurs combinaisons [5,6,7] :

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

☒ La permittivité diélectrique (ϵ_r) :

La permittivité diélectrique ϵ_r représente la potentialité du matériau à opposer des charges fixes à celles d'un champ électrique (figure. I.1). En opposant ces charges, le matériau offre une plus grande permittivité au champ appliqué [8].



**Figure I.1 : Schéma d'un condensateur : (a) doté d'un vide
(b) assorti d'un matériau diélectrique**

La capacité de ce condensateur est exprimée par la relation :

$$C = \epsilon(S/d) \quad (\text{I.1})$$

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

$$C_0 = \epsilon_0(S/d) \quad (\text{I.2})$$

En comparant ces deux expressions, on obtient la valeur de la constante diélectrique

relative du matériau :

$$\frac{C}{C_0} = \epsilon_r \quad (1.3)$$

La constante diélectrique ϵ_r symbolise la propriété du matériau à s'opposer au passage d'un courant électrique. Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique et plus 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 : $\epsilon_r^* = \epsilon_r' + i.\epsilon_r''$. ϵ_r' représente la partie réelle de la permittivité relative alors que ϵ_r'' est liée aux pertes du système.

☒ **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.

☒ **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 [9].

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 (ρ) et la conductibilité (γ) électrique :**

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

La conductibilité ou la conductivité électrique n'est que l'inverse de la résistivité [10].

2.2 La polarisation diélectrique

La propriété intéressante d'un diélectrique est qu'il se polarise sous l'action d'un champ électrique. Ce phénomène permet d'augmenter le nombre de charges que l'on peut accumuler sur les armatures.

Différents phénomènes de polarisation peuvent intervenir par différentes fréquences. Ces phénomènes de polarisation sont représentés sur la figure I.2.

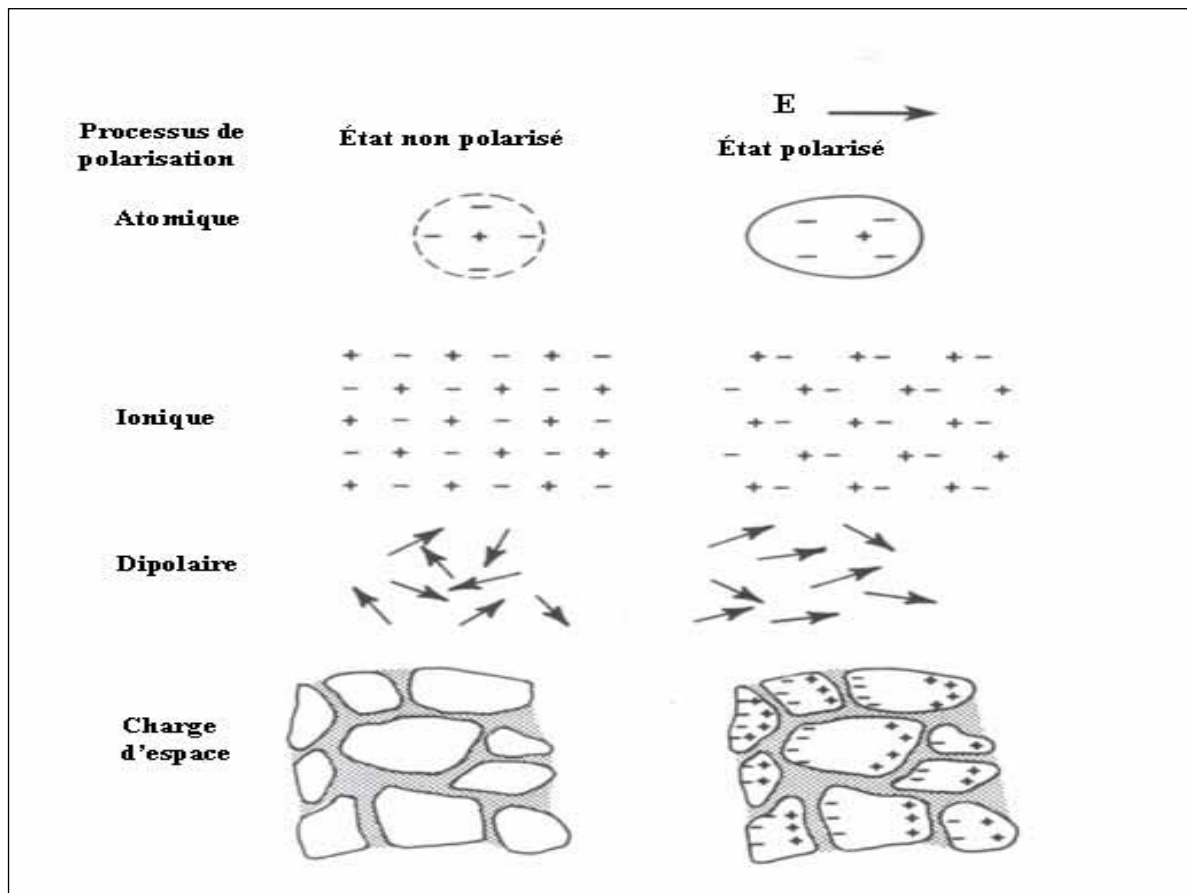


Figure I. 2 : représentation schématique pour les différents mécanismes de polarisation.

Les polarisations apparaissent à différentes fréquences car elles ont pour origine différents phénomènes.

- La Polarisation électronique apparaît quand le centre de masse du noyau et du nuage électronique des atomes ne sont plus les mêmes.

- La polarisation ionique apparaît quand le centre de masse des ions positives (Ba^{2+} Ti^{4+} dans le cas du BaTiO_3) n'est pas le même que celui des ions négatives (O^{2-}).

- La polarisation par orientation a lieu lorsque les molécules polaires d'un milieu vont chercher à aligner leur charge sous l'effet du champ électrique. C'est ce phénomène qui décrit le comportement des condensateurs électrochimiques.

- La polarisation interfaciale est liée aux mouvements des charges électroniques libres à l'intérieur des grains. Ces charges s'accumulent autour des défauts présents dans la structure comme les joints de grains. Chaque grain de matériau devient alors un dipôle où les charges s'accumulent sur les parois opposées de celui-ci.

Comme les polarisations varient en fonction de la fréquence, ces phénomènes sont alors plus ou moins efficaces en fonction de celle-ci. Cela signifie que ces derniers ne sont pas parfaits et sont, en grande partie, à l'origine des pertes dans le matériau. Du point de vue mathématique, la polarisation est liée à la caractéristique physique du matériau qu'est la susceptibilité diélectrique relative χ_r , à la constante diélectrique relative du vide ϵ_0 et au champ électrique appliqué E , par l'expression : $P = \chi \cdot \epsilon_0 \cdot E$ avec $\chi = \epsilon_r - 1$. La susceptibilité diélectrique représente donc la facilité avec laquelle le matériau peut libérer une charge sous l'influence d'un champ électrique.

3. Propriétés piézoélectriques

3.1. La piézoélectricité

Les matériaux céramiques présentant un couplage électromécanique ont la capacité de développer, sous une contrainte mécanique, une charge électrique et de se déformer en présence d'un champ électrique. Ce comportement bien connu est la piézoélectricité [11] [12].

Lorsqu'on soumet le matériau à des pressions, des charges électriques apparaissent sur leurs faces c'est : l'*effet piézoélectrique direct*.

Lorsqu'une tension électrique est appliquée sur ces deux électrodes, le matériau se dilate ou se comprime selon l'orientation de la tension par rapport à la polarisation de la céramique : c'est l'*effet piézoélectrique inverse* (Figure I.3.).

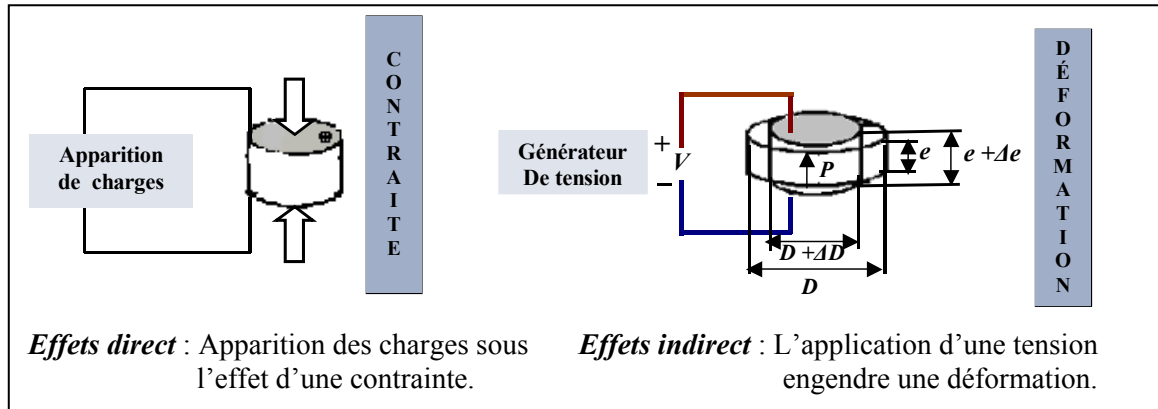


Figure I.3 : L'effet Piézoélectrique d'un matériau en céramique

L'épaisseur de la céramique augmente si le champ électrique appliqué est dans le même sens que le champ électrique de polarisation (P). Si l'on inverse le sens du champ électrique, l'allongement change de signe, c'est-à-dire que l'on passe d'une dilatation à une compression.

3.2. Symétrie et piézoélectricité

Dans les solides cristallins, la piézoélectricité est directement liée à la symétrie des cristaux et se manifeste par une polarisation de la maille. Ce moment dipolaire est créé par la séparation du centre de gravité des charges positives et de celui des charges négatives, suite aux déformations sous l'action de contrainte.

Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale pour l'existence ou non de la piézoélectricité. Tout corps présentant un centre de symétrie ne peut être piézoélectrique alors que les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent l'être (figure. I.4).

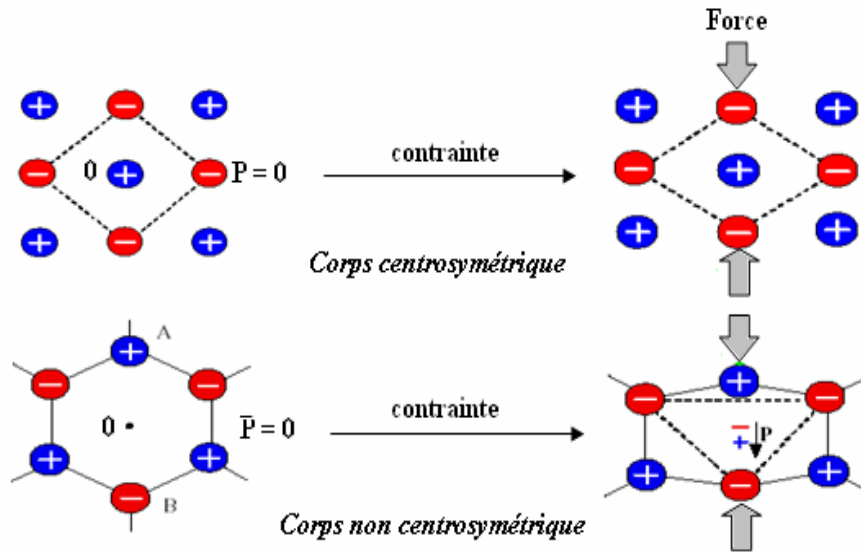


Figure I. 4 : Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité

Sur les 32 classes cristallines, 21 sont dépourvues de centre de symétrie. Parmi celles-ci, 20 sont piézoélectriques, dont 10 présentent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ électrique ; elles sont dites pyroélectriques et polaires en raison de la variation de la polarisation spontanée avec la température. L'organisation décrite dans la Figure I.5. montre qu'il existe un sous groupe des pyroélectriques pour lesquels l'axe polaire, support d'un dipôle permanent, est mobile dans le réseau cristallin sous l'influence d'un champ électrique extérieur, c'est les cristaux ferroélectriques [13, 14].

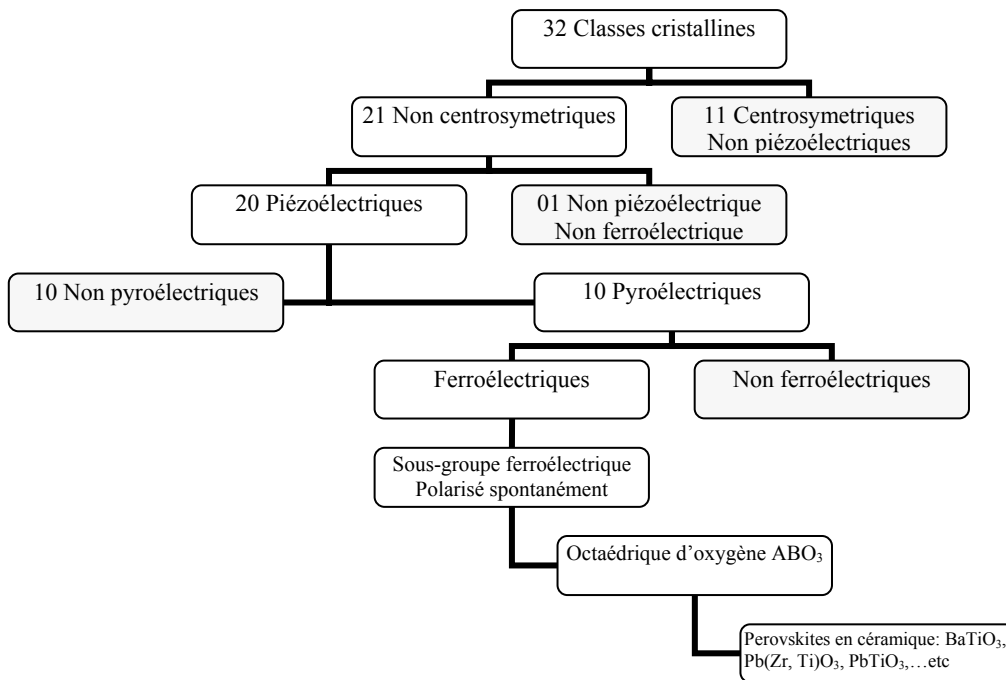


Figure I.5 : Organigramme des classes cristallines

4. Propriétés ferroélectriques :

4.1. La Ferroélectricité

Pour certaines classes de cristaux piézoélectriques, la polarisation spontanée du matériau varie en fonction de l'application d'un champ extérieur. Si le champ est suffisamment intense, il est possible d'inverser le sens de l'axe polaire. Ces corps sont nommés cristaux ferroélectriques.

Les céramiques polycristallines ferroélectriques sont formées de grains et de joints de grains. Chaque grain est divisé en domaines au sein desquels les dipôles sont orientés dans la même direction. La frontière entre deux domaines est appelée mur de domaines [15].

Les polarisations spontanées des différents domaines sont orientées au hasard, après frittage et le matériau n'a macroscopiquement aucun moment dipolaire électrique. Pour que le matériau possède un moment dipolaire rémanent, il faut orienter ces domaines dans une direction donnée. On doit donc soumettre le matériau ferroélectrique à un champ électrique intense qui aligne préférentiellement dans sa direction, la polarisation des domaines. Les murs de domaines vont alors se déplacer, certains domaines vont croître en volume et d'autres vont disparaître avec l'augmentation du champ. Les axes de polarisation des domaines forment entre eux des angles bien définis. Dans les matériaux de structure pérovskite, les domaines à 180° basculent complètement car le réseau ne subit pas de déformation structurale [16]. En revanche, les domaines à 71° , 109° et 90° induisent des déformations importantes du réseau cristallin qui se traduit par une réorientation partielle de ces domaines [17,18].

La figure. I.6. représente le phénomène de réorientation des domaines lors de la polarisation d'une céramique ferroélectrique.

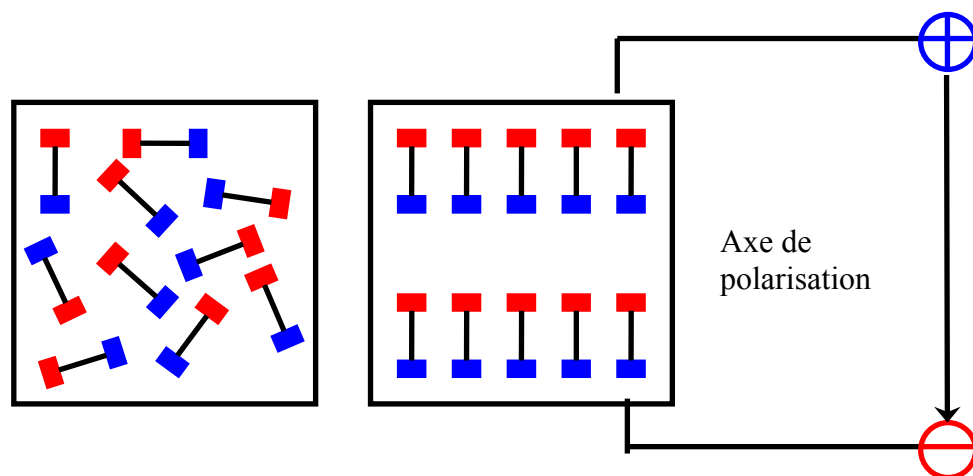


Figure I. 6 : Orientation idéale des dipôles

4. 2. La polarisation spontanée (P_s)

De manière générale, un cristal possédant une polarisation spontanée est composé d'ions positifs et négatifs. Dans un certain intervalle de températures, ces ions sont à leur position d'équilibre, c'est-à-dire, celle pour laquelle l'énergie libre du cristal est minimale et le centre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives (figure I.7.). Les matériaux ferroélectriques possèdent une polarisation spontanée qui peut être définie comme étant la valeur du moment dipolaire par unité de volume ou encore la valeur de la charge par unité de surface, calculée sur la surface perpendiculaire à l'axe de polarisation spontanée.

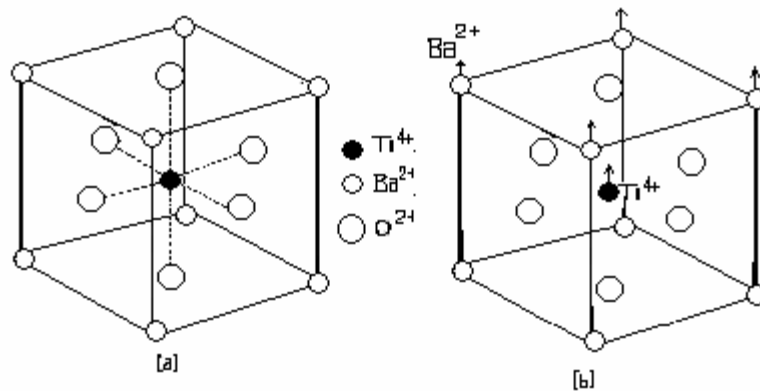


Figure I.7 : Structure cristalline du titanate de baryum. (a) : maille cubique (état paraélectrique) ; (b) : structure tétragonale (état ferroélectrique)

La mise en équation de cette définition est [4] :

$$\vec{\mu} = q \times \delta \times \vec{u} \quad (\text{I. 4})$$

Avec μ : moment dipolaire

q : charge élémentaire de l'électron

δ : distance entre les centres de charges

\vec{u} : vecteur unitaire dirigé du centre des charges négatives vers le centre des charges positives

La polarisation P étant directement proportionnelle au moment dipolaire, on a :

$$\vec{P} = N \cdot \vec{\mu} \quad (1.5)$$

Avec \vec{P} : vecteur de polarisation

N : nombre de molécules par unité de volume

Les propriétés diélectriques dépendent fortement de la structure cristalline du matériau, l'axe de polarisation spontanée est en général, l'un des axes cristallographiques du matériau.

Dans un matériau ferroélectrique, il a été montré que la densité de charges sur les surfaces perpendiculaires à l'axe de polarisation, varie avec la température et par conséquent, la valeur de P varie, elle aussi avec la température. Cela n'est pas la seule cause possible de variation puisque la polarisation est aussi sensible au champ électrique créé dans le matériau par application d'une tension de polarisation. On a alors l'équation suivante :

$$\text{et } \chi = \epsilon_r - 1 \quad (1.6)$$

χ : susceptibilité diélectrique

\vec{E} : champ électrique

ϵ_r : permittivité diélectrique relative du matériau étudié

4.3. Les domaines ferroélectriques et leurs parois

Un cristal ferroélectrique est composé d'un certain nombre de dipôles électriques possédant un alignement selon une direction, dans certaines régions et selon une direction différente, dans la zone voisine. Ces régions sont nommées " domaines ferroélectriques " et l'interface entre 2 domaines est appelée " parois de domaines " (figure I.8).

Un cristal ferroélectrique possède donc plusieurs domaines de polarisations différentes. Cependant, il peut devenir monodomaine sous l'effet d'un champ. En effet, un champ assez fort de direction opposée à celle de la polarisation spontanée d'un domaine peut renverser cette dernière. Un nouveau domaine se forme alors dans l'ancien par nucléation et le remplace progressivement par un phénomène d'accroissement. Cette évolution de la polarisation spontanée en fonction du champ \vec{E} est décrite par le cycle d'hystérésis du matériau ferroélectrique.

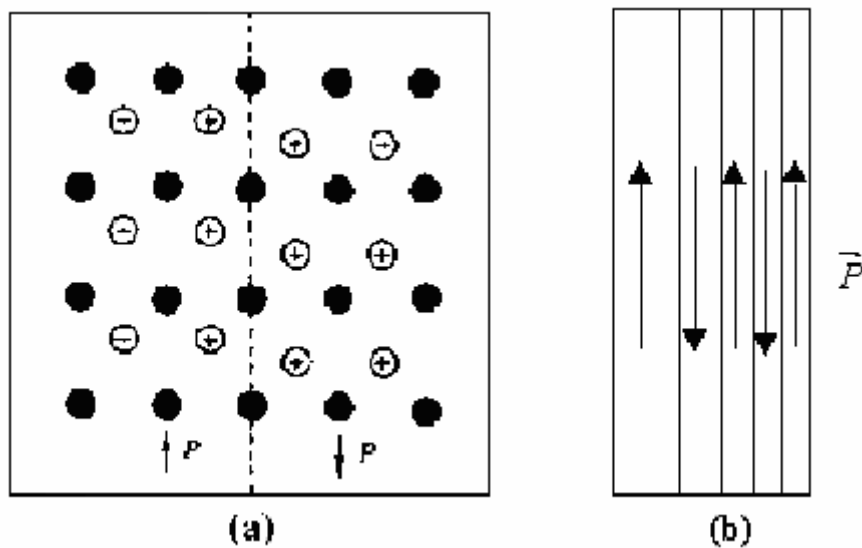


Figure I.8. (a) : schéma montrant les déplacements atomiques de chaque côté d'une paroi entre deux domaines d'un matériau ferroélectrique, polarisés dans des directions opposées ; (b) : structure montrant des murs de domaine à 180 °.

4. 4. Le cycle d'hystérésis ferroélectrique

Ce cycle représente la variation de la polarisation \vec{P} en fonction du champ \vec{E} . Il peut être observé au moyen d'un montage de Sawyer-Tower, composé d'un générateur de tension alternative, d'électrodes et d'un oscilloscope. Le schéma général d'une boucle d'hystérésis est représenté sur la figure I.9.

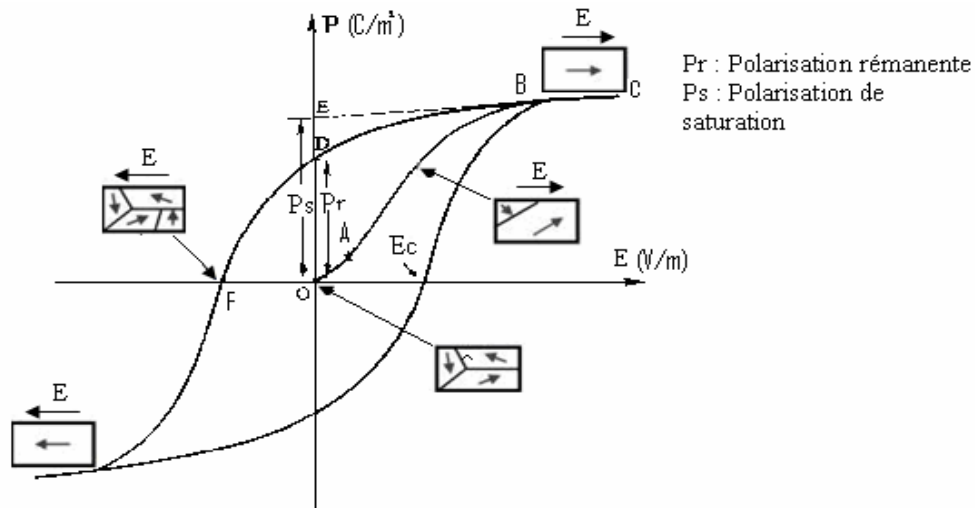


Figure I.9 : Cycle d'hystérésis $P = f(E)$ d'un matériau ferroélectrique

L'application d'un faible champ entraîne une relation quasi-linéaire des deux variables \vec{E} et \vec{P} comme nous pouvons le constater sur le segment OA. Cela peut s'expliquer par le fait qu'un faible champ ne permet pas de réorienter tous les domaines ferroélectriques du cristal. Bien entendu, plus le champ augmente, plus le nombre de domaines orientés dans la même direction que le champ augmente, et plus la polarisation croît (segment AB) jusqu'à ce que tous les domaines soient alignés avec le champ (segment BC) : c'est le stade de saturation pour lequel le cristal est monodomaine. Lorsque le champ décroît, la polarisation diminue mais ne retourne pas à zéro (point D) et même lorsque le champ s'annule, le cristal conserve une polarisation appelée polarisation rémanente : P_r . La polarisation va s'annuler lorsque le champ \vec{E} , appliqué dans la direction opposée, atteint une certaine valeur (point F) nommée "champ correctif". 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 inversant le champ \vec{E} une fois de plus.

4. 5. La température de Curie et la transition de phase paraélectrique – ferroélectrique

La dernière caractéristique des matériaux ferroélectriques, évoquée ici, va permettre de mieux comprendre l'étroite relation liant ces matériaux à la température. La ferroélectricité est définie sur un certain intervalle de températures dont la borne supérieure est appelée " température de Curie " (T_C). Au dessus de cette température le cristal est dit paraélectrique, en dessous, il est ferroélectrique. En fonction des matériaux choisis, on peut trouver des températures de Curie variant de quelques Kelvins (tantalate de potassium) à 1480 K (niobate de lithium) [19].

Le caractère ferroélectrique d'un cristal se traduit au niveau microstructural par une légère distorsion de la structure paraélectrique (à haute température) non polaire de manière à obtenir une phase polaire de plus basse symétrie à basse température [20]. La transition de phase s'accompagne donc de changement dans les distances interatomiques et / ou dans les angles entre plans cristallins. Une des conséquences de cette transition de phases est que, aux alentours de la température de Curie, les caractéristiques des cristaux ferroélectriques montrent des anomalies, comme par exemple, une valeur de permittivité diélectrique relative anormalement très élevée.

Après avoir décrit quelques propriétés générales, caractéristiques des matériaux ferroélectriques, nous allons passer à l'étude un peu plus précise d'un type de cristal particulier : la perovskite, en s'appuyant sur des composés précis : le zircono-titanate de plomb dopés (notre échantillons) et la température de curie pour chacune.

5 . La pyroélectricité

L'effet pyroélectrique a été nommé par David Brewster [21], c'est le développement des charges électriques sur les surfaces de certains cristaux non centrosymétriques et optiquement actives qui possèdent un axe polaire dans leurs réponses à un changement de température [22], les matériaux pyroélectriques sont polaires car ils présentent une polarisation spontanée. L'intensité de cette polarisation est directement dépendante de la

température, selon une loi monotone qui stipule que tout changement de la température du cristal entraîne l'apparition ou la disparition des charges électriques sur les faces du cristal, perpendiculaires à l'axe polaire et donne donc naissance à un courant mesurable dans un circuit extérieur [23].

6 . Le Vieillissement

Lorsque le matériau ferroélectrique et / ou piézoélectrique est soumis à des sollicitation mécaniques, électriques ou thermiques répétées, l'orientation des dipôles devient instable, surtout pour des domaines orientés a 71°, 90° et 109° (suivant l'axe « 111 »). La polarisation rémanente peut être modifiée et décroître sensiblement suivant les conditions d'utilisation du matériau.

Dans certains corps ferroélectriques, il apparaît un champ interne de direction opposé à l'axe de polarisation. Ce champ est induit par des charges d'espaces. Il en résulte un réarrangement des espèces placées dans une configuration de haute énergie vers des sites de plus faible énergie. Ce la se traduit par une chute, d'abord rapide, puis plus lente de la polarisation rémanente, ce phénomène, généralement observé dans les solutions solides de PZT, stabilise le matériau vis- à- vis des sollicitations extérieures [24].

7 . 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 :

$$E = (\text{Contrainte} / \text{Déformation}) \quad (\text{N/m}) \quad (\text{I. 7})$$

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

8 . Les céramiques piézoélectriques de type PZT: *Les zircono – titanate de plomb*

Les premiers matériaux piézoélectriques à base de zircono – titanates de plomb notés *PZT* ont été élaborés dès 1954. Ils se sont répandus très rapidement car leurs propriétés supplantent de loin celles de toutes les autres familles de composés [25, 26, 27].

Les PZT sont préparés à partir d'un mélange binaire de PbTiO_3 (ferroélectrique) et de PbZrO_3 (antiferroélectrique) [28]. Il faut savoir que ce mélange est miscible en toutes proportions.

Le produit de ce mélange $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}, \text{Ti}_x)\text{O}_3$ a des caractéristiques piézoélectriques et diélectriques nettement supérieures à celles des composés initiaux [29].

Les propriétés de ces PZT sont optimales au voisinage de PbZrO_3 52% / PbTiO_3 48%, rapport qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques [30].

8 . 1. Structure des PZT

Les matériaux *PZT*, de formule générale $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, avec $0 \leq x \leq 1$, cristallisent dans la structure perovskite ABO_3 [31, 32]. Dans la forme la plus simple, l'arrangement atomique peut être représenté par une maille cubique. Dans ce cas, les sommets du cube sont occupés par le cation (A) de coordinence 12, le centre de la maille par le cation (B) de coordinence 6 et les oxygènes sont situés au centre des faces. Le rayon ionique de l'ion (A) est toujours supérieur à celui de l'ion (B).

La figure I.10 est une représentation de la maille pérovskite cubique avec le Pb à l'origine. Dans ce système, l'ion B (Zr ou Ti) se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygène BO_6 . Ces derniers sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel d'octaèdre BO_6 (Figure I. 11) [33].

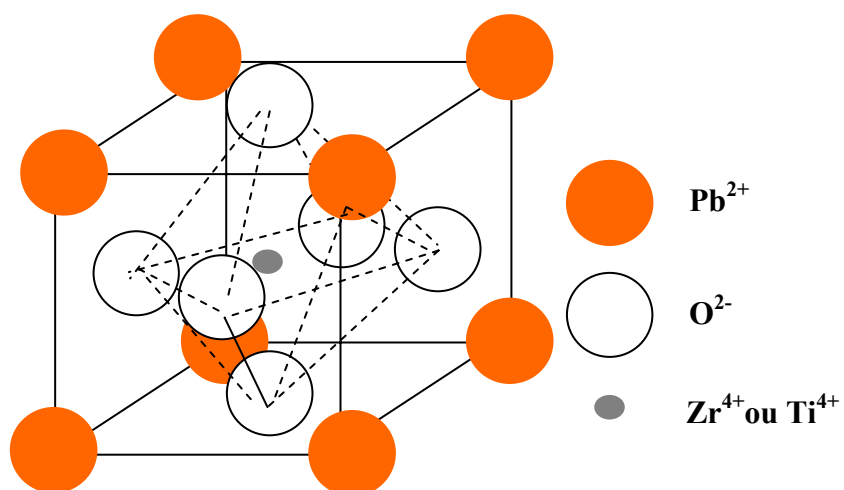


Figure I. 10 : Maille pérovskite cubique du PZT

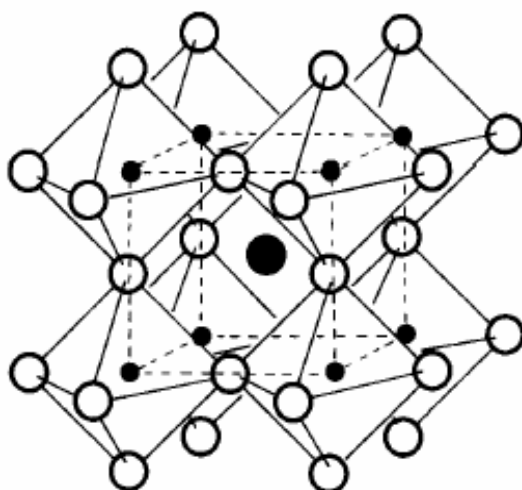


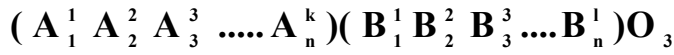
Figure I. 11 : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres

8. 1. 1. Condition de stabilité de la structure pérovskite

Toute solution possède la structure pérovskite, doit satisfaire les conditions suivantes:

8. 1.1.1. Condition d'électronéutralité

Soit le composé de structure pérovskite suivant :



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

$$\sum_{i=1}^k X_{A_i} n_{A_i} + \sum_{j=1}^l X_{B_j} n_{B_j} = 6 \quad (I.8)$$

Avec:

X_{A_i} : La fraction de moles au cation A_i .

X_{B_j} : La fraction de moles au cation B_j .

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

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

8. 1.1.2. Condition Stoechiométrique

$$\sum_{i=1}^k X_{A_i} = 1; 0 \leq X_{A_i} \leq 1 \quad (I.9)$$

$$\sum_{j=1}^l X_{B_j} = 1; 0 \leq X_{B_j} \leq 1 \quad (I.10)$$

8. 1.1.3. Condition Géométrique

Les rayons des cations doivent obéir à la relation

$$t = \frac{(\bar{R}_{A_i} + R_0)}{\sqrt{2} (\bar{R}_{B_j} + R_0)} \quad (I. 11)$$

Avec:

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

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

Pour $t = 1$: tous les ions sont en contact, on aura un empilement compact parfait. Le rayon

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

8. 2. Diagramme de phase des solutions solides

La figure I.12 est une schématisation du diagramme de phase du PZT.

La zone notée AF est une phase antiferroélectrique caractéristique du zirconate de plomb (PbZrO₃) et qui ne présente pas d'intérêt ici car non piézoélectrique.

Lorsque x est compris entre 0,45 et 0,5 environ, la phase obtenue est la **Frontière Morphotropique de Phase (FMP)** [34]. La largeur de la zone morphotropique dépend fortement du procédé de fabrication des céramiques [35]. Certains auteurs considèrent qu'il est également possible de modifier cette largeur en introduisant des impuretés dans le réseau cristallin [36].

Les deux phases ferroélectriques sont obtenues par déformation de la maille cubique paraélectrique, et présentent alors un moment dipolaire permanent. Pour la phase quadratique, un côté du cube est allongé pour donner l'axe c alors que les deux autres côtés sont compressés pour donner les axes a quadratique. Pour la phase rhomboédrique, le cube est étiré suivant une diagonale qui traverse entièrement la maille [34].

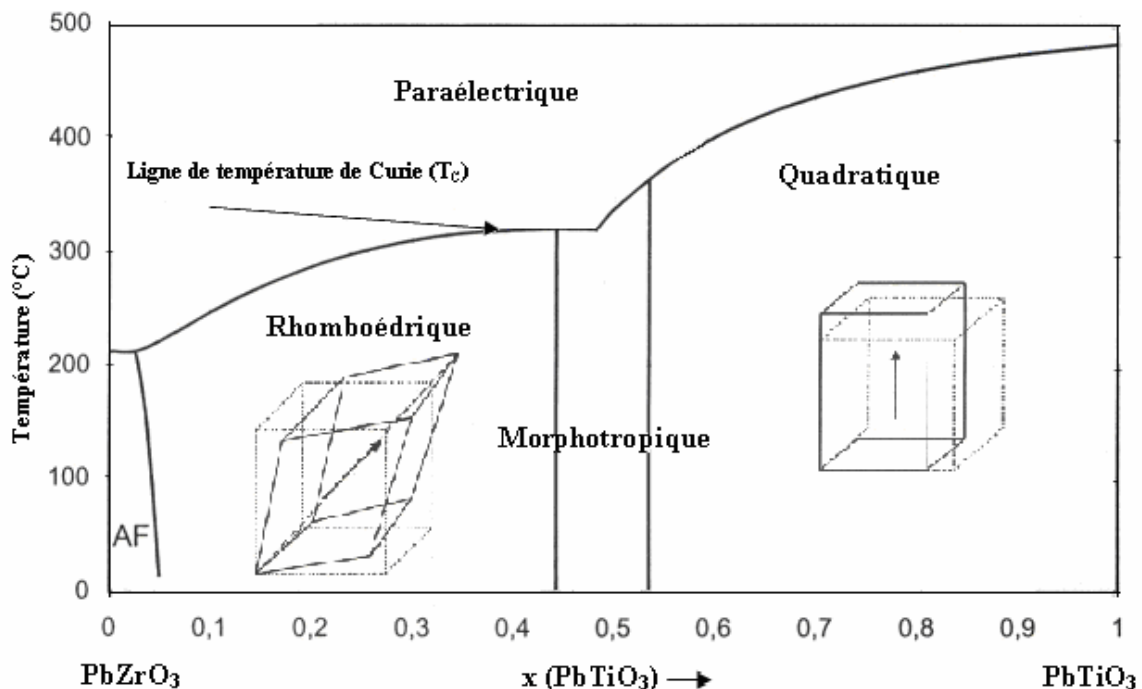


Figure I.12 : Diagramme de phase du PZT

8. 3. Caractéristiques physiques des *PZT*

8. 3. 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)

$$d_{mn} = \frac{\text{densité de charge sur l'électrode normale à l'axe } m}{\text{contrainte suivant l'axe } n} \quad (\text{C/N}) \quad (\text{I.12})$$

Effet inverse (à effort constant)

$$d_{mn} = \frac{\text{déformation relative suivant l'axe } n}{\text{champ électrique suivant l'axe } m} \quad (\text{m/V}) \quad (\text{I.13})$$

8. 3. 2. La constante piézoélectrique de tension g_{mn}

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

Effet direct (à induction constante)

$$g_{mn} = \frac{\text{champ électrique suivant l'axe } m}{\text{contrainte suivant l'axe } n} \quad (\text{V.m/N}) \quad (\text{I.14})$$

Effet inverse (à effort constant)

$$g_{mn} = \frac{\text{déformation relative suivant l'axe } n}{\text{densité de charge sur l'électrode normale à l'axe } m} \quad (\text{m}^2 / \text{C}) \quad (\text{I.15})$$

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. Pour une céramique, on choisit l'axe 3 (Oz, ou c) dans la direction du champ de polarisation, les axes 1 et 2, perpendiculaires à l'axe 3 (figure. I. 13).

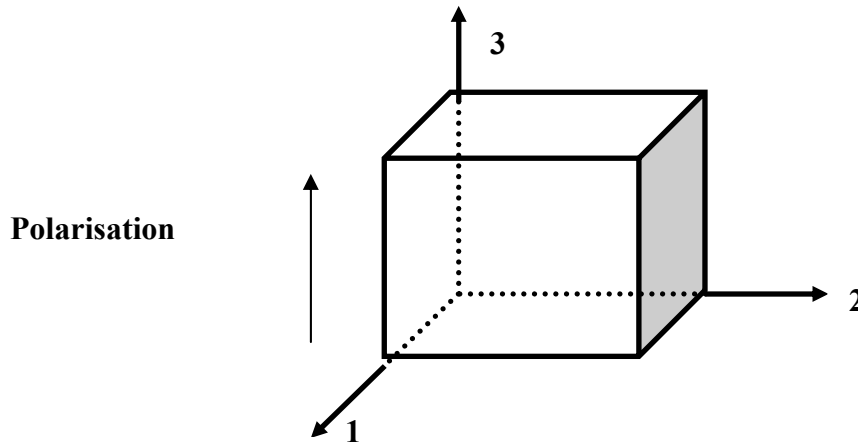


Figure I. 13 : Numérotation des directions

8. 3. 3. Coefficient de couplage électromécanique K

Le couplage électromécanique est défini comme étant l'aptitude de la céramique piézoélectrique à transformer l'énergie électrique emmagasinée en énergie mécanique (et inversement), il est caractérisé par un coefficient de couplage K.

Les expressions des ces coefficients piézoélectriques dépendent de la forme de céramique et de son mode de vibration. Dans notre cas le mode de vibration est radial et la céramique est sous forme d'un disque, alors les coefficients utiles sont K_p , d_{31} , g_{31} .

8. 3. 4. Coefficient de surtension mécanique Q_m

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

$$Q_m = 2\pi \frac{\text{énergie maximale emmagasinée pendant une période}}{\text{énergie dissipée pendant une période}} \quad (\text{I. 16})$$

8. 4. Dopage de PZT

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 [37,38].

❖ Substitution par un dopant isovalent :

Elle diminue généralement la température de Curie T_C , augmente la permittivité ϵ_r et le caractère ionique de la maille et 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.14), 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 ϵ_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 ϵ_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.14 est un schéma explicatif de la mobilité des lacunes d'oxygène dans le matériau dopé.

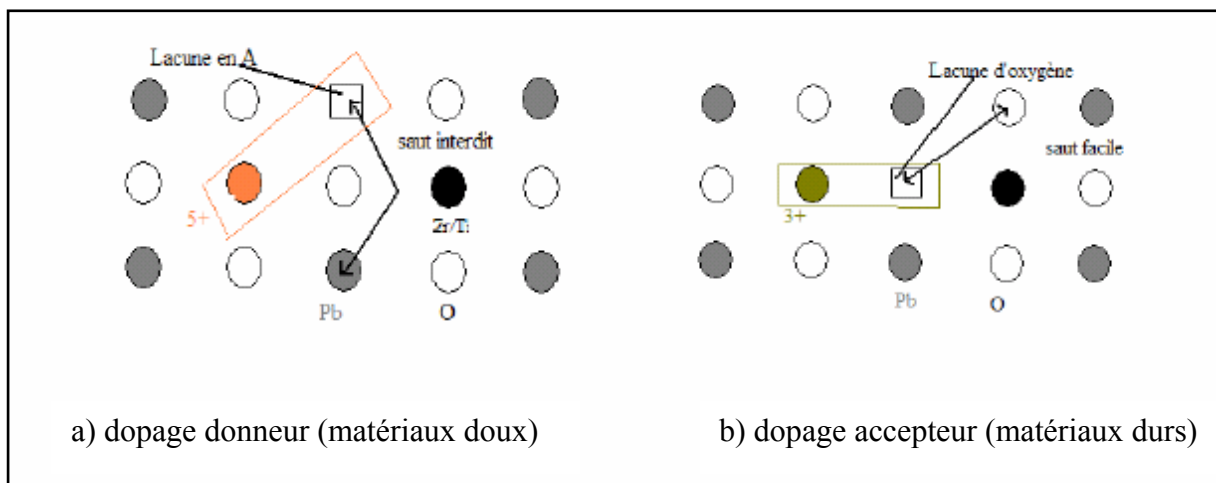


Figure I.14: Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs

9. Effet du dopage sur les propriétés physiques des PZT

Les céramiques (PZT) peuvent être classés dans deux groupes :

Les PZT doux et les PZT durs.

PZT doux :

Habituellement les PZT doux ont des hautes valeurs de coefficient piézoélectrique ($d_{33} > 300 \text{ pC/N}$), D'un champ coercitif bas ($E_C < 2 \text{ KV/mm}$), et d'une polarisation rémanente élevée ($P_r > 0,3 \mu\text{C/mm}^2$) [39].

C'est le cas par exemple de: La^{3+} (site A) ou Nb^{5+} et Ta^{5+} (site B) (dopants donneurs) qui entraînent une grande permittivité, un coefficient de couplage élevé, et une diminution du facteur de qualité mécanique (Q_m) et du point de Curie.

De plus, les matériaux dopés avec des donneurs vieillissent peu mais ils sont facilement dépolarisables sous sollicitations extérieures.

PZT durs:

Ce sont les dopants accepteurs, comme: Fe^{3+} , Mg^{2+} et Al^{3+} . Ils provoquent l'augmentation du facteur de qualité mécanique Q_m mais abaissent les pertes diélectriques et les pertes mécaniques [40].

10. Stabilisation du PZT

L'hystérésis étant préjudiciable aux qualités de la céramique, il est nécessaire de stabiliser les coefficients piézoélectriques et diélectriques des céramique. Sous haut niveau de sollicitation, les coefficients des céramiques doivent varier linéairement et de façon non hystérique. Dans les céramiques piézo-électriques, Hardtl distingue quatre types de perte [41] :

- celles dues au mouvement des murs de domaines ;
- celles liées au réseau cristallin ;
- celles prévenant de la microstructure de la céramique poly cristalline ;
- celles dues de la conductivité ;

D'après de nombreuses études, le premier type de pertes est de loin de plus important, ces pertes internes, dues au mouvement des murs de domaines, varient énormément avec le niveau de sollicitation. La stabilisation de la céramique passe par une diminution de l'amplitude de ces mouvements. Physiquement, il est possible de l'obtenir par des substitutions d'ions de valence appropriées dans certains sites de la maille perovskite. La stabilisation par substitution de cations peut être expliquée de deux façons :

♦ d'une part, par création des lacunes d'oxygènes qui contractent le réseau et limite le grossissement des grains durant le frittage. Elles piègent les murs de domaines limitant l'amplitude de leur déplacement lorsque les matériaux sont sollicités.

De nombreux auteurs, Carl, Thomann et Hartl [40,41,42] distinguent trois types de mécanismes pour expliquer le phénomène de stabilisation des murs de domaines.

Effet de volume

Les lacunes d'oxygène et les dopants accepteurs forment des défauts dipolaires qui sont orientés de façon aléatoire. En raison de la mobilité des lacunes d'oxygène dans le réseau, ces dipôles électriques s'orientent dans la direction de P_s et la stabilise.

Effet de murs de domaines

Les lacunes d'oxygène se déplacent et se fixent aux murs de domaines pour diminuer les charges d'espèces ou les contraintes mécaniques dans la région des murs de domaines.

Effet des joints de grains

Dans certains PZT, la présence de phases secondaires aux joints de grains entraînent l'apparition de charges surfaciques qui créent un champ. Ce dernier stabilise la configuration des murs de domaines.

Parmi ces trois effets, l'effet de volume semble être le mécanisme le plus important dans la stabilisation de la configuration des murs de domaines dans les PZT durs.

-D'autre part, la configuration des murs de domaines peut être stabilisée par la création d'une polarisation induite de compensation. Cette polarisation est créée par la présence de site donneur et accepteur dont les électrons vont pouvoir commuter entre eux pendant la phase de polarisation. Ce transfert d'électrons tend à diminuer les charges d'espèces existant aux murs de domaines la diminution de la densité de charge d'espèces par les charges libres disponibles conduit à une position d'équilibre d'énergie minimum des parois de domaines[43]. Ce phénomène favorise la réversibilité des caractéristiques électromécaniques sous sollicitations.

11. Applications des matériaux piézoélectriques

Il est possible de distinguer trois grandes classes d'application des matériaux piézoélectriques selon qu'il s'agisse de l'effet piézoélectrique direct et/ ou inverse qui est mis en jeu. Quelques applications des matériaux piézoélectriques sont données dans le Tableau 1 en fonction de l'effet utilisé.

Tableau I. 1 : Application des matériaux piézoélectriques

Applications basées sur l'effet direct	Applications basées sur l'effet inverse	Applications basées sur les deux effets
Microphones Hydrophones Accéléromètres Télécommande Allumage des gaz Briquets Allumage des explosifs	Haut- parleur Imprimante à jet d'encre Pompe piézoélectrique Bistouri piézoélectrique Nettoyage ultrasonore Contrôle des petits mouvements en mécanique	Transducteur d'ultrasons pour diagnostic médical (échographie) Transformateur piézoélectrique Filtres électromécaniques Capteur sonar

Références bibliographiques

- [1] **TECHNIQUES DE L'INGENIEUR** - Vol : E 1 - Num : E 1820
- [2] **M. R Soares, A. M. R. Senos, P. Q. Mantas.** Phase coexistence region and dielectric properties of PZT ceramics. Journal of European Ceramic Society 20 (2000) 321- 334.
- [3] **A. P. Singh, S. K. Misha, D. Pandey, C. D. Hasad, R. Lal.** Low temperature synthesis of chemically homogeneous Lead Zirconate Titanate powders by a semi wet method. Journal of materials science 28 (1993) 5050-5055.
- [4] **R. BONNEFILLE,** Technique de l'ingénieur, D-(1996).
- [5] **LAROUSSE EN TROIS VOLUMES EN COULEURS,** Librairie Larousse, Paris, (1970).
- [6] **F. JEAN-MARIE HAUSSONNE,** Techniques de l'ingénieur, Céramiques pour composants électriques, Traité électronique – E 1820. Paris.
- [7] **G. ALIPRANDI,** Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Editions Septima, Paris, (1979).
- [8] **K. M. RALLS, COURTNEY ET J. WULFF,** Introduction to materials science and engineering, New York, (1976).
- [9] **J. M. HAUSSONNE,** Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique, Presses polytechniques et universitaires Romandes, 2002.
- [10] **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).
- [11] **JAFFE B., ROTH R. S., MARZULLO S.,** piezoelectric properties of lead zirconate titanate solid solution ceramic, journal of applied physics 1954, vol.25, pp.809-810.
- [12] **S. Leden,** Thèse de doctorat université de Lyon (2000).
- [13] **J. M. Haussonne.** Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique. Presses polytechniques et universitaires, romandes. (2002) P 35-37.
- [14] **L. Eyraud.** Diélectriques solides anisotropes et ferroélectricité. Paris (1967) P 183.
- [15] **J. C. Burfoot and G. W. Taylor.** Polar dielectrics and their applications. London: Mac Millan press. (1979) P 465.
- [16] **D. Berlincourt, H. H. A. Krueger.** Domain processes in titanate zirconate and

barium titanate ceramics. J. Appl. Phys., vol [30] N° 11 (1959) 1804-1810.

[17] **A. E. Galazounov, H. Kunge, J.T. Reszat and M. J. Hoffmann.** Contribution from ferroelectric domain switching detected using x-ray diffraction in Lead Zirconate ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 84 [12] (2001) 2921-2929.

[18] **W. Long, W. Chung-Chuang, W. Tein-Shou and T. Chain-Cheau.**, Dielectric properties of modified PZT ceramics. J. Phys.C: Solid State Phys., 16 (1983) 2803-2812.

[19] **TECHNIQUES DE L'INGENIEUR** - Vol : E 1 - Num : E 1870

[20] **XU** - Ferroelectric Materials and Their Applications - Amsterdam : North-Holland 1991.

[21] **D. Brewster**, Observations on the pyro-electricity of minerals, Edinburgh, J.Sci. 1, 208-215 (1824).

[22] **Jenny P. Glusker, M. Lewis, M. Rossi**, Crystal Structure Analysis for chemists and Biologists, 171, United States of America (1994).

[23] **Jean-Marie HAUSSONNE.** Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique, 36, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne (2002).

[24] **IKEDA TAKURO** ,Fundamentals of piezoelectricity ,Ohmsha,Ltd.,tokyo,Walton street,Oxford OX2 6DP,oxford university press edition,1990.

[25] **J. H. KOH, S. J. JEONG, M. S. HA, J. S. SONG**, Electric field induced fracture mechanism and aging of piezoelectric behavior in $\text{Pb}(\text{Mg,Nb})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ multilayer ceramic actuators, Ceramics International .30.p- 1863–1867. (2004).

[26] **B. JAFFE, R.S. ROTH, S. MAZULLO**, Piezoelectric properties of lead zirconate lead titanate solid solution ceramics. J. Appl. Phys., vol.25, p 809,810, (1954).

[27] **M.E. LINES and A.M. GLASS**, Principles and applications of ferroelectrics and related materials, Clarendon Press, Oxford, (1977).

[28] **HARDTL,K.H.** ,Electrical and Mechanical losses in ferroelectric ceramics,ceramics international,1982,Vol.2 n 4,pp121-127.

[29] **CARL,K.,HARTL,K.H.**,Electrical after effects in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics,ferroelectrics,1987,vol.17,pp.473-486.

[30] **THOMANN,H.,WERSING,W.**,Principles of piezoelectric ceramics for mechanical filters,ferroelectrics,1982,Vol.40,pp. 189-202.

[31] **G. H. HAERTLING**, Ferroelectric ceramics: History and Technology, J. Amr. Soc, Vol 82, N°4, P 797-818. (1999).

- [32] GALASSO, Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds (First edition) - Pergamon Press Inc. (1969).
- [33] P. Hyu- Bum, P. Chan Young, H. Young- Sik , K. Keon and K. Si Joong. Structural and dielectric properties of PLZT ceramics modified with Lanthanide ions. J. Am. Ceram. Soc., 82 [1] (1999) 94-102.
- [34] E. DEFAÏ, Thèse de doctorat. Université de Lyon, (1999).
- [35] K. Kakogawa, J. Mohri, H. Takahashie et al. A compositional fluctuation and properties of $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$. Solid State Commun, 1977.
- [36] C. Cheon, J.park., Temperature stability of the resonant frequency in Cr_2O_3 doped $Pb(Zr_x, Ti_{1-x}) O_3$ ceramics. J. Mater. Sci. Lett, 1997.
- [37] B. JAFFE, W. R. COOK, H. JAFFE, Piezoelectric ceramics, Academic Press, P136-, London, (1971).
- [38] D. BERLINCOURT, Piezoelectric ceramic compositional development, J.Acoust, Soc.Am, vol.91 N^o5, P3034-3040, (1992).
- [39] H. Zheng, Ian.M. Reaney, and William. E. Lee, J. Am. Ceram. Soc. 85 [9] 2337 (2002).
- [40] C. Prakash, O.P.Thakur, Mater. Letters 57 (2003) 2310-2314.
- [41] G. Artl, "the influence of microstructure on the properties of ferroelectric ceramics", ferroelectrics, 104,214-27 (1990).
- [42] THOMANN,H.,WERSING,W.,Principles of piezoelectric ceramics for mechanical filters,ferroelectrics,1982,Vol.40,pp. 189-202.
- [43] EYRAUD, L.,GONNARD,P.,CLAUDEL,B.,cause of instability and aging of piezoelectric power ceramic,J.Amer .ceram.soc.,1990,Vol. 73 n 7,pp.1854-1856.

Chapitre II

Techniques expérimentales

1. Introduction

Les mesures des propriétés piézoélectriques des matériaux céramiques de type PZT demandent une préparation spéciale qui permet d'obtenir des échantillons denses, homogènes, dépourvus de cassures et présentant des faces bien lisses. Les différents procédés de fabrication de ces céramiques peuvent être classés en deux catégories [1]:

- Les procédés par voie liquide ou chimique.
- Les procédés par voie solide.

On s'intéresse à ce dernier procédé de fabrication parce qu'il est facile à mettre en oeuvre et peu coûteux. C'est la méthode la plus directe pour la préparation des solutions solides de PZT.

Ces propriétés piézoélectriques vont dépendre aussi de leur microstructure, c'est à dire de la morphologie, la nature des phases en présence et la structure cristallographique des cristaux (figure II.1).

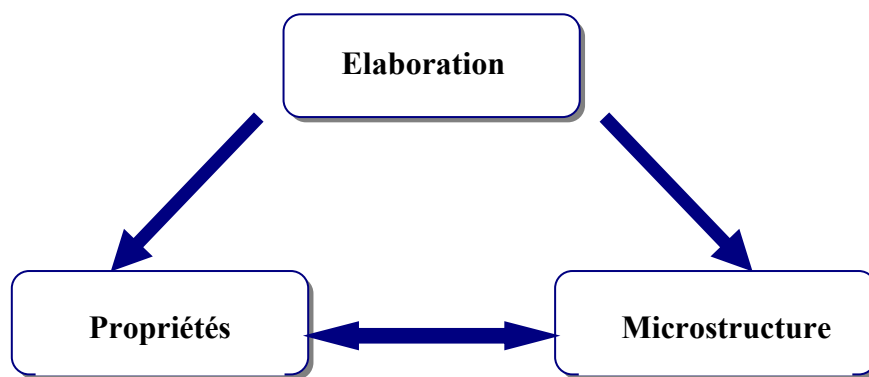


Figure II. 1 : Relation entre microstructure, propriétés et élaboration

2. Rappel sur les différents procédés d'élaboration des poudres de PZT

On distingue deux voies d'élaboration des poudres de PZT : la voie solide conventionnelle qui est utilisée industriellement et la voie liquide ou voie chimique.

2. 1. La voie solide

Cette méthode de synthèse consiste à faire réagir à haute température (vers 900°C) un mélange pulvérulent d'oxydes et/ou de carbonates des espèces à introduire. Les réactifs de départ (ou précurseurs) sont généralement l'oxyde de plomb (PbO), le dioxyde de titane (TiO₂) et le dioxyde de zirconium (ZrO₂). Bien que facile à mettre en œuvre et peu coûteuse, la voie solide présente quelques inconvénients : la réaction à haute température peut entraîner la volatilisation de PbO, ce qui rend le PZT non stoechiométrique. De plus, la poudre calcinée est généralement inhomogène en composition à cause de la formation de phases mixtes intermédiaires comme PbTiO₃ pendant le chauffage, TiO₂ étant plus réactif que ZrO₂. En effet, l'apparition de PbTiO₃ dans le mélange réactionnel vers 500°C implique des diffusions solide – solide longue distance qui provoquent des fluctuations de composition, c'est-à-dire une distribution non uniforme des ions Ti⁴⁺ et Zr⁴⁺ en site B de la perovskite Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃. Enfin, la poudre de PZT obtenue après calcination est souvent constituée de gros grains et à distribution granulométrique large.

2. 2. La voie liquide

La voie liquide diffère de la voie solide par le type de précurseurs solides mis en jeu lors de la réaction. La fabrication de précurseurs finement divisés et plus réactifs que ceux utilisés par voie solide permet la réaction à plus basse température et l'obtention de poudres de PZT homogène en composition, à grains fins et à distribution granulométrique étroite [1].

Parmi les techniques de synthèse en voie liquide, nous pouvons citer : le procédé sol-gel [2], la synthèse hydrothermale [3], ou la coprécipitation [4]. La plupart de ces méthodes chimiques ne sont pas différentes du processus de l'état solide dans le terme des étapes réactionnels. De plus, ces méthodes contiennent des produits chimiques sensibles à l'environnement comme l'humidité et la lumière, mettant le processus difficile à traiter avec ces produits [5,6].

3. les produits de départ

Les produits de départ utilisés sont : Pb_3O_4 , TiO_2 , ZrO_2 , CaO , Ta_2O_5 et Cr_2O_3 dont les taux de pureté sont donnés dans le tableau II. 1. Pour le dopage au Phosphore, on utilise comme poudre de départ le P_2O_5 . Les quantités de produits nécessaires à la synthèse d'un mélange d'environ 24g sont calculées, pesées et mélangés.

Tableau II. 1 : Caractéristiques des produits de départ

Oxydes		Masse molaire g/mole	Degré de pureté %
La matrice de base	Pb_3O_4	685.57	99.9
	TiO_2	79.87	98
	ZrO_2	123.22	99.9
Les dopants	CaO	56.078	99.6
	Ta_2O_5	441.895	99.85
	Cr_2O_3	152	99
	P_2O_5	141.94	99

3. 1. Tétraoxyde de Plomb Pb_3O_4

C'est une poudre rouge qui se comporte chimiquement comme mélange de PbO et de PbO_2 . Sa température de fusion est d'environ 880°C (une transition de l'oxyde rouge au jaune aura lieu à 587°C). Il présente une structure quadratique.

3. 2. Le dioxyde de titane : TiO_2 (Rutile)

Le rutile TiO_2 est une poudre blanche à froid et jaune à chaud . Sa maille est quadratique, elle constitue des chaînes octaédriques de TiO_6 . Chaque atome de titane est entouré par six atomes d'oxygènes aux sommets d'un octaèdre légèrement distordu et chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes de titanes disposés aux sommets d'un triangle équilatéral [7] (figure II.2). Il présente un point de fusion à 2000°C et un point d'ébullition à 3000°C .

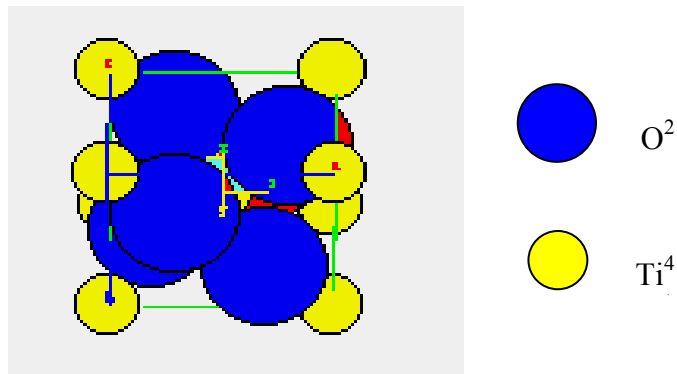


Figure II. 2 : Structure quadratique de TiO_2 .

3.3. Oxyde de Zirconium :(zircon)

C'est une poudre blanche, amorphe, sa température de fusion est d'au moins $2715^{\circ}C$ et sa température d'évaporation est de $3730^{\circ}C$. La structure est de type fluorine avec une densité égale à 6,10 (figure II.3). La structure stable à la température ambiante est monoclinique avec les paramètres $a = 5,174 \text{ \AA}$; $b = 5,266 \text{ \AA}$; $c = 5,308 \text{ \AA}$; $\beta = 80,8$ [8].

A l'état pur la zircon présente l'inconvénient de subir avec la température une série de transformations allotropiques :

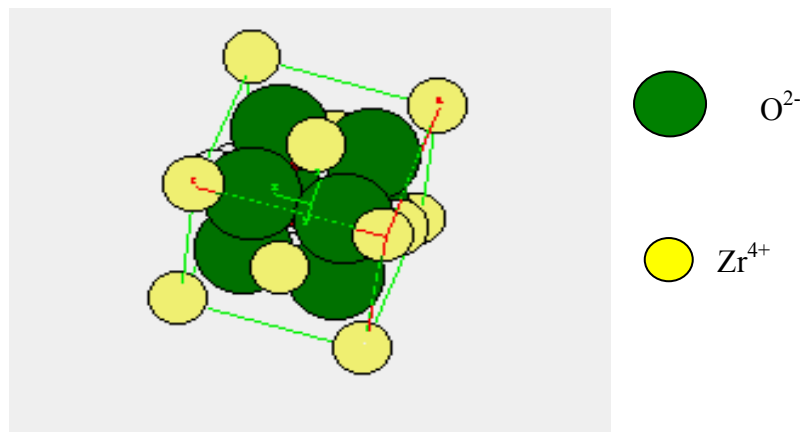


Figure II. 3 : Structure Fluorine de ZrO_2 .

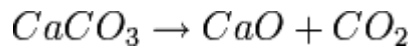
3. 4. Oxyde de Chromique Cr₂O₃

Cristaux verts, possédant un point de fusion situé à 2140°C. Sa structure peut être décrite comme un arrangement hc d'atome d'oxygène avec deux tiers des sites octaédriques occupés par des atomes de Chrome.

3. 5. Oxyde de Calcium CaO

C'est une poudre blanche, obtenue par calcination du calcaire aux environ de 900 °C (CaCO₃) avec un fort dégagement de gaz carbonique (CO₂).

La réaction s'accompagne d'une perte de poids d'environ 45 %, correspondant à la perte en gaz carbonique selon la formulation chimique suivante :



Elle est utilisée dans le bâtiment mais rarement en céramique en raison de son instabilité et de son caractère corrosif .Sa température de fusion est d'environ 2570°C et un point d'ébullition à 2850°C.

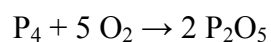
3. 6. Oxyde de tantale Ta₂O₅

C'est poudre blanche de propriétés réfractaire excellentes dont la transformation se fait par frittage à très haute température, il a une permittivité de 26 ce qui permet de réaliser des condensateurs de plus faible volume. Sa température de fusion est d'environ 1882 °C.

3. 7. Oxyde de phosphore P₂O₅ (hémipentoxyde de phosphore)

La plupart des composés du phosphore sont trivalents ou quinquavalents. Le phosphore se combine facilement avec l'oxygène pour former des oxydes. Les plus importants sont l'oxyde de phosphore (III) (P₂O₃) et l'oxyde de phosphore (V) (P₂O₅). L'oxyde de phosphore, solide blanc cristallin, est utilisé comme agent réducteur. Il est déliquescent, c'est-à-dire dissous par l'humidité de l'air. Sa vapeur est toxique. L'oxyde de phosphore (V), solide blanc, déliquescent et amorphe, est sublimé à 250 °C. Il réagit avec l'eau pour former de l'acide phosphorique et s'utilise comme agent de séchage.

Il est préparé comme suit :



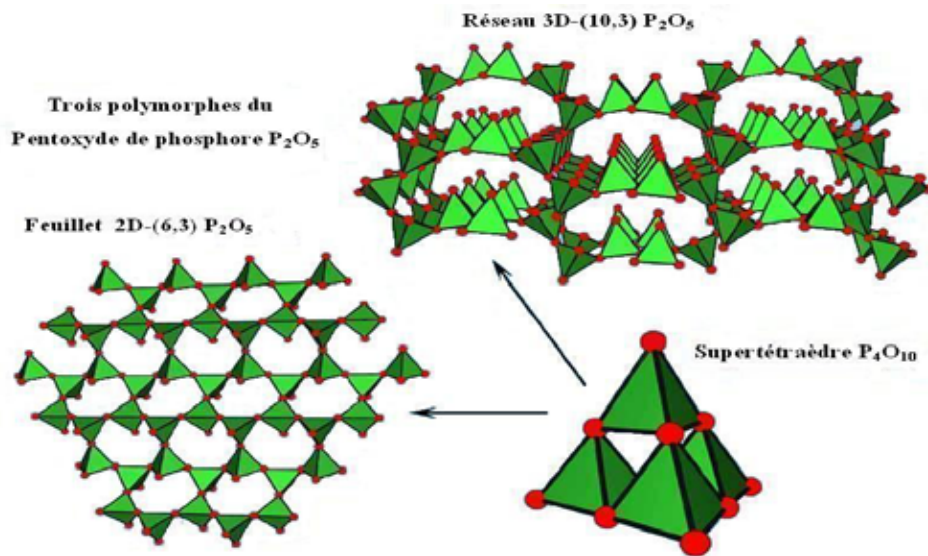


Figure II. 4 : Structure de P_2O_5 .

4. Préparation des échantillons

Les solutions solides étudiées ici ont été synthétisées par réaction chimique à l'état solide. C'est un procédé facile à mettre en œuvre et peu coûteux, c'est la méthode la plus directe [10]. pour la préparation des solutions solides de PZT. Ce procédé consiste à faire réagir à haute température un mélange pulvérulent d'oxydes et / ou de carbonates des espèces à introduire. Il peut se décomposer en trois étapes :

Préparation des poudres, mise en forme et le frittage.

Le procédé de préparation des échantillons peut être résumé dans l'organigramme suivant (figure II. 5).

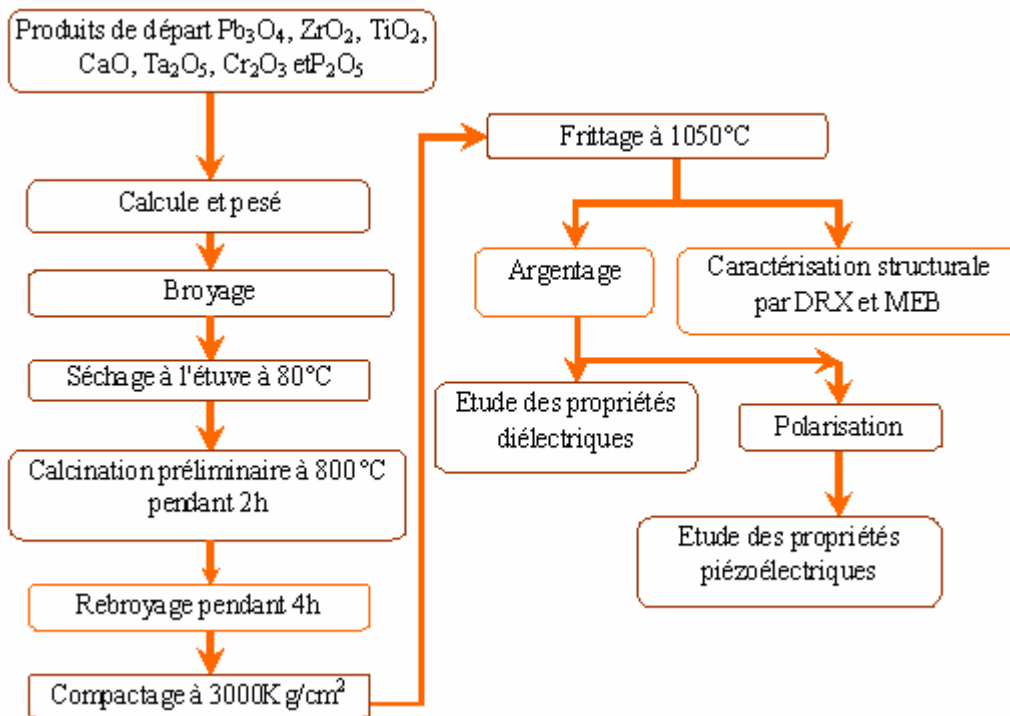


Figure II. 5 : Les principales étapes de préparation des céramiques piézoélectriques de type PZT.

4. 1 . Préparation des poudres

Les poudres ont été élaborées par voie solide. Ce procédé présente l'avantage d'être un procédé 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 principales étapes :

❖ Mélange :

Le mélange des oxydes, appelés aussi précurseurs, se fait en milieu acétonique dans un bécher par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique facilitant l'étape d'homogénéisation de la poudre du mélange est cela pendant deux heures de temps. Puis, la pâte obtenue, est séchée à 80 °C dans une étuve pendant deux heures, la poudre est broyée dans un mortier en verre pendant six heures. Le broyage permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la réaction suivante par une diffusion solide /solide plus rapide. Il faut noter que notre choix de l'acétone s'est basé sur le fait qu'il possède un point d'évaporation basse, ce qui facilite le séchage, et ainsi l'acétone ne réagit pas avec aucun produit de mélange. A l'aide d'une presse manuelle, la poudre obtenue est compactée sous forme des 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_2), l'oxyde de zirconium ZrO_2 , l'oxyde de Calcium CaO, l'oxyde de tantale Ta_2O_5 , l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) et l'oxyde de phosphore P_2O_5 .

❖ Traitement thermique :

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

❖ Broyage :

Les grains 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 [11, 12].

4. 2. Mise en forme

Elle permet la formation d'un disque de la céramique étudiée au moyen d'un moule (de 11 mm de diamètre) et d'une presse. Après le broyage la poudre obtenue est compactée sous forme de pastilles de 2g de masse à une pression de $750\text{ kg}/\text{cm}^2$. Puis une calcination préliminaire à 800°C est effectuée pendant deux heures dans un four programmable avec une vitesse de chauffage de $2^\circ\text{C}/\text{mn}$. Le mélange calciné et rebroyé pendant 4 heures. Enfin, on ajoute à la solution solide (pastilles rebroyées) des gouttes d'eau bidistillée pour avoir une bonne distribution des grains (augmenter la densité et la surface de contact des grains), ensuite on presse la poudre de 1,1g de poids à $3000\text{ kg}/\text{cm}^2$ sous forme de pastilles.

4. 3. Frittage

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

En fait, le terme de frittage regroupe quatre phénomènes, qui se développent parallèlement et entrent souvent en concurrence.

- consolidation : développement des ponts (ou cols, ou cous) qui « soudent » les particules entre elles ;
- densification : réduction de la porosité, donc contraction d'ensemble de la pièce (retrait de frittage) ;
- grossissement granulaire : grossissement des particules et des grains ;

- réaction physico-chimiques : au sein de la poudre, puis au sein du matériau en cours de consolidation [13].

Les céramiques subissent habituellement un frittage conventionnel sous atmosphère d'oxyde de plomb.

Les échantillons à fritter et la poudre de PbZrO_3 sont placées dans des creusets alumine fermé par un couvercle scellé par un mélange de PbO - ZrO_2 ($\frac{2}{3}$ - $\frac{1}{3}$ en masse) [14,15]. Afin

de saturer l'atmosphère en PbO dans le but de conserver la stoechiométrie de matériau.

Le frittage est réalisé à des températures comprises entre 1050°C et 1180°C , avec une pente de montée en température suffisamment douce pour obtenir une atmosphère homogène à l'intérieur du creuset ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) jusqu'à la température de frittage choisie, suivie d'un palier de 2 heures puis une descente jusqu'à l'ambiante (aucune variation de poids n'a été observée).

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. 6, donne le dispositif de frittage constitué d'un creuset étanche en alumine permettant le maintien d'une atmosphère riche en PbO .

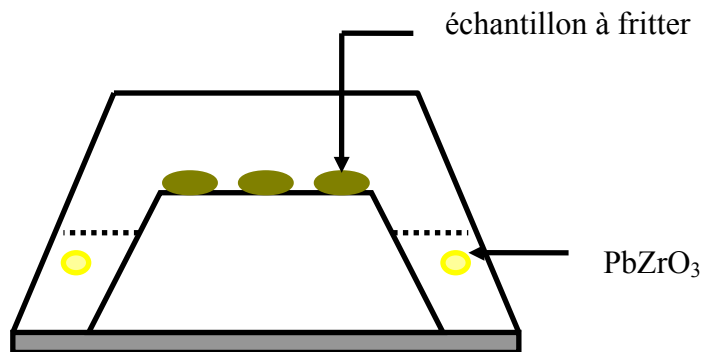


Figure II. 6 : Dispositif de frittage

La température optimale de frittage est déterminée à partir du diagramme de la densité en fonction de la température. La densité maximale correspond au point de meilleure qualité.

5. Caractérisation morphologique des céramiques

5. 1. Densité (d)

La densité des échantillons frittés est calculée à partir des mesures directes des dimensions de ces dernières à l'aide d'un palmaire électronique et de leur masse grâce à une balance électronique en appliquant la relation suivante :

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

Où :

m : masse de l'échantillon (g).

Φ : diamètre de l'échantillon (cm).

e : épaisseur de l'échantillon (cm).

5. 2. 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 palmaire électronique.

d_{thé} : densité théorique.

5. 3. Taille des grains

Des mesures granulométriques et des observations au microscope électronique à balayage (MEB) sont réalisées pour nos échantillons. Ces mesures ont pour but d'étudier l'influence du pourcentage de dopants sur la morphologie des échantillons.

Les images sont réalisées à partir d'un balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau électronique focalisé, appelé sonde électronique. En tout point de la surface balayée, chacun des signaux émis par l'échantillon peut être détecté et transformé en un signal électrique qui, après amplification, sert à moduler le faisceau au d'un tube image dont le balayage est synchrone avec celui de l'objet par le faisceau électronique.

La figure II. 7 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 [16].

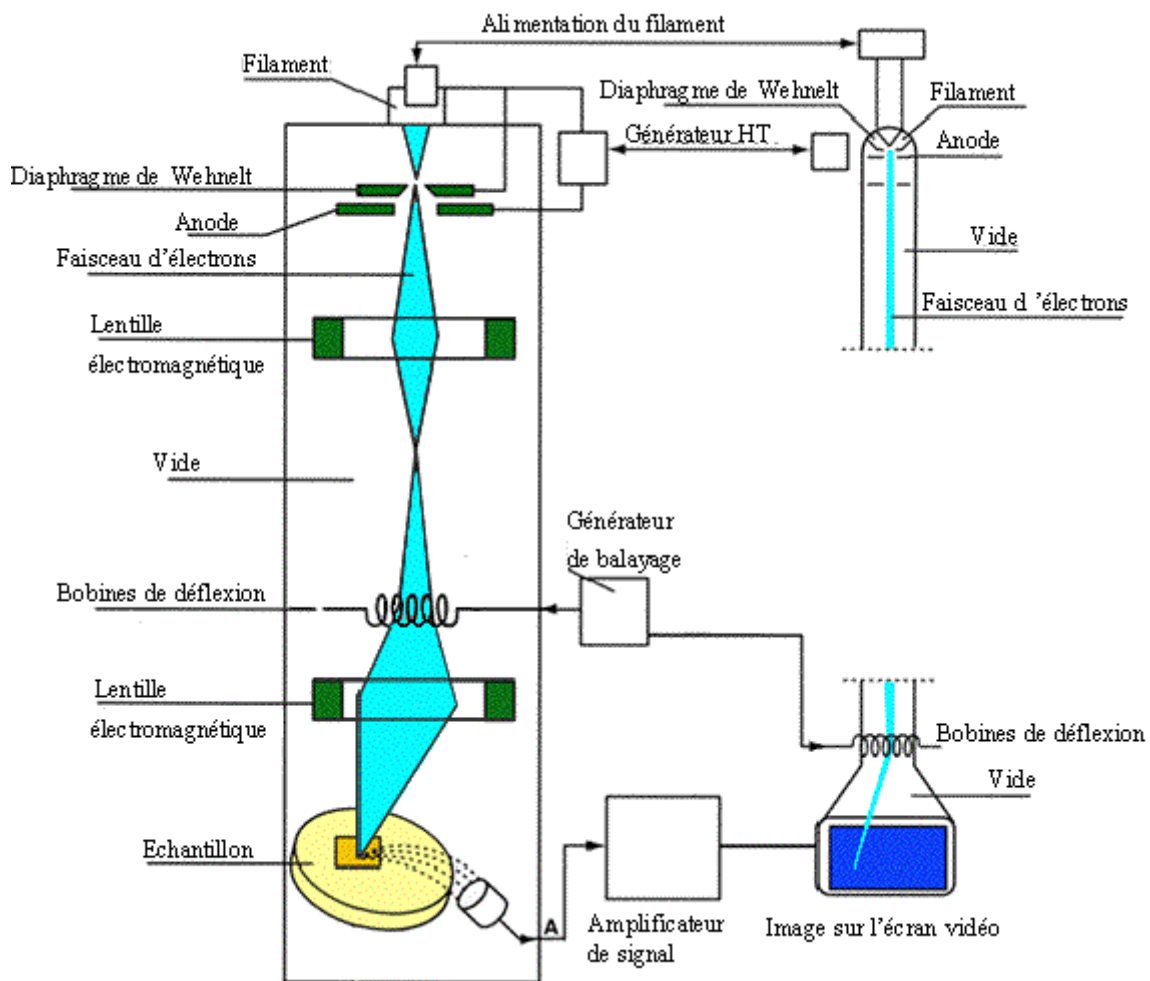


Figure II. 7 : Schéma du M.E.B.

Principe de fonctionnement de M.E.B.

Cet appareil permet, à l'aide d'un filament porté à haute température, d'obtenir un faisceau d'électrons énergétiques. Ce dernier passe à travers un système de lentilles électromagnétiques (condenseurs pour réduire son diamètre et objectif pour le focaliser) et tombe sur l'échantillon avec un diamètre et une énergie contrôlés. L'interaction électrons / matière donne naissance à divers rayonnements permettant de récolter des informations sur l'objet dont ils sont issus : nous parlerons seulement ici des électrons secondaires, rétrodiffusés, et des rayons X. Une représentation schématique de la poire de diffusion issue de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon analysé est donnée figure II. 8.

Dans les M.E.B. classiques, la formation d'images est réalisée au moyen des électrons secondaires et rétrodiffusés. La résolution de l'image est alors fonction du volume de l'objet d'où proviennent les rayonnements détectés. Pour un diamètre de sonde donné, la résolution de l'image dépend de la composition de l'échantillon, de l'énergie des électrons incidents, ainsi que de la nature et de l'énergie du rayonnement choisi pour la formation de l'image.

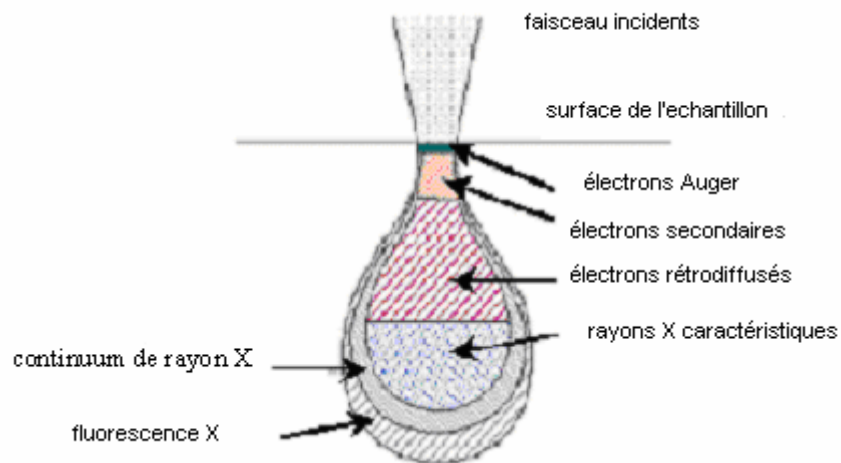


Figure II. 8 : Poire de diffusion.

Les électrons secondaires proviennent de l'arrachement d'électrons par ionisation sous l'impact du faisceau direct. Ils sont issus d'une couche superficielle de l'échantillon de quelques nanomètres d'épaisseur et possèdent une énergie faible. Ce type d'image possède la meilleure résolution .

Les électrons rétrodiffusés, dus eux aussi aux électrons accélérés dans la colonne du microscope ayant pénétré dans l'échantillon, suivent un parcours plus ou moins important dans la matière, et sont détectés à la sortie de l'échantillon. Du fait de leur plus grande énergie, les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur plus importante et la résolution de l'image sera moins bonne que celle obtenue avec les électrons secondaires.

Suite à l'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon, les atomes présents dans le matériau sont excités. Le processus de désexcitation entraîne, entre autres, l'émission de photons X. L'analyse chimique par spectroscopie en dispersion en énergie des rayons X (E.D.X.) consiste en une détection de ces photons. Leur énergie est caractéristique des atomes dont ils sont issus, d'où la possibilité de réaliser des analyses élémentaires et quantitatives[17,18].

6. Diffraction des rayons X sur poudre

Les méthodes de diffraction sur poudre sont aujourd'hui quotidiennement utilisées pour étudier les matériaux cristallisés. Ces méthodes permettent notamment de caractériser le matériau étudié, tant d'un point de vue qualitatif que d'un point de vue quantitatif sans nécessiter la synthèse de monocristaux.

Du point de vue qualitatif, les techniques de diffraction par des matériaux pulvérulents permettent :

- de déterminer la composition chimique de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données,
- de déceler la présence d'impuretés,
- de tester la cristallinité du matériau ...

Du point de vue quantitatif, ces méthodes permettent d'étudier :

- les paramètres de la maille cristalline a , b , c , α , β , γ ,
- dans les cas simples les positions atomiques et le groupe d'espace,

- des mélanges de poudres, des solutions solides,
- la présence d'un éventuel désordre structural,
- l'évolution en température des paramètres de l'échantillon... [19]

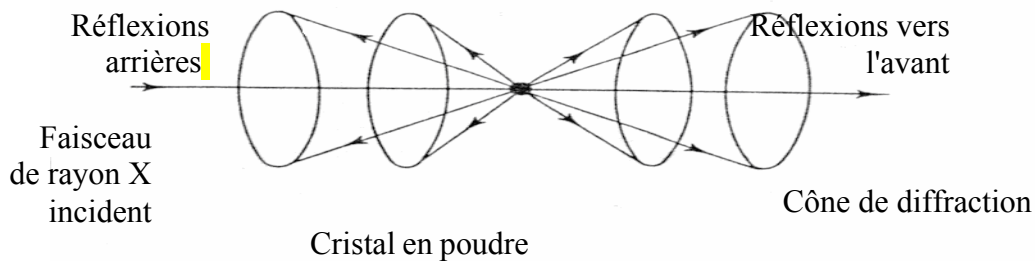


Figure II.9 : Diffraction des rayons X sur poudre

6. 1. Principe de la méthode de diffraction sur poudres

Le diffractomètre utilisé pour nos caractérisations est un système type Bragg Brantano ($\theta, 2\theta$) classique (figure II.10). Quand l'échantillon fait un angle θ par rapport au faisceau incident et qu'un de ces plans est parallèle à sa surface, il vérifie la loi de Bragg (II.3) et la diffraction va s'opérer dans la direction 2θ . L'exploration d'une gamme d'angles incidents $\Delta\theta$ par rapport au substrat nous donne l'ensemble des plans qui ont diffracté sous l'angle $2\Delta\theta$. Le détecteur placé en 2θ permet de relever l'intensité du rayonnement diffracté par le matériau et de déterminer la position angulaire pour laquelle un plan vérifie la loi (II.3) . Le résultat est représenté sous la forme d'un spectre où l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire est donnée.

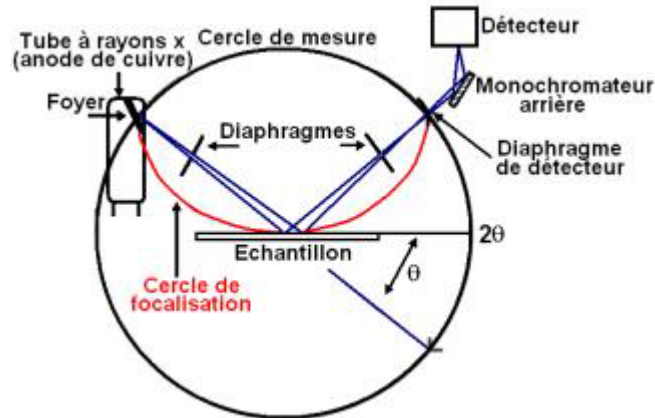


Figure II. 10 : Schéma du principe du montage Bragg Brantano ($\theta, 2\theta$).

Un matériau polycristallin a plusieurs familles de plans parallèles à sa surface ce qui est caractéristique d'un désordre dans l'arrangement des mailles entre-elles. Chacune des familles de plans parallèles diffracte à un angle θ donné et est donc détectée par le montage.

Un matériau monocristallin n'a qu'une famille de plans parallèles à la surface, signe d'une croissance couche par couche perpendiculairement à la surface. Dans ce cas, une seule famille de pics de diffraction caractérisant la mono-orientation et la périodicité du réseau est observée.

En comparant le diagramme de diffraction obtenu aux fiches JCPDF de référence, il est possible d'indexer chaque famille de plans.

La méthode de poudre fournit une série de couples (θ, I) , la longueur d'onde étant connue, on peut donc convertir directement l'angle θ en distance interréticulaire [20] par la formule suivante :

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

λ : longueur d'onde du faisceau incident.

n : nombre entier.

θ : angle de diffraction.

d_{hkl} : distance entre les plans interréticulaire (hkl) du réseau cristallin.

Les diagrammes sont réalisés sur un diffractomètre vertical, SIEMENS D500 en collaboration avec le laboratoire de l'université de Jijel et l'université de Rennes1 (France), utilisant les radiations K_{α} du cuivre ($\lambda_{K_{\alpha}} = 1.54056 \text{ \AA}$).

7. Argentage

Avant à polarisation et le commencement des mesures des propriétés diélectriques et piézoélectriques, les pastilles sont métallisées à l'aide d'une couche mince de la pâte d'argent sur les deux faces. Après séchage, elles subissent une calcination à 750°C pendant 30 minutes pour la fusion et l'accrochage de la pâte avec un contrôle de vitesse, afin d'éviter le bullage et avoir des pastilles non poreuses. Cette pâte est préparée selon la composition suivante: Ag_2O (96,48%) ; Bi_2O_3 (1,5%) et colophane (2,2%).

8. Méthodes de mesure des propriétés diélectriques et piézoélectriques

La spécificité de chaque céramique provient en partie des propriétés intrinsèques des matériaux la composant. Ces particularités sont aussi diverses que nombreuses, et les plus utilisées sont en général : la rigidité diélectrique de la céramique, la résistivité et la semi conductivité, les propriétés mécaniques (telles que la résistance à l'usure, aux frottements, la dureté, ...), les caractéristiques magnétiques ou diélectriques. Ce sont ces dernières qui nous intéresseront plus particulièrement. Les propriétés diélectriques dont il sera question tout au long de ce mémoire sont la permittivité diélectrique relative (ϵ_r) et la tangente de pertes diélectriques ($\tan \delta$) ainsi que leur variation en fonction de la température et de la tension électrique appliquée.

8. 1. Les mesures diélectriques

8. 1.1. Mesure de la constante diélectrique (ϵ_r)

Pour calculer la constante diélectrique ϵ_r , nous avons mesuré la capacité de l'échantillon à l'aide d'un RLC mètre en fonction de la température (nous faisons des mesures sur des échantillons d'épaisseur 1.1 mm et 11 mm de diamètre en balayant la gamme de température entre 25- 440°C . Ces mesures sont faites dans un four lié à un thermocouple qui affiche la température pour chaque valeur de capacité), de la fréquence ou de la composition.

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

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad (\text{II.4})$$

Où :

C : capacité de l'échantillon.

C_0 : capacité de vide.

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{e} \quad (\text{II.5})$$

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

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

e : épaisseur de la pastille (mm).

Cette dernière relation peut être simplifiée comme suit :

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

Φ : diamètre de l'échantillon en cm.

Le schéma du montage expérimental est illustré sur la figure II. 11.

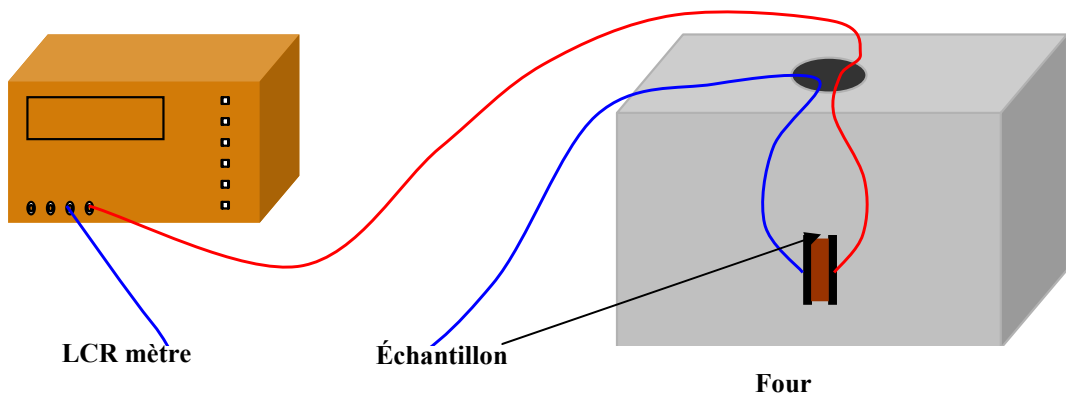


Figure II. 11 : Schéma du dispositif de mesure de la constante diélectrique en fonction de la température

8. 1.2. Mesure de l'angle de perte $\text{tg}\delta$

Un condensateur réel comporte par construction une résistance série R_s et une résistance parallèle R_p . 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 [21].

Les pertes diélectriques des différents échantillons choisis pour cette étude sont mesurées en utilisant le montage représenté dans la figure II. 11. En mesurant la résistance R_s et la capacité (C_p) de l'échantillon à l'aide d'un RLC mètre à 1, 10, 28.27, 40, 50, 66.667, 100 et 200 KHz.

L'angle de perte est calculé par la relation suivante [22] :

$$\text{tg}\delta = 1/(R_s \cdot C_p \cdot W) \quad (\text{II. 7})$$

C_p : capacité du matériau (F).

R_s : résistance du matériau (Ohm).

w : $2 \Pi f$ (f : fréquence de mesure).

8. 1.3. Mesure de la résistivité

La résistance de la solution solide PZT est mesurée à l'aide d'un RLC mètre puis la résistivité est calculée par la relation suivante [23] :

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

Où :

R : résistance du matériau (Ohm).

Φ : diamètre de l'échantillon (cm).

S : surface de l'échantillon (cm^2).

8. 1.4. Mesure de la tension de claquage

Les céramiques sont capables de résister sans claquage, à des gradients de potentiel très intenses. 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.

Pour mesurer la tension de claquage d'un isolant ayant une épaisseur, e , on lui applique une haute tension qui augmente progressivement jusqu'à ce qu'on remarque une chute de tension sur le voltmètre ou une augmentation rapide sur l'ampèremètre, cela indique qu'il y a claquage dans l'échantillon. Le rapport entre la tension de claquage et l'épaisseur d'isolant s'appelle rigidité diélectrique. La figure II. 12, montre le schéma de cette méthode [24].

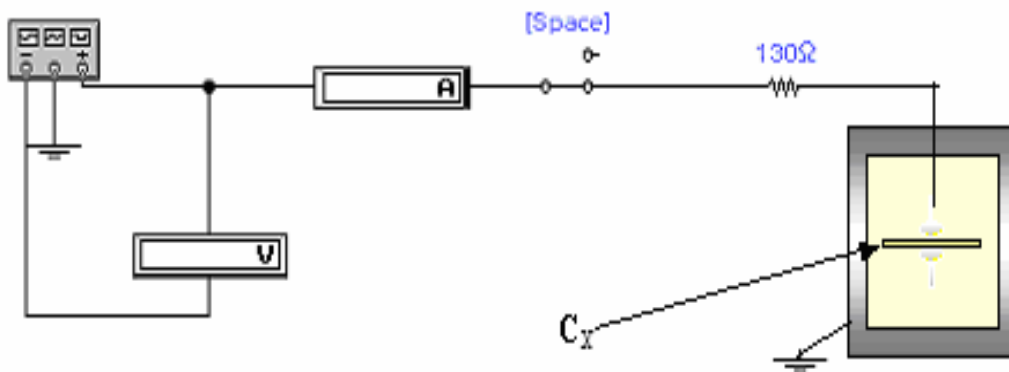


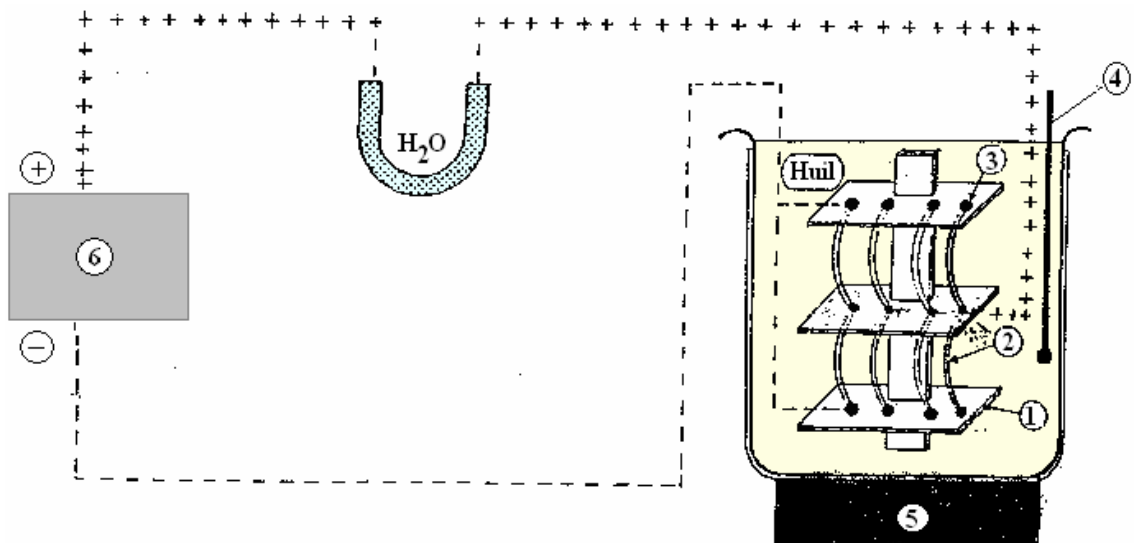
Figure II. 12 : Montage représentant la méthode de mesure de la tension de claquage d'un isolant

8. 2. Les mesures piézoélectriques

8. 2.1. La polarisation

Avant de faire les mesures piézoélectriques, nous avons réalisé tout d'abord la polarisation. Un matériau diélectrique se polarise lorsqu'on lui applique un champ électrique E . Ceci a pour but d'obtenir des céramiques qui peuvent être utilisées comme matériaux piézoélectriques.

La polarisation de nos échantillons a été effectuée dans un bain d'huile de silicone porté à 110°C . Le champ électrique externe est de 2.6 KV pendant 45 minutes pour l'ensemble d'échantillons. En doit tenir compte du fait que le champ appliqué doit être suffisant pour aligné tous les moments dipolaires ; Le schéma du processus de polarisation est donné par la figure II. 13 [25].



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

Figure II. 13 : Schéma représentant le processus de polarisation

8. 2.2. Mesure des facteurs piézoélectriques

Après 24 heures de l'opération de la polarisation, les constantes 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 de résonance électromécanique. Le schéma de principe est donné par la figure II. 14.

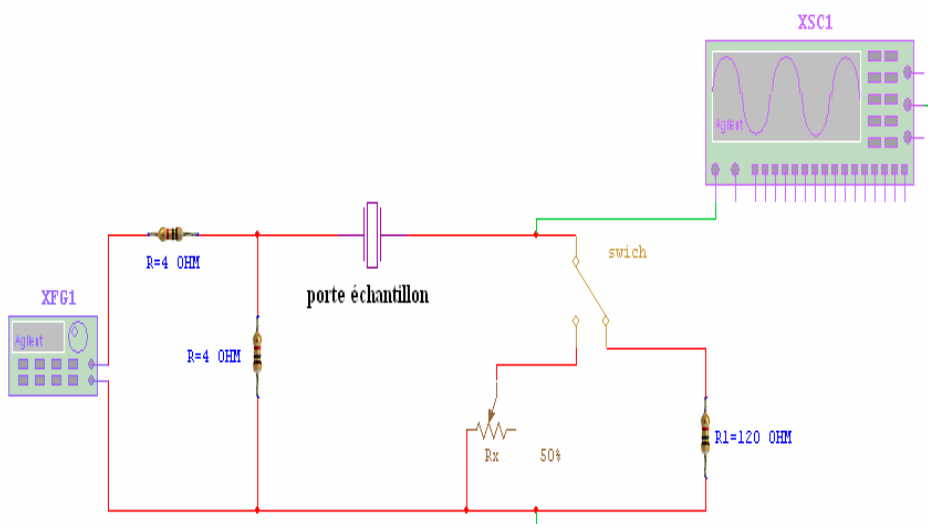


Figure II. 14 : Schéma représentant le principe de la méthode résonance – antirésonance.

Le montage est composé des éléments suivants :

- Générateur
- Oscilloscope
- résistance variable
- 3 résistances fixes

Nous avons utilisé les formules suivantes pour déterminées [26,27] :

❖ *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*

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

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

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

❖ *La constante de tension g_{31}*

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

Le calcul de la constante de la charge piézoélectrique aux températures élevées se fera à l'aide de la relation suivante :

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

et

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

Avec:

A : la température ambiante.

B : la température évaluée.

Φ : diamètre de l'échantillon (m).

α^E : le coefficient de poisson (0.31 pour les céramique).

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

d : densité (kg/m^3).

ϵ_0 : la permittivité de vide= $8.85 \cdot 10^{-12}$ (F/m).

ϵ_r : constante diélectrique relative.

f_r : fréquence de résonance.

f_a : fréquence d'antirésonance.

❖ *Le facteur de qualité mécanique Q_m*

Le circuit équivalent donné par la figure II. 15 [27,28], permet d'introduire une quantité intéressante ; le facteur de qualité mécanique Q_m qui mesure les pertes mécaniques dans la céramique.

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

Avec :

C_1 : capacité (F)

R_1 : la résistance de résonance (Ohm)

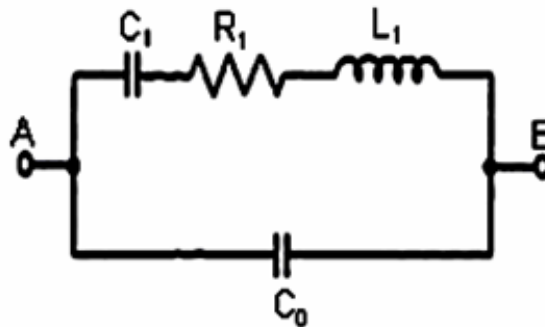


Figure II. 15 : Schéma équivalent d'un matériau piézoélectrique

Conclusion

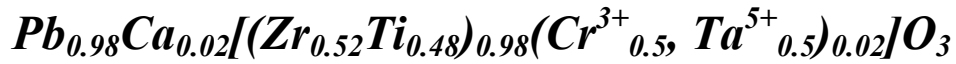
Dans ce deuxième chapitre, une description de moyens expérimentaux les plus couramment utilisés pour synthétiser et caractériser structuralement et physiquement notre nouveau matériau est présentée, le contexte de cette étude étant dorénavant fixé.

Références bibliographiques

- [1] **B. Guiffard**, Thèse de doctorat. Université de Lyon, (1999).
- [2] **H. Hirashima, E. Onishi, M. Nakagowa**, Preparation of PZT powders from metal alkoxides, *J. Non-Cryst. Solids* 121 (1990) 404-406.
- [3] **T.R.N. Kutty, R. Balachandan**, Direct preparation of lead zirconate titanate by the hydrothermal method, *Mater. Res. Bull.* 19 (1984) 1479-1488.
- [4] **K.R.M. Rao, A.V.P. Rao, S. Komarneni**, Reactive PZT precursor powder by coprecipitation, *Mater. Lett.* 28 (1996) 463-467.
- [5] **L.B. Kong, J. Ma**, PZT ceramics formed directly from oxides via reactive sintering, *Mater. Lett.* 51 (2001) 95-100.
- [6] **L.B. Kong, J. Ma, R.F. Zhang, W. Zhu, O.K. Tan**, Lead zirconate titanate ceramics achieved by reaction sintering of PbO and high-energy ball milled (ZrTi)O₂ nanosized powders, *Mater. Lett.* 55 (2002) 370-377.
- [7] **Aaron Wold, and Kirby Dwight**, *Solid State Chemistry*, 96, (1993).
- [8] **G. Aliprandi**, *Matériaux réfractaires et céramiques techniques, éléments de céramurgie et de technologie*, 364, 367, Edition SEPTIMA, Paris, (1996).
- [9] **J. Louis Chermant**, *Les céramiques thermomécaniques*, 164, Presses Du CNRS, (1989).
- [10] **CHANDRATREYA ,S.S.,FULRATH,R.M.,PASK,J.A**,reaction mechanism in the formation of PZT solide solutions,*J. Amer. Ceram.soc.*,1981,vol. 64 n° 7, p 422 – 425.
- [11] **J. M. HAUSSOUNNE**, *Technique de l'ingénieur*, E1820-2 (1996).
- [12] **J. M. HAUSSONNE**, *Céramique pour l'électroniques et l'électrotechniques*, presses polytechniques et Universitaires Romandes, (2002).
- [13] **P. Boch**. *Matériau et processus céramiques*, 74, 75, 76, Hermes science Europe LTD, (2001).
- [14] **T. Takenaka, A. S. Bhalla and L. E. Cross. Dielectric**, piezoelectric properties of Lead Zirconate- Lead Zinc Niobate ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 [6] (1989) 1016-1023.
- [15] **E. Boucher**. Thèse de doctorat. Lyon (2002).
- [16] **Z. Necira**. Thèse de Magister. Université de Biskra (2005).

- [17] **R. GUINEBRETIERE** - Diffraction des rayons X sur échantillons polycrystallins - Paris : Lavoisier : 2002
- [18] **A. BOULLE** - Diffraction des rayons X sur couches d'oxydes épitaxiées. Elaboration et analyse microstructurale - Th : Sciences des Matériaux Céramiques : Limoges : 2002
- [19] **Jean-Jacques Rousseau**. Cristallographie géométrique et Radiocristallographie, 155, 205, Masson, Paris, (1995).
- [20] **J. L. Martin, A. Gevrgé**. Caractérisation expérimentale des matériaux tome II (1998).
- [21] **R. Besson**. Aide mémoire d'électronique pratique composant Radio. Télévision et vidéo ; Sonarisation, Dunod. Paris (1998).
- [22] **K. Kakegawa, J. Mohri, H. Takahashi et al.** A composition fluctuation and properties of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, Solide State commun, Vol 24 N° 11 (1977) 769-772
- [23] **J. M. Dorlot, J.P. Bailon, J. Masounave**. Des matériaux. Editions de l'école polytechnique de Montréal (1992).
- [24] **K. Mettai**. Thèse de Magister, Université de Biskra, (2000).
- [25] **F. Kulcsar**. Electromechanical properties of Lead Titanate Zirconate ceramics with Lead partially replaced by Calcium or strontium. J. Am. Ceram. Soc., 42 [7] (1958) 343-349.
- [26] **H. Ouchi, K. Carl and K. H. Hardtl**. Electromechanical activity in $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. Phys. Stat. Sol. (a)S. 87 (1971).
- [27] **W. P. Mason et H. Jaffe**. Methodes for measuring piézoélectric, Elastic, and dielectric coefficients of crystals and ceramics. Proceeding I. R. E.(1954) 921
- [28] **H. Ouchi**. Piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ solid solution ceramics with Barium or strontium substitutions. J. Am. Ceram. Soc., 51 (1968) 170-171.

Chapitre III: l'effet de P_2O_5 sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la solution solide



1. Introduction

L'étude et l'utilisation des céramiques de type PZT sont devenues d'un intérêt majeur parce qu'elles possèdent des propriétés diélectriques importantes. Ces propriétés sont généralement améliorées par l'ajout d'un ou plusieurs cations qui vont se substituer au Pb^{2+} en site A et/ou couple (Zr^{4+}/Ti^{4+}) en site B de la structure pérovskite [1].

Les propriétés électromécaniques de ces céramiques sont maximales autour de la frontière morphotropique de phase (FMP) séparant les deux phases ferroélectriques : quadratique (T) et rhomboédrique (R) [2-5]. Des études menées ces dernières années ont montré que les dopants conduisent au déplacement de cette frontière. Un changement quelconque par dopage déplace la frontière morphotropique vers la droite (phase tétragonale) ou vers la gauche (phase rhomboédrique).

Ce chapitre présente l'influence de l'addition de P^{5+} sur la microstructure, la densité et les paramètres de maille et aussi sur certains coefficients diélectriques (ϵ_r , pertes diélectriques) et plusieurs coefficients piézoélectriques (K_p , Q_m , g_{31} , d_{31} , E) du système $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$.

2. Synthèse

Les céramiques que nous avons choisies pour cette étude ont une formule chimique : $\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[\{(Zr_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}\}_{1-z}\text{P}_z]\text{O}_3$. Les compositions étudiées sont résumées dans le tableau III. 1. Toutes les conditions de stabilité de la structure pérovskite sont vérifiées.

La synthèse de nos échantillons a été détaillée au chapitre II.

Tableau. III. 1 : Compositions choisies pour notre étude

N° de composition	Formule
1	$\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[(Zr_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}]\text{O}_3$
2	$\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[\{(Zr_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}\}_{1-0.02}\text{P}_{0.02}]\text{O}_3$
3	$\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[\{(Zr_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}\}_{1-0.04}\text{P}_{0.04}]\text{O}_3$
4	$\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[\{(Zr_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}\}_{1-0.06}\text{P}_{0.06}]\text{O}_3$
5	$\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[\{(Zr_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}\}_{1-0.08}\text{P}_{0.08}]\text{O}_3$
6	$\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[\{(Zr_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}\}_{1-0.1}\text{P}_{0.1}]\text{O}_3$
7	$\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}[\{(Zr_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}(\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}\}_{1-0.12}\text{P}_{0.12}]\text{O}_3$

3. Phases cristallographiques

Les spectres de diffraction typiques d'une structure PZT sont illustrés par la figure III.1 (a), (b), (c). Nous pourrions les comparer par la suite aux spectres de diffractions obtenues pour nos mélanges. Nous tiendrons compte dans nos comparaisons que les réflexions notées par : **T** sont attribuées à la phase quadratique, celles notées **R** sont attribuées à la

phase rhomboédrique. Un triplet de raies (figure III. 1) autour de $2\theta = 43^\circ$ et 45° indique qu'il s'agit d'échantillons d'un mélange de phases quadratique et rhomboédrique (T+R) [6].

Il n'est pas toujours facile de détecter cette phase (T+R) puisque les raies se chevauchent et se présentent sous forme d'une seule raie large. Cela est dû à la différence entre les valeurs des paramètres des deux réseaux tétragonale (a_T et c_T) et rhomboédrique (a_R et α_R) de la structure pérovskite, ils sont d'autant plus proches que la différence de composition des deux phases est plus faible.

Les allures des raies de (T+R) peuvent être représentées de plusieurs façons selon la figure III.2. (a), (b), (c) [7].

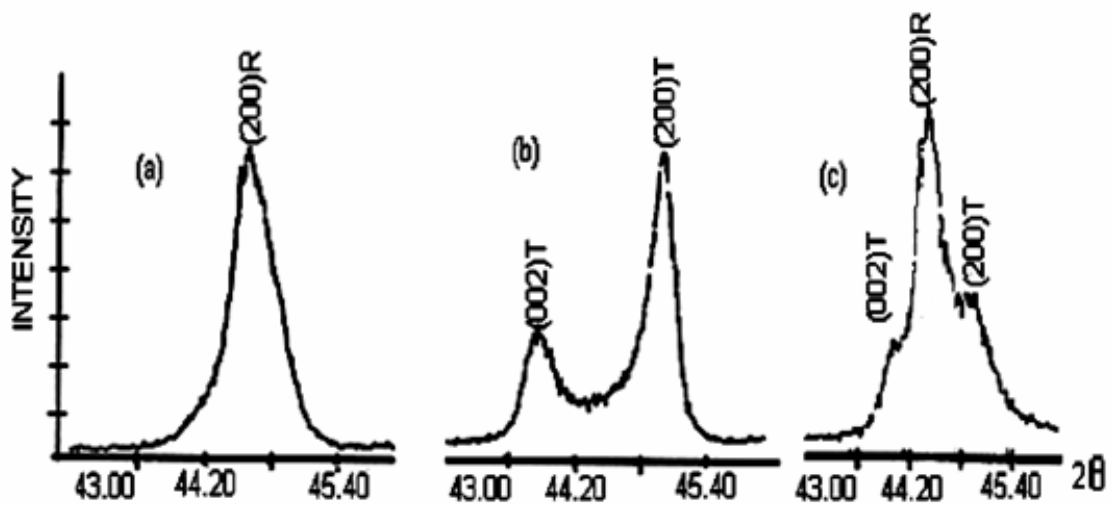


Figure. III. 1 : Spectres de diffraction typiques des phases : tétragonale (T), rhomboédrique (R) et la phase tétragonale-rhomboédrique (T+R)

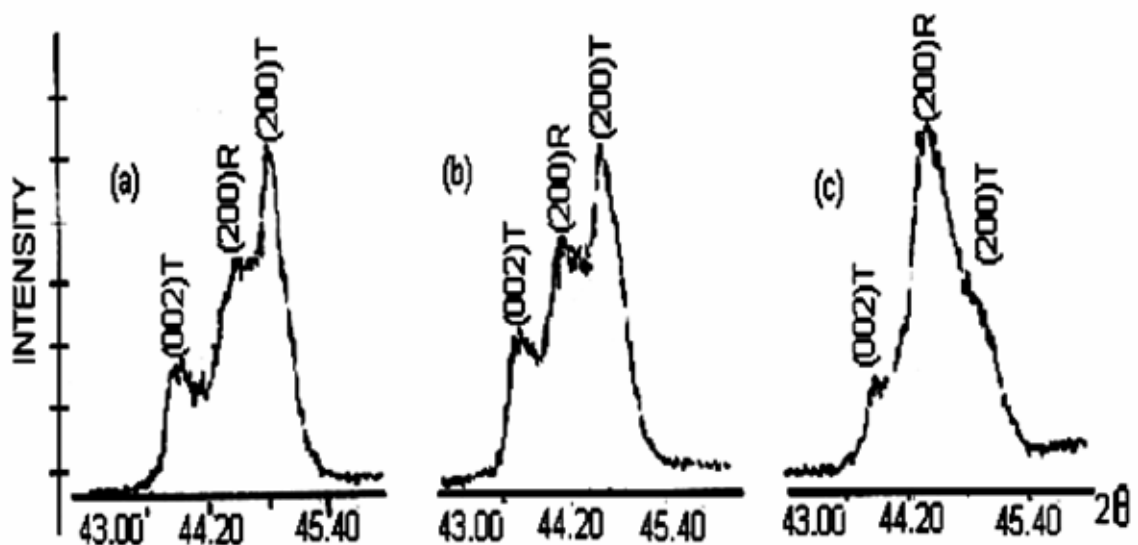
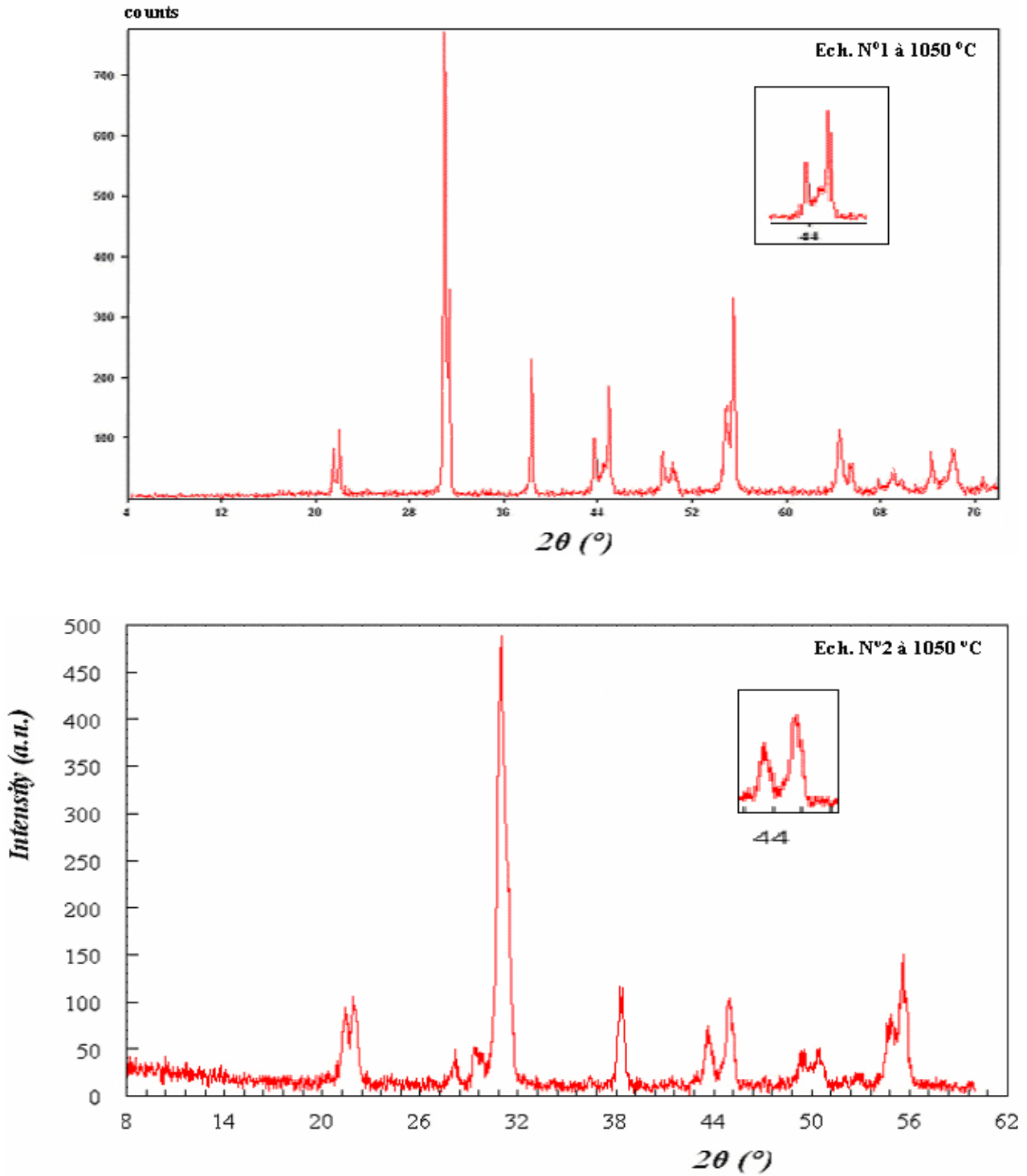
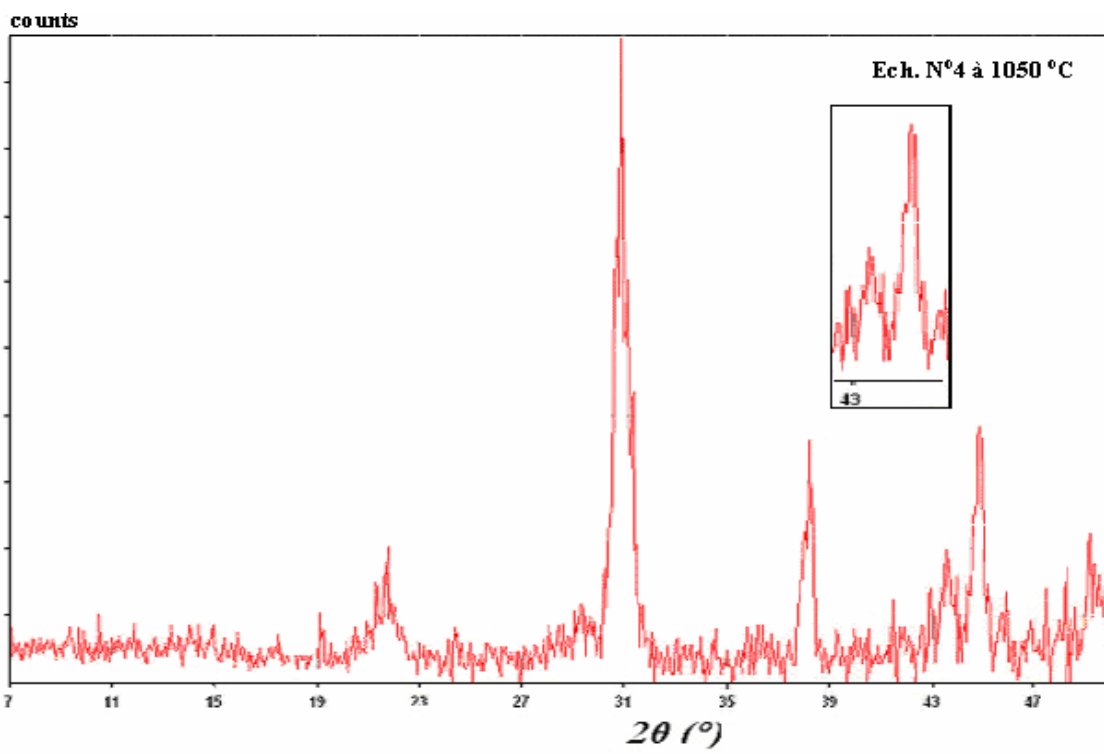
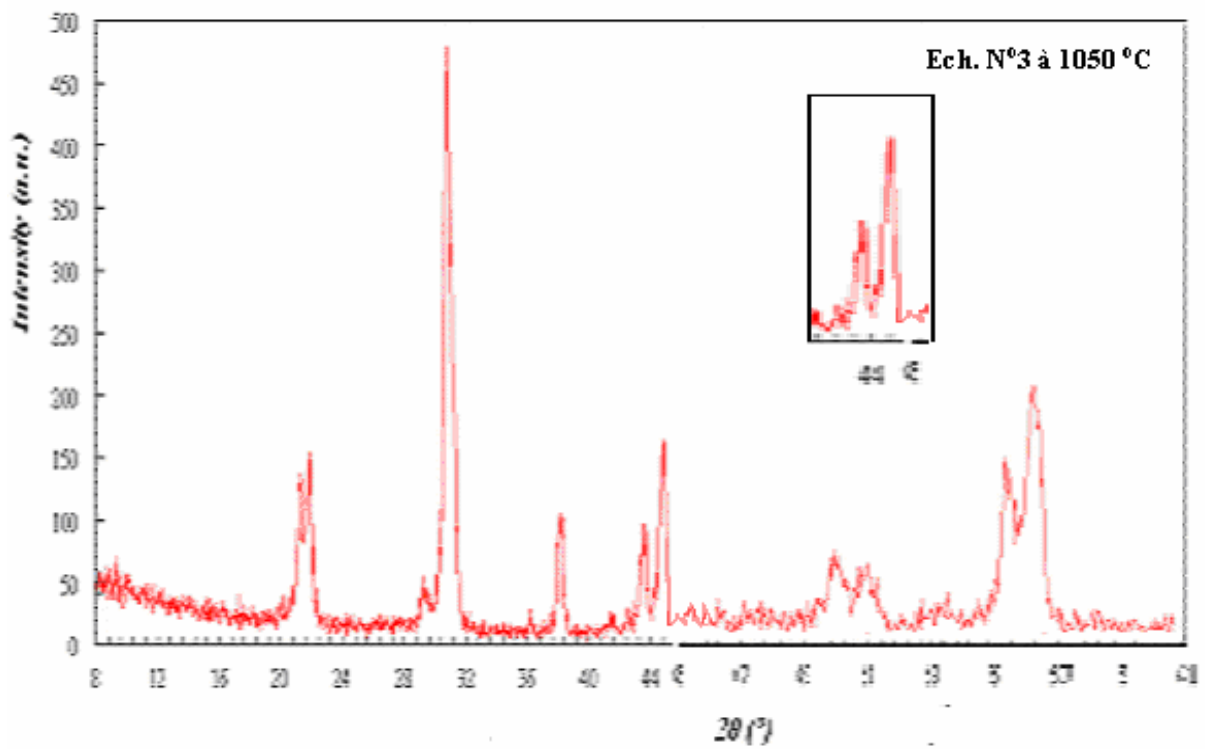
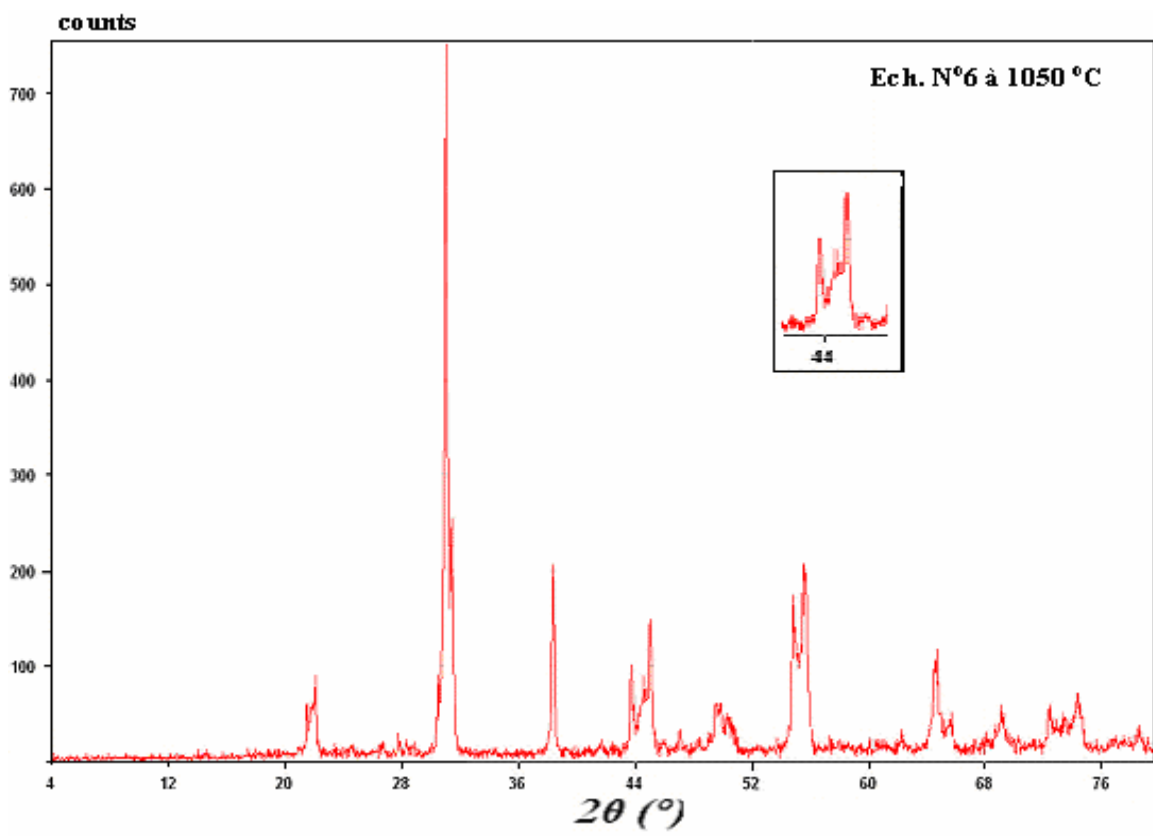
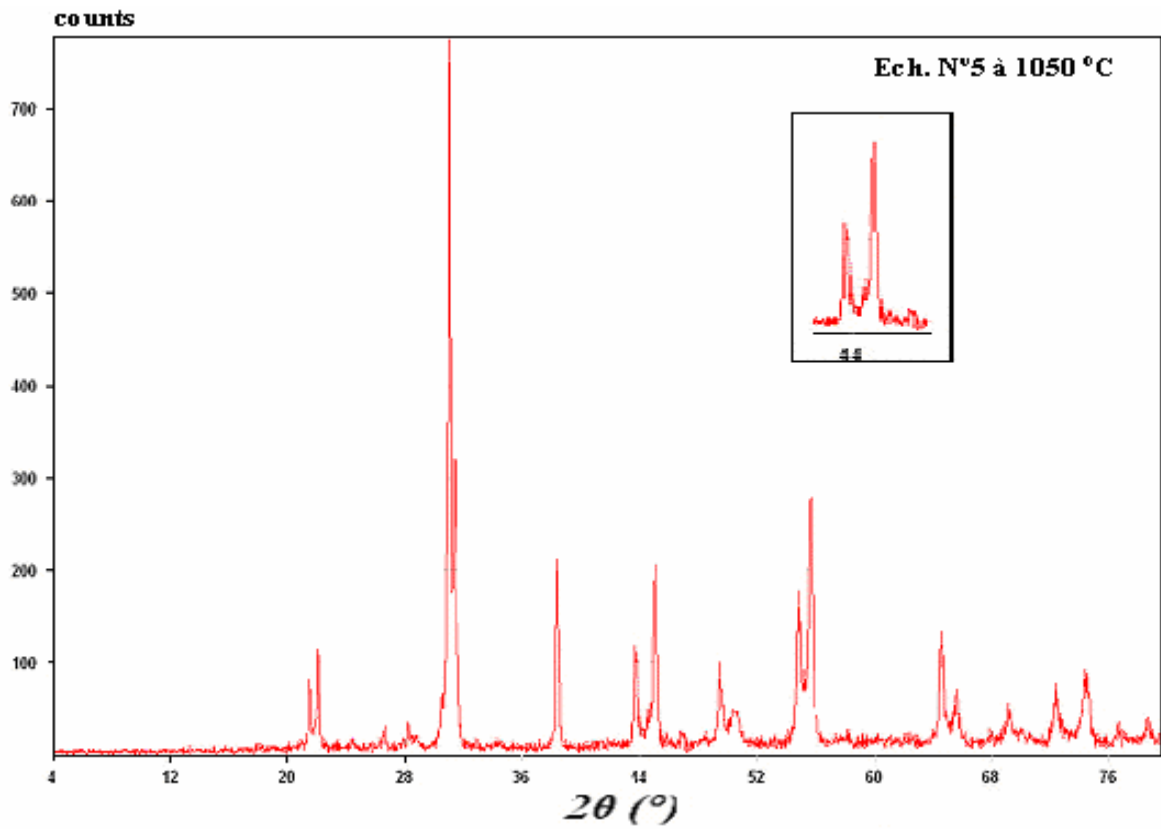


Figure. III. 2 : Les différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R)

Les résultats des rayons X concernant les échantillons frittés à 1050°C sont illustrés sur la figure III. 3. D'après cette figure, les échantillons dopés avec P₂O₅ et non dopés présentent une coexistence des deux phases tétragonale et rhomboédrique.







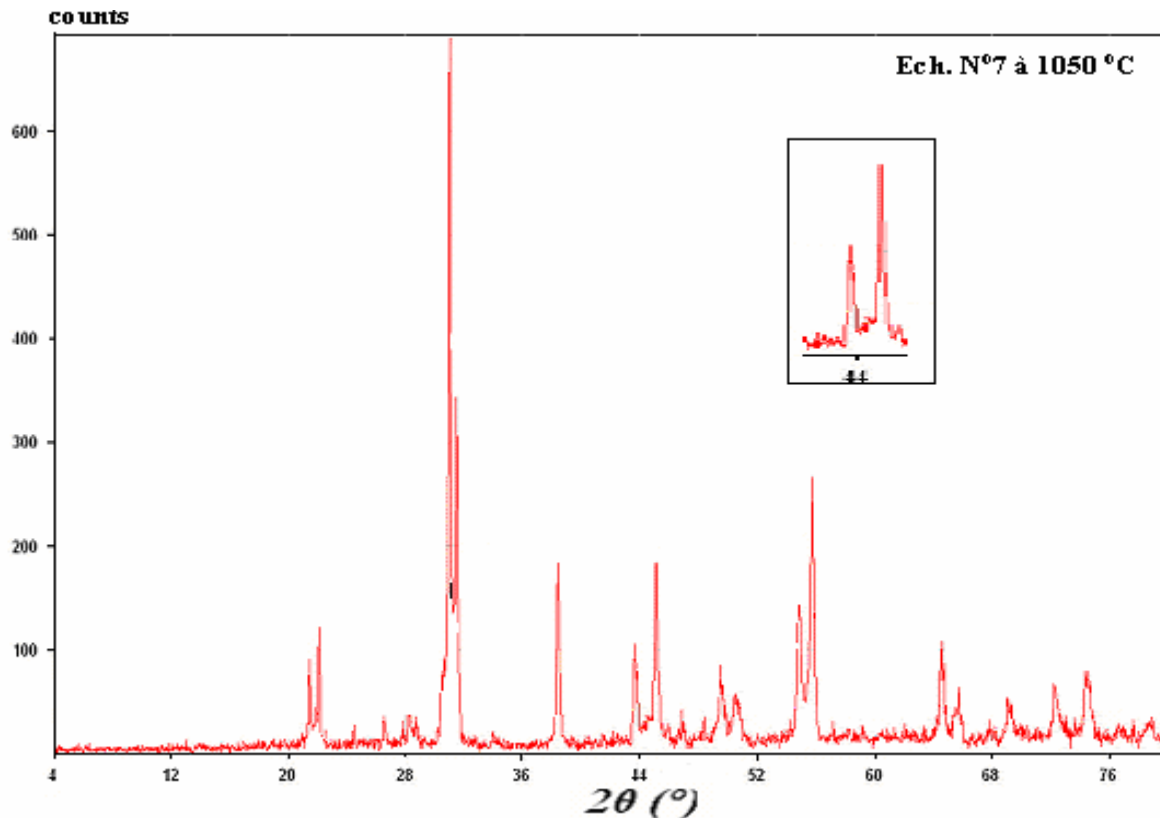


Figure III. 3: Les Diagrammes de DRX pour les échantillons frittés à 1050°C

4. Evolution des paramètres de maille en fonction du pourcentage de dopants

Les paramètres de maille a_T , c_T et le rapport c_T/a_T de la structure tétragonale ainsi que le paramètre a_R de la structure rhomboédrique des PZT dopés avec 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10 et 0.12 de P_2O_5 et non dopés ont été calculés à partir des angles de diffraction (2θ). Nous remarquons, d'après leur évolution (figure III.4), qu'ils sont très sensibles aux variations du taux de pourcentage de P_2O_5 . Le paramètre a_T croît jusqu'à 0.04 de P_2O_5 et diminue ensuite, tandis que le paramètre c_T et le rapport c_T/a_T décroissent avec l'augmentation du taux de P_2O_5 jusqu'à 0.04 et ensuite augmentent. Dans la phase rhomboédrique le paramètre a_R varie aléatoirement quand le taux de P_2O_5 augmente.

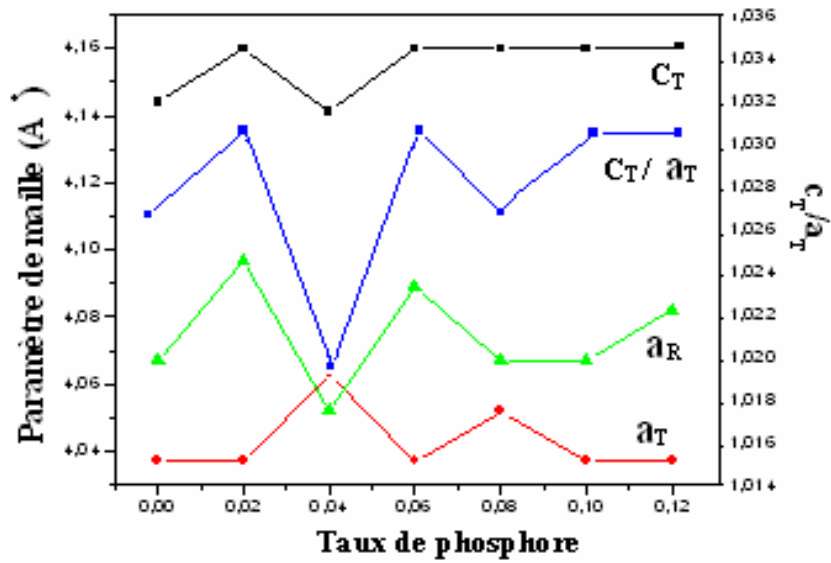


Figure III. 4 : Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction du taux de phosphore

5. Évolution de la densité en fonction du pourcentage de dopants

La densité du système $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$ est étudiée en fonction du taux de P_2O_5 et en fonction de la température de frittage (figures III. 5 et 6). Cette étude est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage, trouver la composition la plus dense à température de frittage 1050 °C et voir l'effet du taux de dopage sur la densité.

D'après ces figures, la composition dopée par 0.04 de P_2O_5 a la valeur maximale de densité à la température de frittage 1050°C .

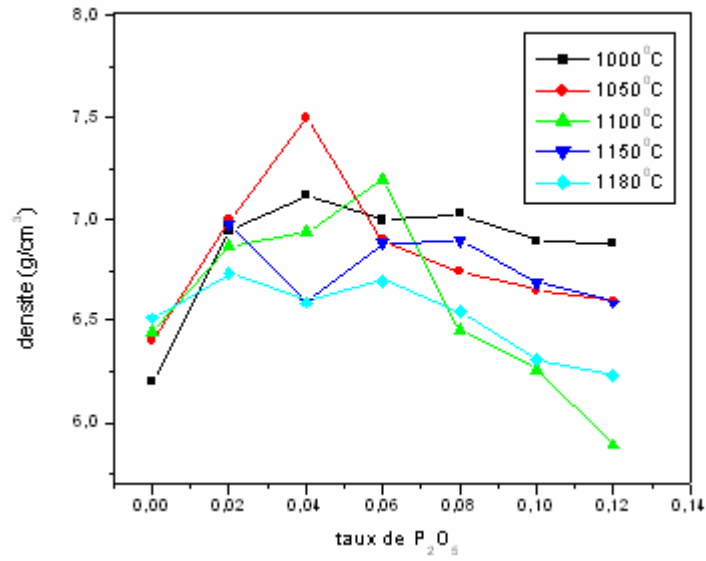


Figure III. 5 : Évolution de la densité en fonction du taux de dopage à différentes températures de frittage

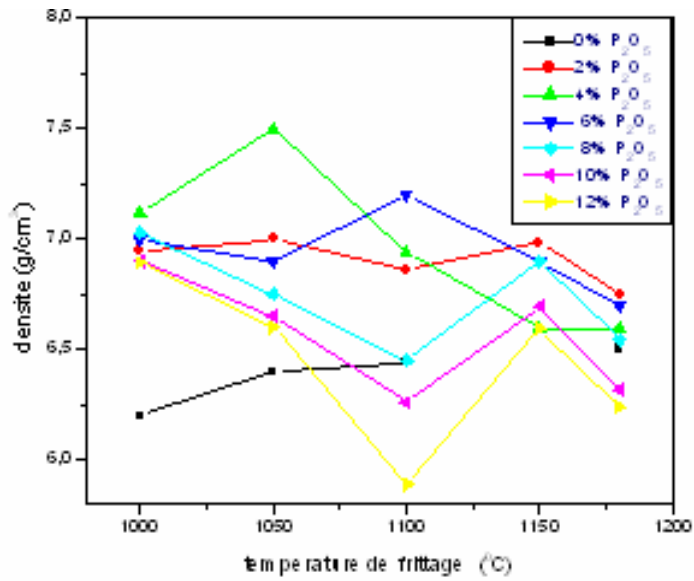


Figure III. 6 : Évolution de la densité en fonction de la température de frittage

A 1050 °C la densité augmente avec l'addition de P₂O₅ en atteignant un maximum à 0,04 de P₂O₅ puis diminue (figures III. 7).

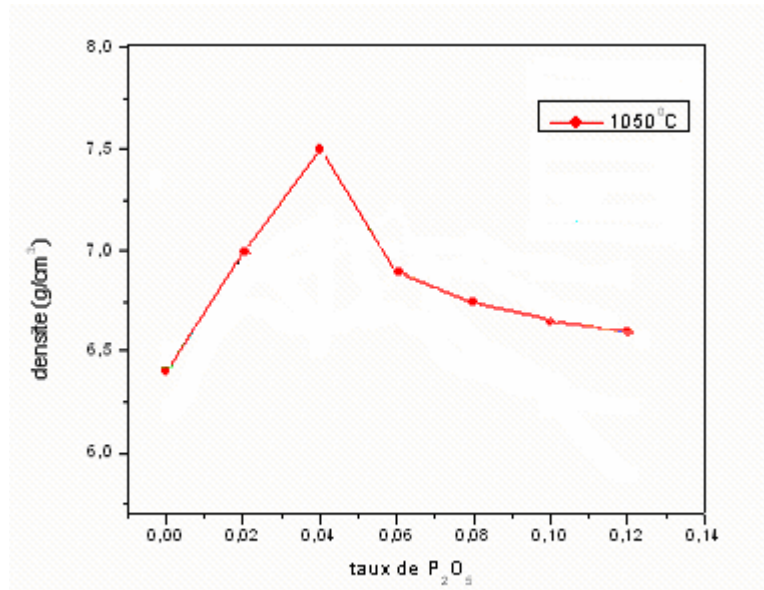
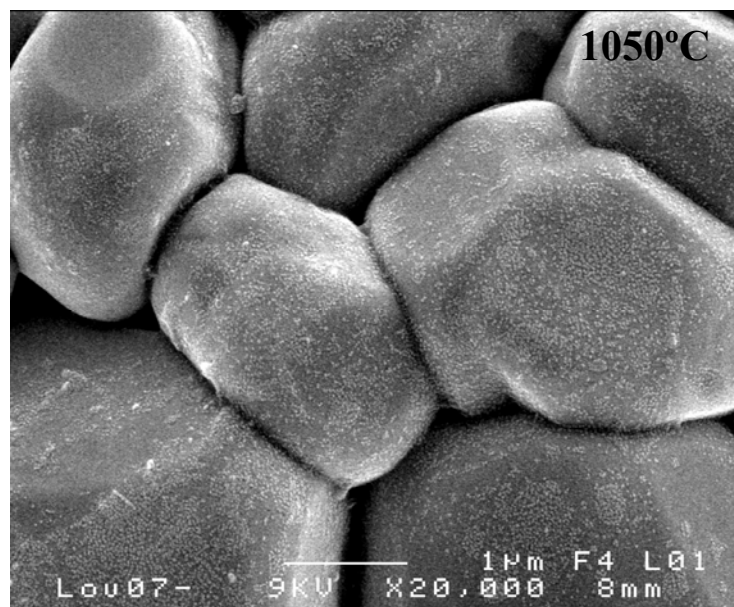
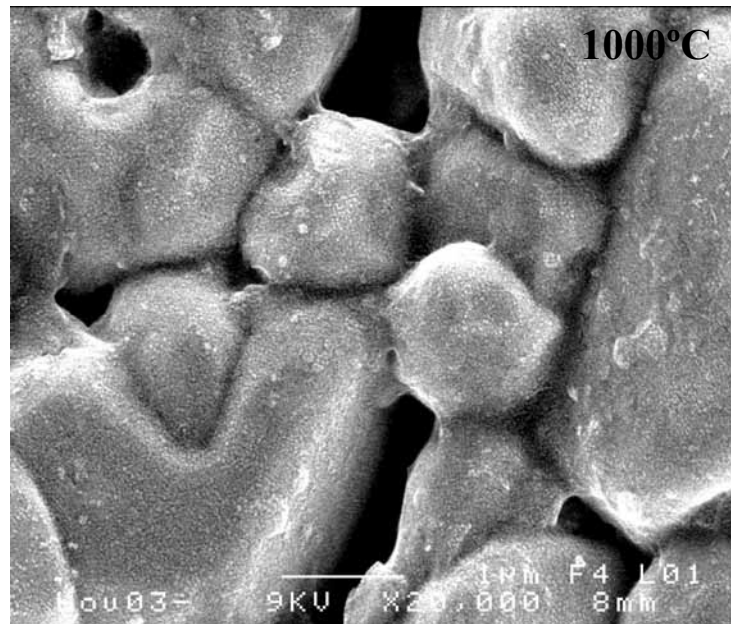


Figure III. 7 : Évolution de la densité en fonction du taux de dopage

6. Taille des grains : Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la forme et la taille des grains. Cette technique permet d'estimer la distribution granulométrique, la taille moyenne des grains après frittage et d'évaluer qualitativement la présence ou l'absence de porosité. La figure III. 8, présente les photographies prises par le microscope électronique à balayage (MEB) pour la composition - $\text{Pb}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}[(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})_{0,98}(\text{Cr}^{3+}_{0,5}, \text{Ta}^{5+}_{0,5})_{0,02}]\text{O}_3$ dopé par 4% de P_2O_5 à différentes températures de frittage (1000°C, 1050 °C, 1100 °C).

La taille moyenne des grains augmente avec l'augmentation de la température de frittage de 2 μm à 1000 °C jusqu'à 2.671 2 μm à 1050 °C pour former une solution plus dense et donc non poreuse. Puis cette taille diminue légèrement à 1100 °C pour atteindre la valeur de 2.51 μm . Dans les PZT dopés en site A et en site B la compensation de charge peut se produire par diminution du nombre de lacunes d'oxygène. L'addition de P_2O_5 mène donc aux diminutions des lacunes d'oxygènes qui entraînent le grossissement des grains pendant le frittage.



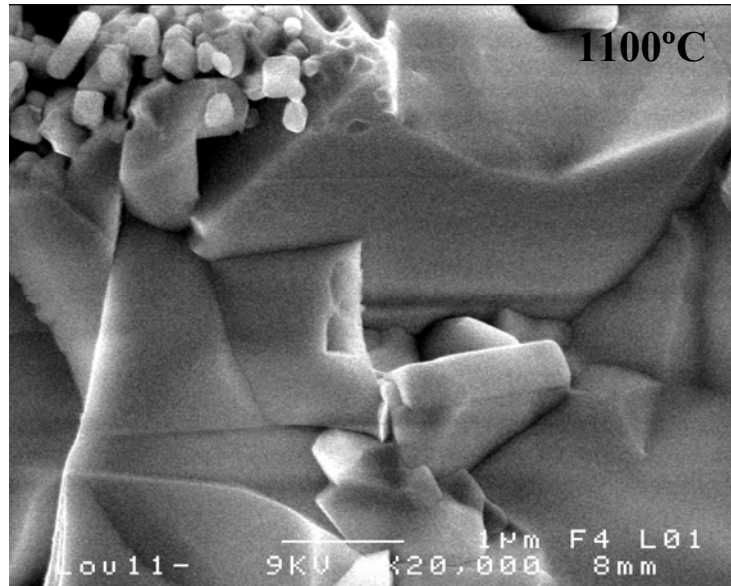


Figure III. 8 : Les photographies prises par le microscope électronique à balayage pour la composition - $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$ dopé par 4% de P_2O_5 à différentes température

7. Etude des propriétés diélectriques

7. 1. La constante diélectrique (ϵ_r)

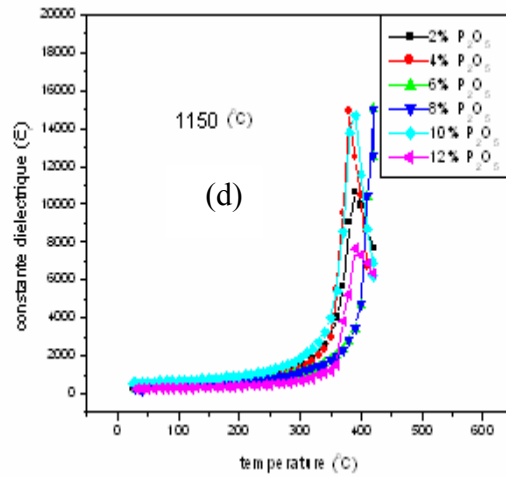
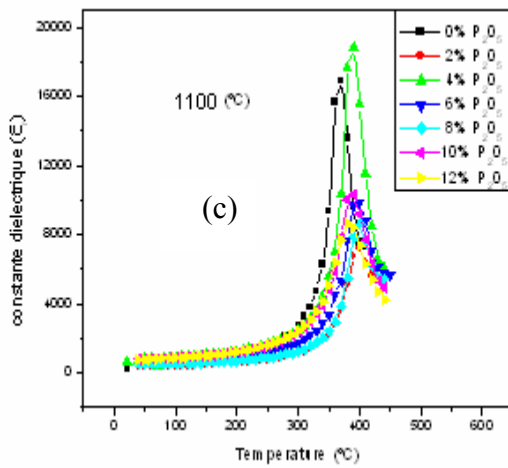
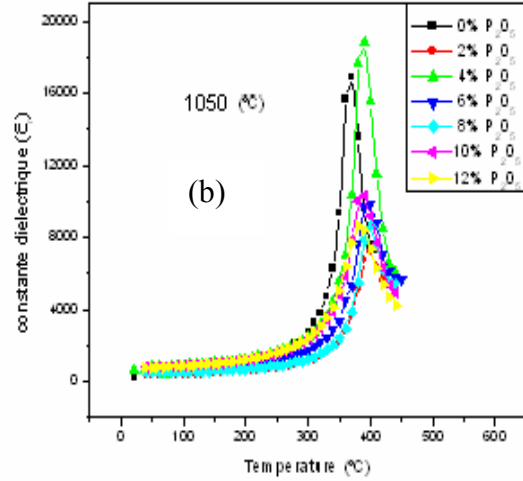
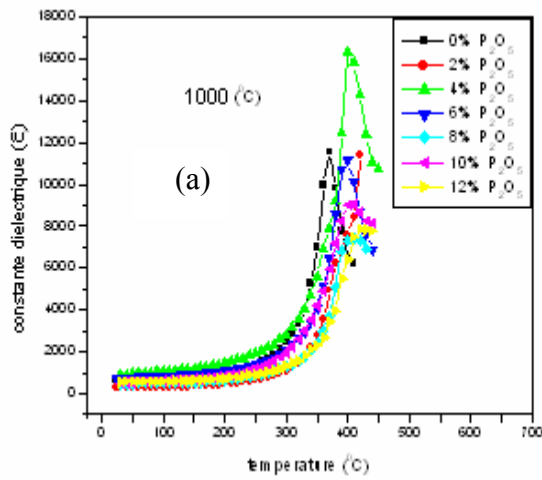
Lorsqu'on prend uniquement en considération les propriétés diélectriques, on choisit de préférence un matériau non polarisé, car cela permet d'obtenir une haute résistivité et une faible perte diélectrique.

7. 1.1. Variation de ϵ_r en fonction du pourcentage de dopants à différentes températures de frittage

Les courbes de la figure III. 9, montrent la variation de la constante diélectrique en fonction du pourcentage de dopants. D'après les allures de cette figure, on remarque que la constante diélectrique augmente avec l'augmentation du pourcentage de P_2O_5 , elle atteint un maximum pour un échantillon dopé avec 4% de P_2O_5 , c'est à dire au point où la densité est maximale, et ensuite elle diminue.

D'après la figure III. 9. b, il est clair que les courbes des différents échantillons ont pratiquement la même forme, elles diffèrent les unes des autres seulement par la position de leur sommet. L'introduction de 4% de P_2O_5 , augmente fortement la valeur de la

constante diélectrique jusqu'à 18808.190 à la température de transition 390°C et à la fréquence de mesure 1kHz. En revanche, l'introduction de (2%, 6%, 8%, 10% et 12%) de P_2O_5 fait abaisser la valeur de la constante diélectrique pour la même fréquence de mesure.



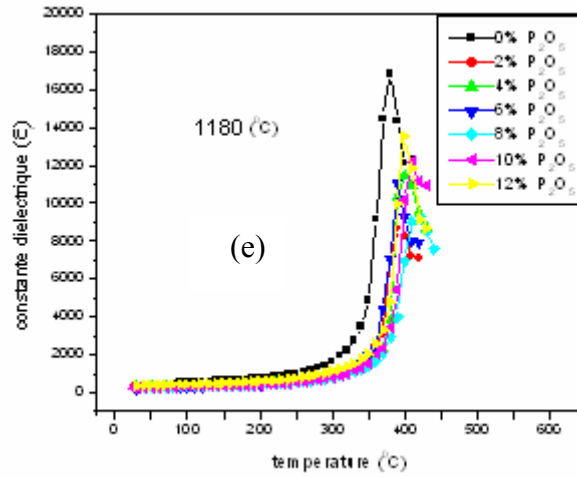


Figure III. 9 : La variation de la constante diélectrique en fonction de la température et du pourcentage de dopants pour l'ensemble d'échantillons frittés à : a- 1000°C b- 1050°C c - 1100°C d- 1150°C e- 1180°C.

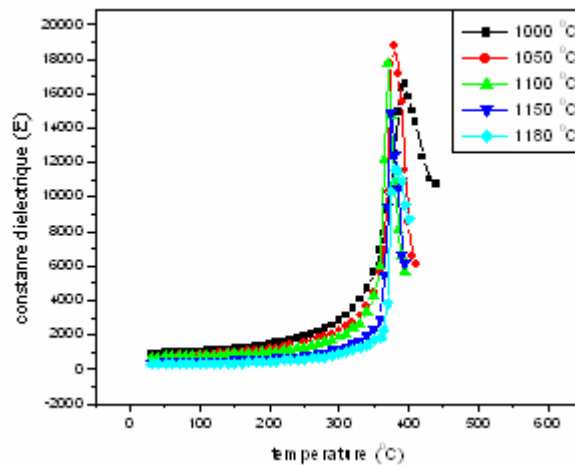


Figure III. 10 : La variation de la constante diélectrique en fonction de la température pour une composition dopée avec 4% de P_2O_5

La variation de la constante diélectrique en fonction de la température pour une fréquence de 1 kHz a abouti aux résultats présentés sur les courbes de la figure III.9 et la figure III. 10. Elle garde pratiquement la même allure, c'est à dire augmente avec la température dans le domaine de la ferroélectricité en passant par un maximum à la température de Curie ; puis diminue dans la zone où la céramique n'est plus ferroélectrique.

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 ce qu'elle atteigne une valeur maximale à T_c . Ces évolutions de la polarisation avec T_c permettent d'expliquer la valeur de ϵ_r à cette température.

7. 1.2. Variation de ϵ_r en fonction de la fréquence

L'effet de la fréquence sur la constante diélectrique du composé dopée de 4% de P_2O_5 est présenté sur la Figure.III.11.

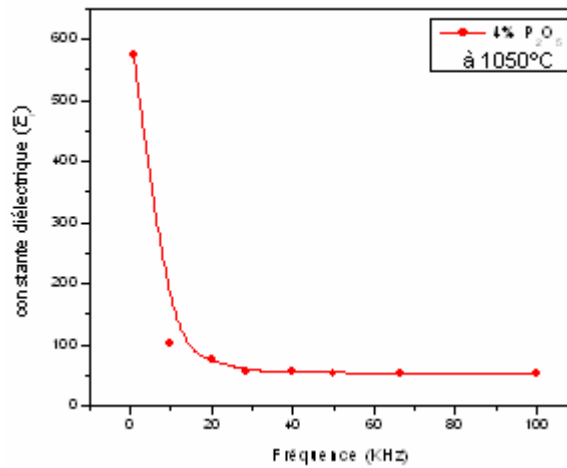


Figure III. 11 : La variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour l'échantillon dopé par 4% de P_2O_5

A partir de la courbe, on constate que ϵ_r montre une diminution quand la fréquence augmente jusqu'à 30 KHz, puis une stabilité à partir de 30 KHz à 100 KHz.

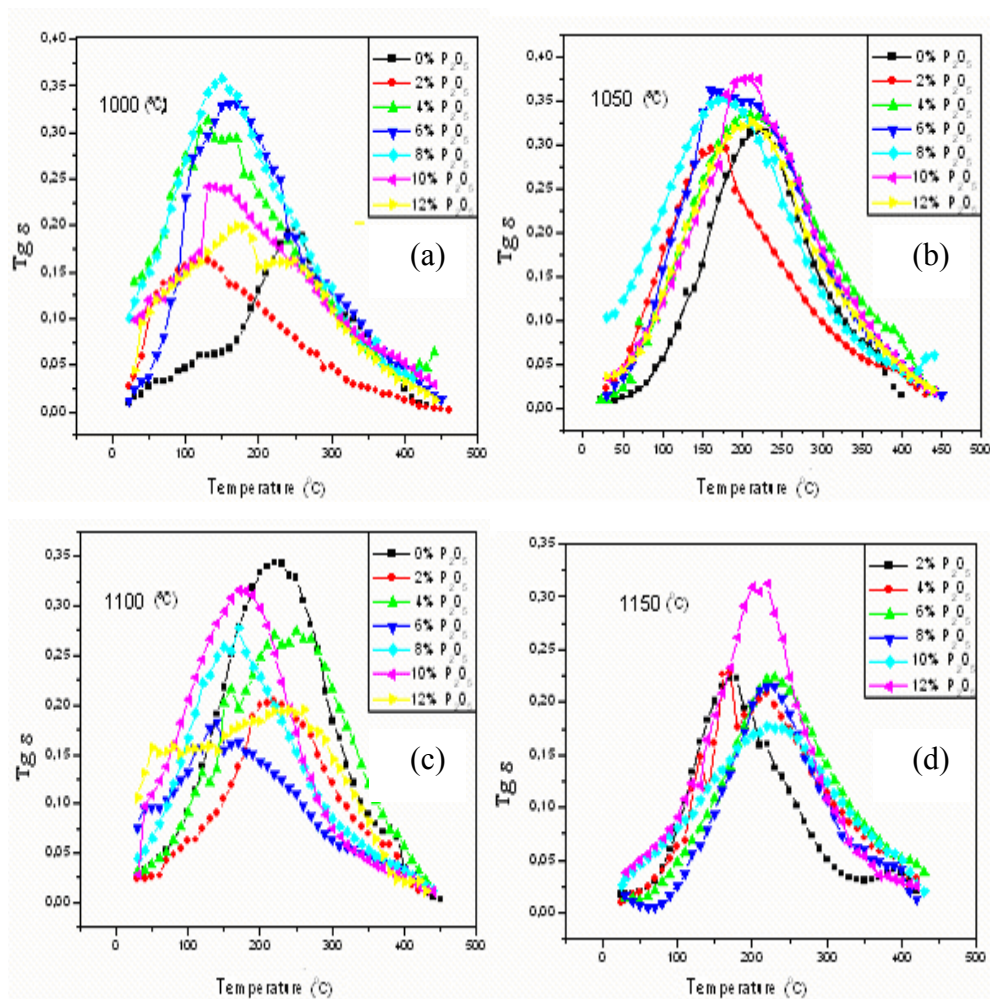
Ainsi, d'après ces résultats, on peut considérer le composé dopé de 4% de P_2O_5 comme une céramique douce (se dépolarise facilement) et il peut être utilisé aux hautes fréquences dans la technologie de transmission.

7. 2. L'angle des pertes (tg δ)

7. 2.1. Evolution de tg δ 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. La figure III. 12, montre la variation de l'angle des pertes en fonction de la température. L'angle des pertes croît avec l'augmentation de la température jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur maximale qui traduit un maximum de pertes diélectriques du mélange, qui sont dues au mouvement des moments dipolaires, puis diminue. Cette diminution causée par l'augmentation de la température entraîne une détérioration des propriétés du matériau.

La température correspondant au pic de dissipation (T_d) est inférieure à celui de la constante diélectrique pour une même fréquence.



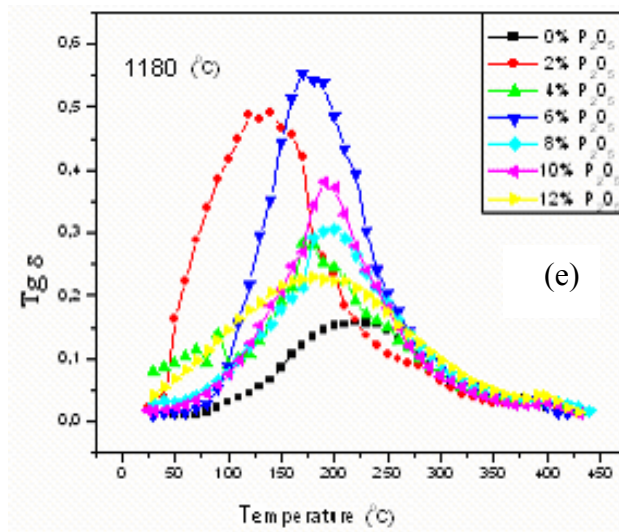


Figure III. 12 : La variation de l'angle des pertes en fonction de la température et du pourcentage de dopants pour l'ensemble d'échantillons frittés à : a- 1000°C b- 1050°C c- 1100°C d- 1150°C e- 1180°C.

7. 2.2. Evolution de $tg \delta$ en fonction de la température frittage

La figure III. 13, représente la variation de l'angle des pertes en fonction de la température de frittage à une fréquence (1kHz) pour l'échantillon dopée avec 4% de P_2O_5 .

L'angle de perte décroît avec la croissance de la température de frittage jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur minimale de 0.00942. Ceci confirme, une fois de plus, que 1050°C est la température optimale où la céramique est plus dense. A partir de 1050°C, Tg croît avec la température de frittage où les pertes deviennent importantes.

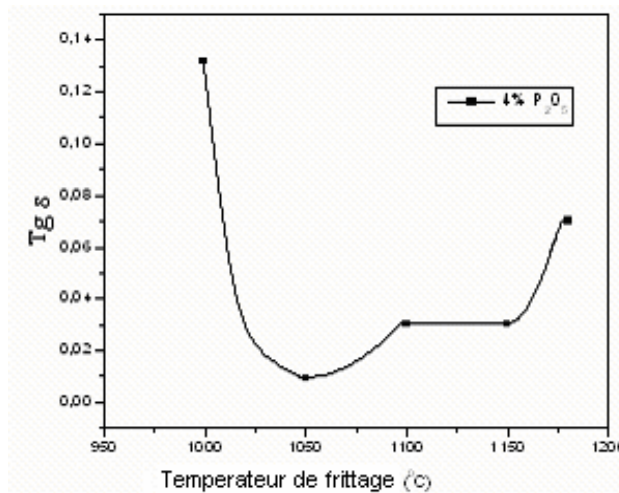


Figure III. 13 : La variation de l'angle des pertes en fonction de la température de frittage

7. 2.3. Evolution de tg δ en fonction du pourcentage de dopants

L'effet de la composition sur l'évolution des pertes diélectriques est représenté par la figure III.14. On remarque qu'il y a une variation des pertes diélectriques avec l'augmentation de la concentration de P_2O_5 . Ces pertes peuvent atteindre une valeur minimale de 0.942% pour 4% de P_2O_5 et une valeur maximale de 10.376 % pour 8% de P_2O_5 . Ceci indique que le composé dopé avec 4% de P_2O_5 est plus dense que les autres dopés.

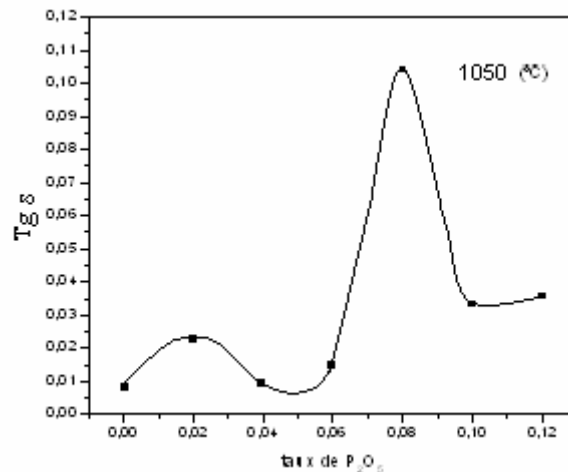


Figure III. 14 : La variation de l'angle des pertes en fonction de la composition

7. 3. La résistivité (ρ) et la conductibilité électrique (γ)

7. 3.1. Evolution 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 est illustrée par la figure III. 15. Les courbes de cette figure montrent qu'il y a une relation relative entre la variation de la température et les deux facteurs électriques (résistivité et conductibilité). Plus la température croît, la résistivité de chaque échantillon décroît de plus en plus (figure III.15.a). Elle diminue à 1kHz pour l'échantillon dopé de 4% de P_2O_5 de $35 \times 10^{+4}$ ($\Omega.cm$) lorsque $T= 50^\circ C$ jusqu'à ce qu'il atteigne la valeur $0.09 \times 10^{+4}$ ($\Omega.cm$) à $350^\circ C$ (figure III.15.b). Ceci est dû au fait qu'à haute température

l'énergie thermique peut être suffisante pour rompre quelques liaisons ioniques ou covalentes et entraîne une certaine mobilité des ions.

En revanche, la conductibilité électrique varie en sens inverse de la résistivité, elle croît avec l'augmentation de la température (figure III.15.c). Elle peut atteindre une valeur maximale de $7.5 \times 10^{-4} (\Omega.cm)^{-1}$ à une température de $350^\circ C$.

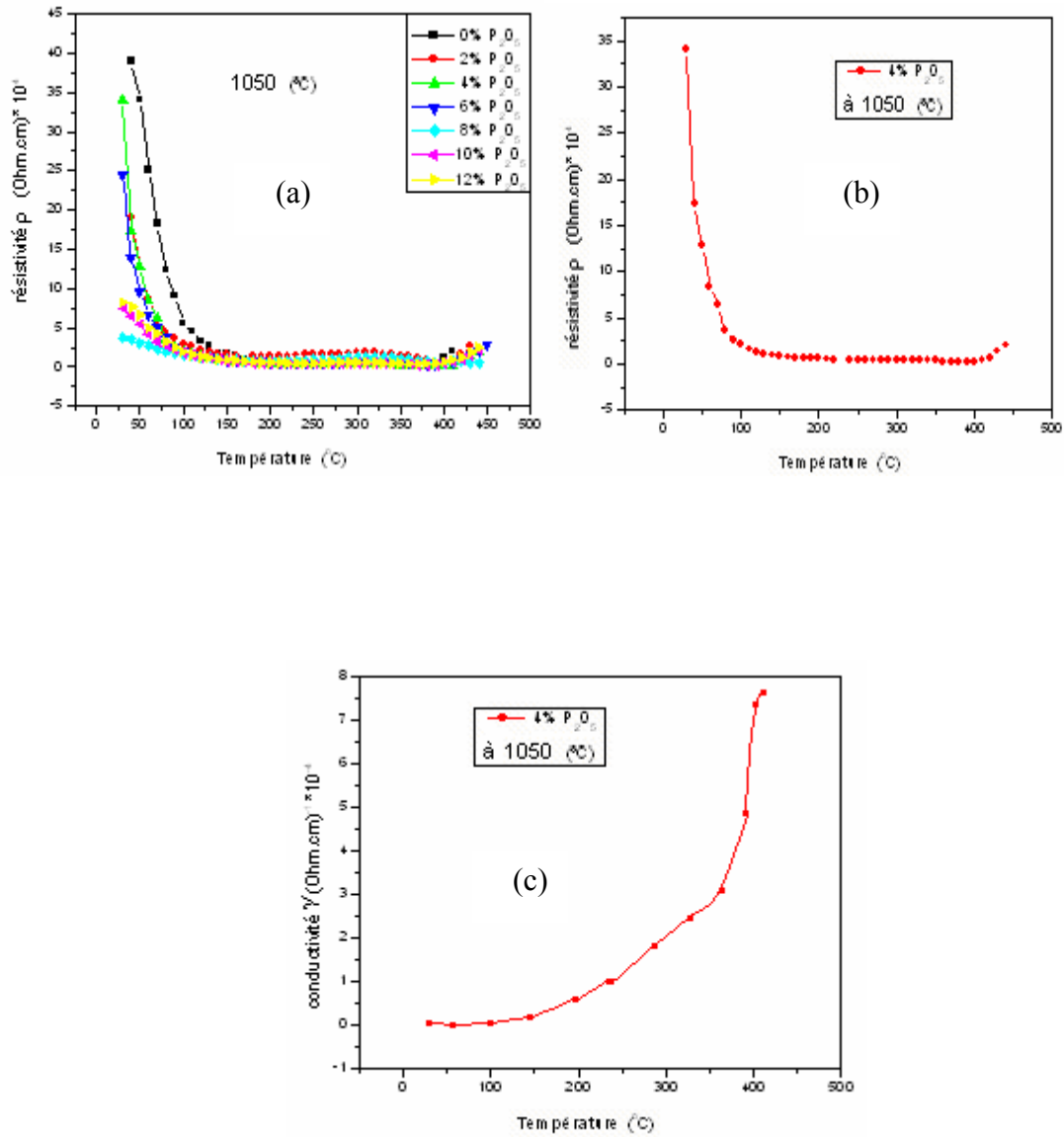


Figure III. 15 : La variation de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température

8. La rigidité électrique

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

La rigidité électrique de l'ensemble d'échantillons varié entre 2.5 KV/mm et 3.5 KV/mm.

9. Etude des propriétés piézoélectriques

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

9. 1. Le facteur de couplage électromécanique planaire K_p

9. 1.1. Évolution de K_p en fonction du pourcentage de dopants

L'influence de dopage sur le facteur de couplage est présentée sur la figure III. 16. Ce facteur qui traduit l'aptitude d'une céramique à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique est le facteur piézoélectrique le plus important. La courbe de la figure III. 16 montre que ce facteur atteint un maximum pour 4% de P_2O_5 puis il diminue. Quand les sites vacants en Pb dominant ou la dimension du grain est grande les murs du domaine se déplacent facilement et K_p peut atteindre une valeur maximale.

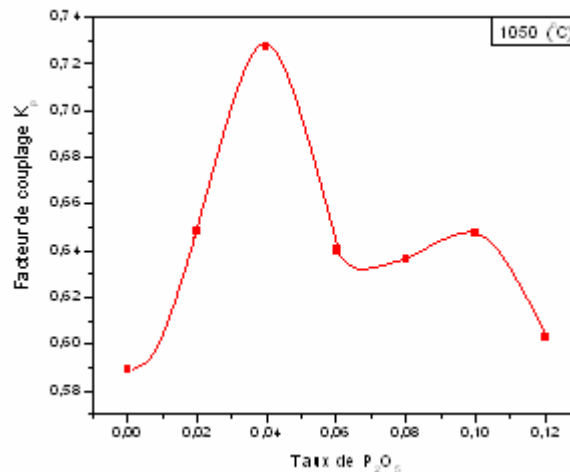


Figure III. 16 : Évolution de K_p en fonction du pourcentage de dopants

9. 1.2. Évolution de K_p en fonction de la température de frittage

La variation du K_p en fonction de la température de frittage est illustrée par la figure III. 17.

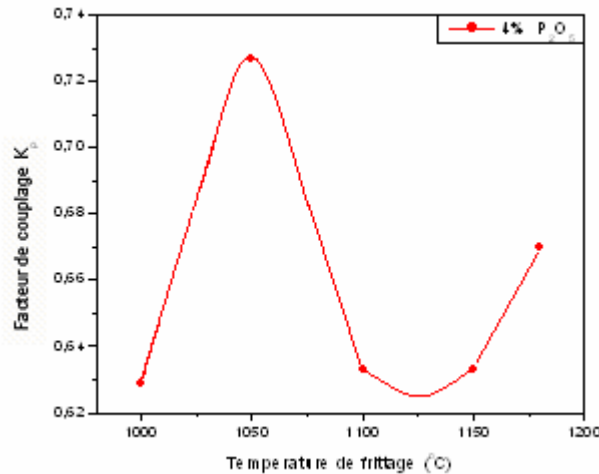


Figure III. 17 : Évolution de K_p en fonction de la température de frittage pour l'échantillon dopé avec 4 % de P_2O_5

Le facteur K_p augmente avec l'augmentation de la température de frittage, il atteint un maximum de 0.73 à la température de frittage 1050 °C puis il diminue. On peut voir que 1050 °C est la température de frittage choisie pour cette étude.

9. 1.3. Évolution de K_p en fonction de la température

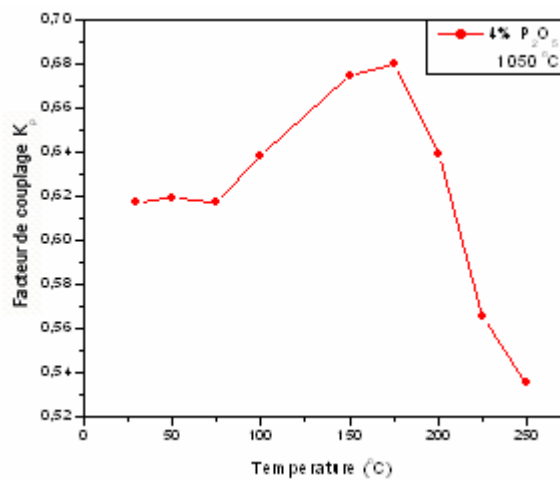


Figure III. 18 : L'évolution de K_p en fonction de la température pour une composition dopée avec 4% de P_2O_5 fritté à 1050 °C

La variation du K_p en fonction de la température pour une composition dopée avec 4% de P_2O_5 fritté à $1050^\circ C$ est illustrée sur la figure III. 18.

Lorsque la température est inférieure à $150^\circ C$, le facteur de couplage augmente progressivement. A partir de $170^\circ C$ on observe une diminution de ce facteur. Cette diminution 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.

9. 2. Le coefficient piézoélectrique de charge d_{31}

9. 2.1. Évolution de d_{31} en fonction du pourcentage de dopants

La figure III. 19, montre l'évolution du coefficient piézoélectrique de charge d_{31} , en fonction du pourcentage de dopants. Ce coefficient augmente avec l'augmentation du taux de dopage de P_2O_5 puis il diminue. La valeur maximale est observée pour l'échantillon dopé avec 4% de P_2O_5 (10.3436×10^{-11} C/N).

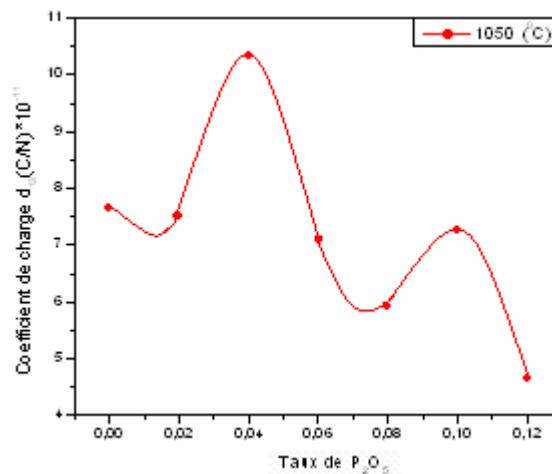


Figure III. 19 : L'évolution du coefficient piézoélectrique de charge d_{31} en fonction du pourcentage de dopants

9. 2.2. Évolution de d_{31} en fonction de la température de frittage

La figure III. 20, montre l'évolution du coefficient piézoélectrique de charge d_{31} , en fonction de la température de frittage. Le coefficient piézoélectrique de charge d_{31} augmente avec l'augmentation de la température de frittage, il atteint un maximum pour l'échantillon dopé avec 4% de P_2O_5 (10.3436×10^{-11} C/N) à la température de frittage $1050^\circ C$ puis diminue.

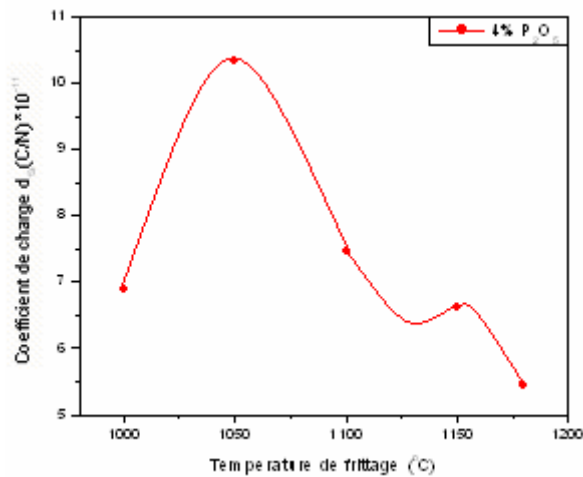


Figure III. 20. L'évolution du coefficient piézoélectrique de charge d_{31} en fonction de la température de frittage pour l'échantillon 4% P_2O_5

9. 2.3. Évolution de d_{31} en fonction de la température

La figure III. 21. donne l'évolution du coefficient piézoélectrique de charge d_{31} en fonction de la température de la composition dopée avec 4% de P_2O_5 frittée à 1050 °C. On remarque que ce coefficient augmente avec l'augmentation de la température (jusqu'à 150°C), puis décroît au fur et à mesure que la température augmente. C'est toujours l'effet inverse de la haute température sur les coefficients piézoélectriques, dus aux agitations thermiques, qui est responsable du désordre dans le matériau.

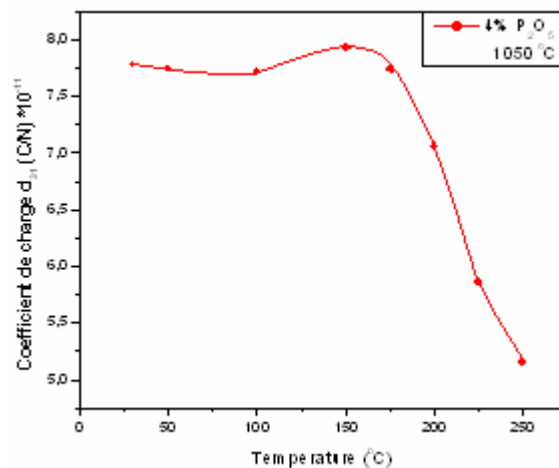


Figure III. 21 : L'évolution du coefficient piézoélectrique de charge d_{31} en fonction de la température pour une composition dopée avec 4% de P_2O_5 fritté à 1050 °C

9. 3. Le coefficient piézoélectrique de tension g_{31}

9. 3.1. Évolution de g_{31} en fonction du pourcentage de dopants

La variation du taux de P_2O_5 influe sur le coefficient piézoélectrique de tension g_{31} , cette dépendance est illustrée par la figure III. 22. Plus le taux de P_2O_5 croît, le coefficient g_{31} croît jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur maximale de 25×10^{-3} mV/N, pour l'échantillon dopé avec 4% de P_2O_5 , puis il diminue d'une façon continue.

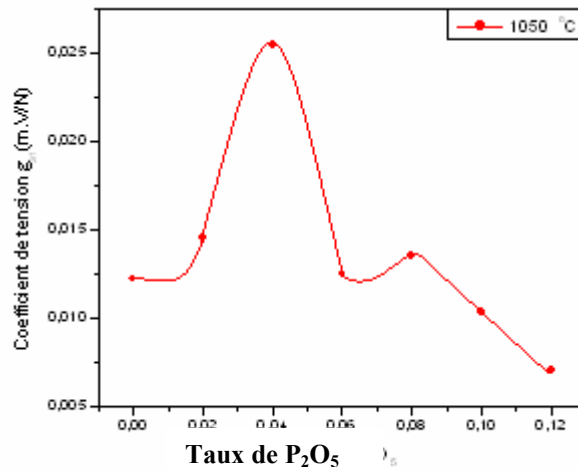


Figure III. 22 : L'évolution du coefficient piézoélectrique de tension g_{31} en fonction du pourcentage de dopants

9. 3.2. Évolution de g_{31} en fonction de la température de frittage

La figure III. 23, montre l'évolution du coefficient piézoélectrique de tension g_{31} , en fonction de la température de frittage. Le coefficient piézoélectrique de tension g_{31} augmente avec l'augmentation de la température de frittage, atteint un maximum, pour l'échantillon dopé avec 4% de P_2O_5 (25×10^{-3} mV/N) à la température de frittage 1050°C puis il diminue.

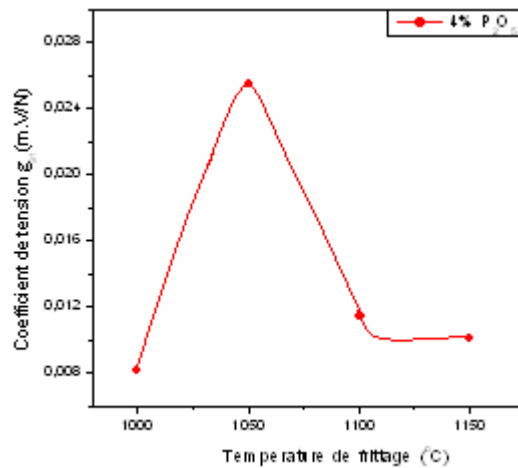


Figure III. 23 : L'évolution du coefficient piézoélectrique de tension g_{31} en fonction de la température de frittage

9. 3.3. Évolution de g_{31} en fonction de la température

La figure III. 24, donne l'évolution du coefficient de tension g_{31} en fonction de la température. On remarque que ce coefficient diminue quand la température augmente.

De manière générale les coefficients piézoélectriques évoluent contrairement en fonction de la température. Ce qui entraîne une diminution des propriétés piézoélectriques des compositions.

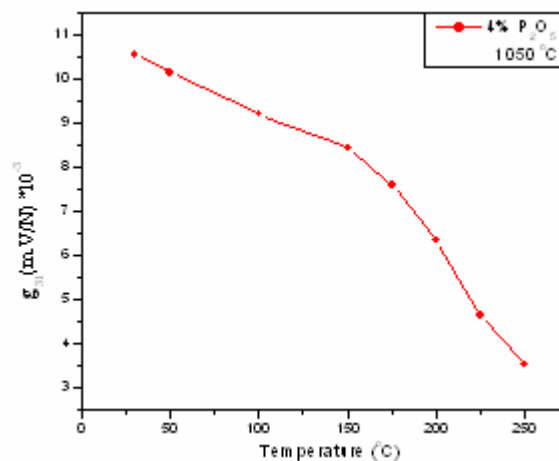


Figure III. 24 : L'évolution de g_{31} en fonction de la température pour une composition dopée avec 4% de P_2O_5 fritté à 1050 °C

10. Etude des propriétés mécaniques

10. 1. Le facteur de qualité mécanique Q_m

10. 1.1. Évolution de Q_m en fonction du pourcentage de dopants

La variation du facteur de qualité mécanique Q_m en fonction de la composition est illustrée sur la figure III. 25. On constate que ce facteur évolue de façon similaire au coefficient piézoélectriques (K_p , d_{31} , g_{31}). Il atteint une valeur maximale de (263.5178) pour une composition dopée avec 0.04 de P_2O_5 puis il diminue.

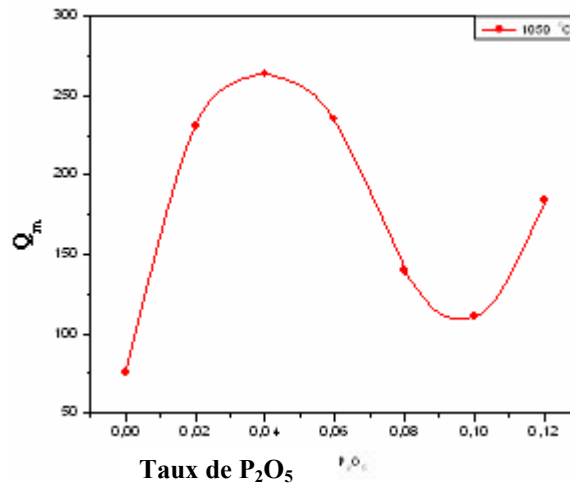


Figure III. 25 : L'évolution de Q_m en fonction du pourcentage de dopants

Le facteur de qualité mécanique est défini en tant que réciproque du frottement interne. Le frottement interne dans la céramique piézoélectrique est dû à l'interaction entre le mouvement de mur de domaine et les domaines. Les sites vacants en Pb favorisent le mouvement des murs de domaine et augmentent le frottement interne à l'intérieur de la céramique diminuant ainsi le facteur de qualité mécanique [8].

10.1.2. Évolution de Q_m en fonction de la température de frittage

La variation du facteur de qualité mécanique Q_m en fonction de la température de frittage est illustrée sur la figure III. 26. Le facteur de qualité mécanique Q_m augmente avec l'augmentation de la température de frittage, atteint un maximum pour l'échantillon dopé avec 4% de P_2O_5 (263.5178) à la température de frittage $1050^\circ C$ puis il diminue.

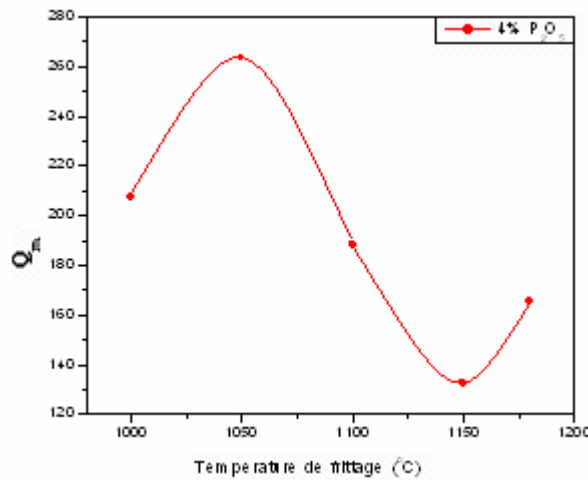


Figure III. 26 : L'évolution de Q_m en fonction de la température de frittage

10. 1.3. Évolution 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. 27. Cette courbe montre que l'augmentation progressive de la température est suivie d'une diminution continue du facteur Q_m .

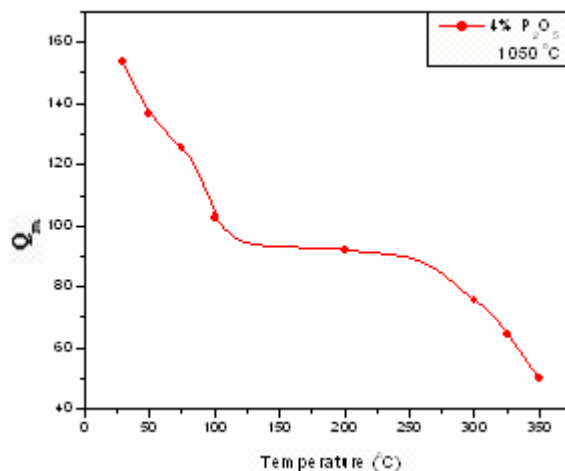


Figure III. 27 : L'évolution de Q_m en fonction de la température pour une composition dopée avec 4% de P_2O_5 fritté à $1050^\circ C$

10. 2. Le module de Young E

10. 2.1. Le module de Young E en fonction du pourcentage de dopants

L'évolution du module de Young en fonction du taux de dopage est illustrée sur la figure. III. 28. Plus le taux de P_2O_5 croît, le module de Young E décroît, il atteint un minimum de $1.2794 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$ à 4% de P_2O_5 au delà de cette valeur on constate une augmentation de ce module.

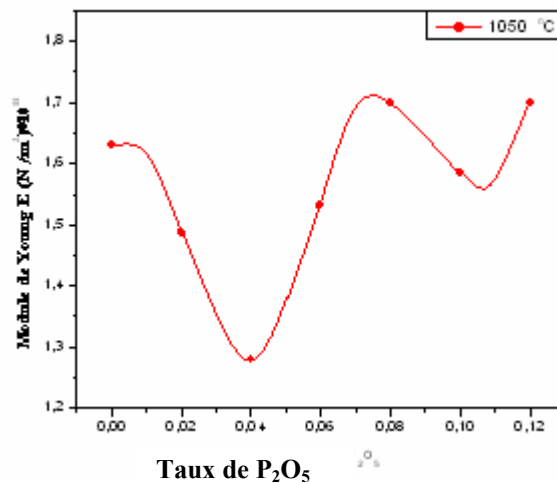


Figure III. 28 : L'évolution du module de Young en fonction du pourcentage de dopants

10. 2.2. Le module de Young E en fonction de la température de frittage

La figure III. 29, montre la variation du module de Young en fonction de la température de frittage. Cette courbe indique qu'il y a une diminution de ce module avec l'augmentation de la température de frittage, il atteint un minimum de $1.2794 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$ à la température de 1050°C puis une augmentation de ce module avec l'augmentation de la température de frittage.

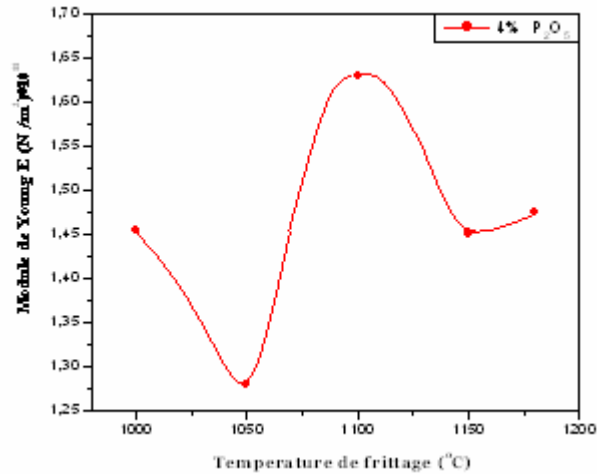


Figure III. 29 : L'évolution du module de Young en fonction de la température de frittage

10. 2.3. Le module de Young E en fonction de la température

La figure III. 30, montre la variation du module de Young en fonction de la température. Cette courbe indique qu'il y a une forte diminution de ce module avec l'augmentation de la température. Cette dégradation du module est due à la rupture de quelques liaisons dans le matériau.

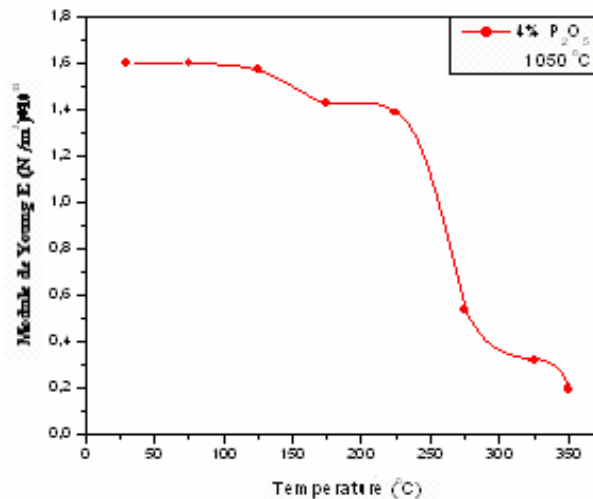


Figure III. 30 : L'évolution du module de en fonction de la température pour une composition dopée avec 4% de P₂O₅ fritté à 1050 °C

11. Conclusion

Les composés de la solution solide de Zirconate- titanate de plomb, notée PZT, de formule générale $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[\{(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}\}_{1-z}P_z]O_3$ tel que Z varie de 0.00 jusqu'à 0.12 par une pas de 0.02, ont été préparés à partir d'un mélange d'oxydes selon la méthode céramique.

Nous avons confirmé l'existence de notre composé, élaboré par la voie solide, au voisinage de la frontière morphotropique de phase à l'aide d'une analyse par diffraction de rayon X. Cela nous permet donc d'étudier une composition convenable des céramiques pour avoir de bonnes propriétés piézo-électriques. L'effet de la température de frittage sur la densité et la porosité a été étudié afin d'atteindre la température de frittage optimale qui correspond à la valeur maximale de la densité et à la valeur minimale de la porosité, car cette température (1050°C) correspond à un produit de meilleure qualité.

L'étude des propriétés diélectriques, piézo-électriques et mécaniques de notre composé à l'état solide en fonction de la température nous permet d'avoir des valeurs élevées de la constante diélectrique, du facteur de qualité mécanique, du coefficient piézoélectrique de charge, du coefficient piézoélectrique de tension et du facteur de couplage électromécanique planaire à $z= 0.04$. En revanche, le module de Young a une valeur minimale pour $z= 0.04$.

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

d (g/cm ³)	ϵ_r à T amb	T _C (°C)	g ₃₁ (mV/N. 10 ⁻³)	d ₃₁ (10 ⁻¹⁰ . C/N)	Q _m	k _p (%)	E (10 ¹¹ .N/m ²)
7.6	762	390	25.46	1,03436	263,5178	0,72706	1,27947

Références bibliographiques

- [1] **H. Huang, P. Hing.** The relationship between the mechanical properties and microstructure of sintered PZT. *J. Mater.Proce. Tech.* 89-90 (1999) 538-543.
- [2] **S. Takahashi.** Multilayer piezoceramic actuators and their applications. *Ceramics.* Switzerland (1993).
- [3] **S.K. Mishra, D. Pandey, A.R. Singh.** Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics. *Appl. Phys.Let* 69(1996)1707-09.
- [4] **J. H. Yoo, J. I. Hing, W. Cao.** Piezoelectric bimorph coupled to thin metal plate as cooling fan for electronic devices. *Sensors and actuators*, Vol 79 (2000)8-19.
- [5] **H. R. Rukmini, R. N. P. Choudhary, D. L. Habhakara.** Sintering temperature dependent ferroelectric phase transition of $\text{Pb}_{0.91}(\text{La}_{1-z/3} \text{Li}_z)_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9775}\text{O}_3$. *Journal of physicsd chemistry of solids* 61 (2000) 1735- 1743.
- [6] **H. Chen, J. Long, Z. Meng.** Effect of Zr/ Ti rotio on the properties of PMMN- PZT ceramics near the morphotropic phase boundary. *Materiels Science and Engeineering B* 00 (2003) 1-4.
- [7] **A. Boutarfaia, C. Boudran, A. Monsser et al.** Study of transition line of PZT ceramics by X- ray diffraction. *Ceramics international*, Vol 21, (1995) 391-394.
- [8] **W. Long, W. Chung-Chuang, W. Tein- Shou and L. His- Chuan.** Piezoelectric properties of modified PZT ceramics. *J. Phys.C: Solid State Phys.*, 16 (1983) 2813-2821.

Conclusion générale

L'ensemble des travaux présenté a été axé sur l'élaboration et la caractérisation de nouvelles céramiques.

Nous avons élaborés par vois solide une série de nouveaux céramiques à partir d'un mélange d'oxydes.

Puis on les caractérisés par : la diffraction des rayons X (rapport de phase), la microscopie électronique à balayage pour observer la structure granulaire des céramiques.

Enfin, j'ai étudié l'influence de P_2O_5 sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques du système $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a montré la coexistence des phases tétragonale- rhombohedrique (T+R) pour des échantillons dopé avec differents percent de P_2O_5 .

Les observations au microscopie à balayage (MEB) ont été réalisées pour etudier linfluence des dopants et les différentes températures de frittage sur la morphologie de la poudre de nouveau matériau (céramique). Les poudres sont constituées de grains de forme sphérique dont la taille est de l'ordre du micron. L'ajoute progressive de P_2O_5 fait grossir les grains et diminuer la surface spécifique de la poudre de nouveau matériau, ce grossissement atteint le maximum pour l'échantillon dopée avec 4% de P_2O_5 à une température de 1050 °C.

A l'aide de différentes méthodes de caractérisation des propriétés diélectriques de nouveau céramique $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[\{(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}\}_{1-z}P_z]O_3$ que nous avons employé, nous pouvons déterminer les valeurs de la permittivité diélectrique et de la tangente de pertes diélectriques du nouveau céramique considérée.

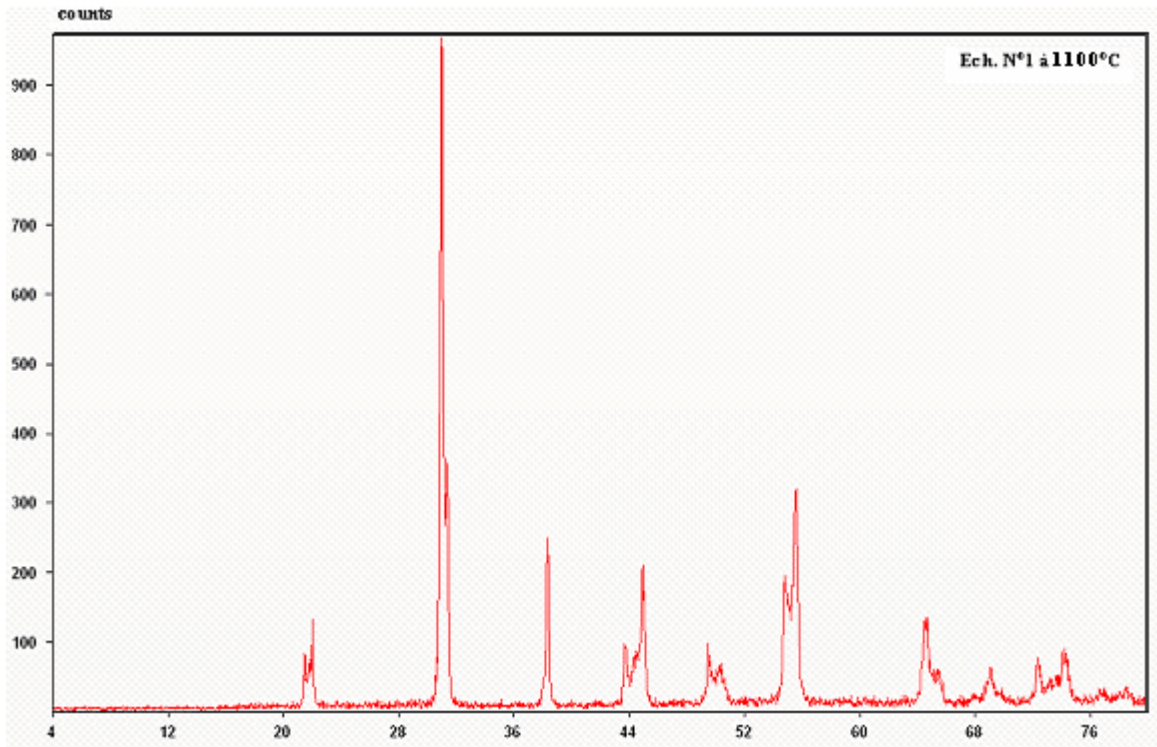
Les valeurs de permittivités diélectriques relatives, comprises entre 204.839 et 762 (résultats à température ambiante). L'étude des valeurs de ϵ_r , en fonction de la composition, a permis de conclure que la composition offrant les plus fortes valeurs de ϵ_r est : $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[\{(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}\}_{1-0.04}P_{0.04}]O_3$.

D'autre part, ces mesures ont permis de déterminer les valeurs de tangentes de pertes diélectriques. Elles s'échelonnent entre 0,0094 et 0.119 et augmentent avec l'augmentation du taux de dopage.

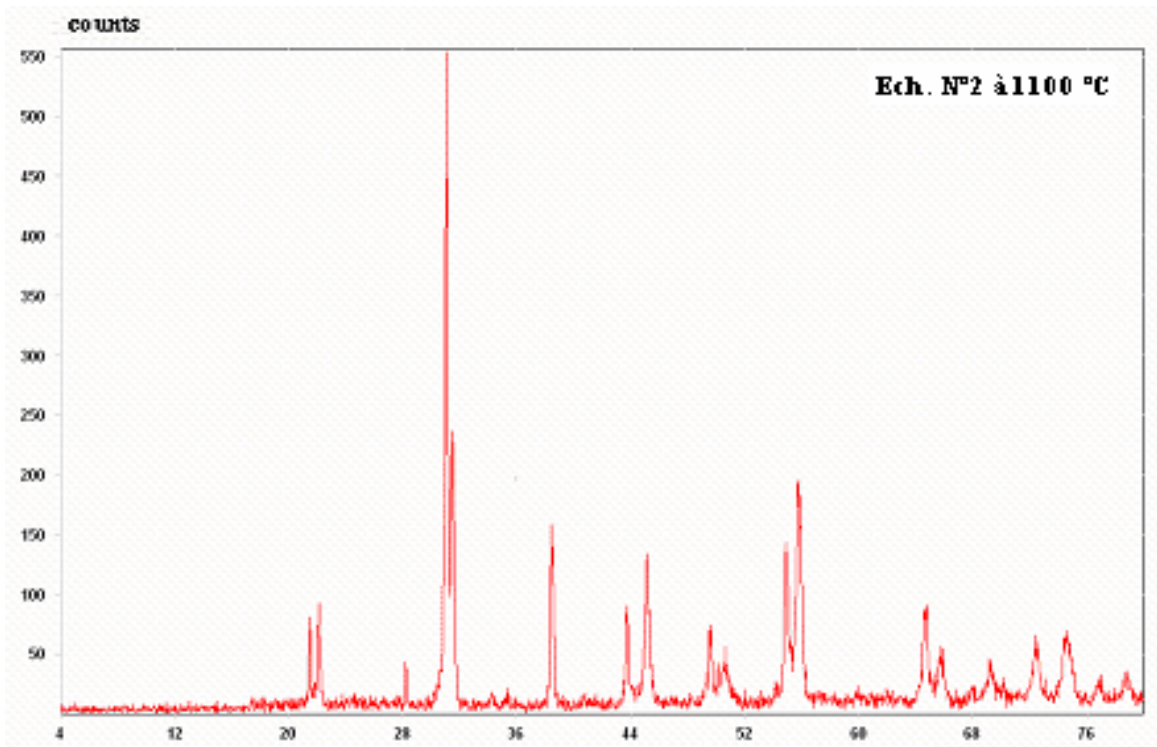
Le facteur de qualité mécanique, le coefficient piézoélectrique de charge, le coefficient piézoélectrique de tension et le facteur de couplage électromécanique planaire présentent des valeurs maximales à $z= 0.04$. En revanche, le module de Young a une valeur minimal pour $z= 0.04$.

Donc on constate que l'addition d'une basse quantité de P_2O_5 dans la céramique PZT améliore la densification même a une température trop basse. En même temps, celle-ci elle présente des propriétés diélectriques et piézoélectriques maximaux.

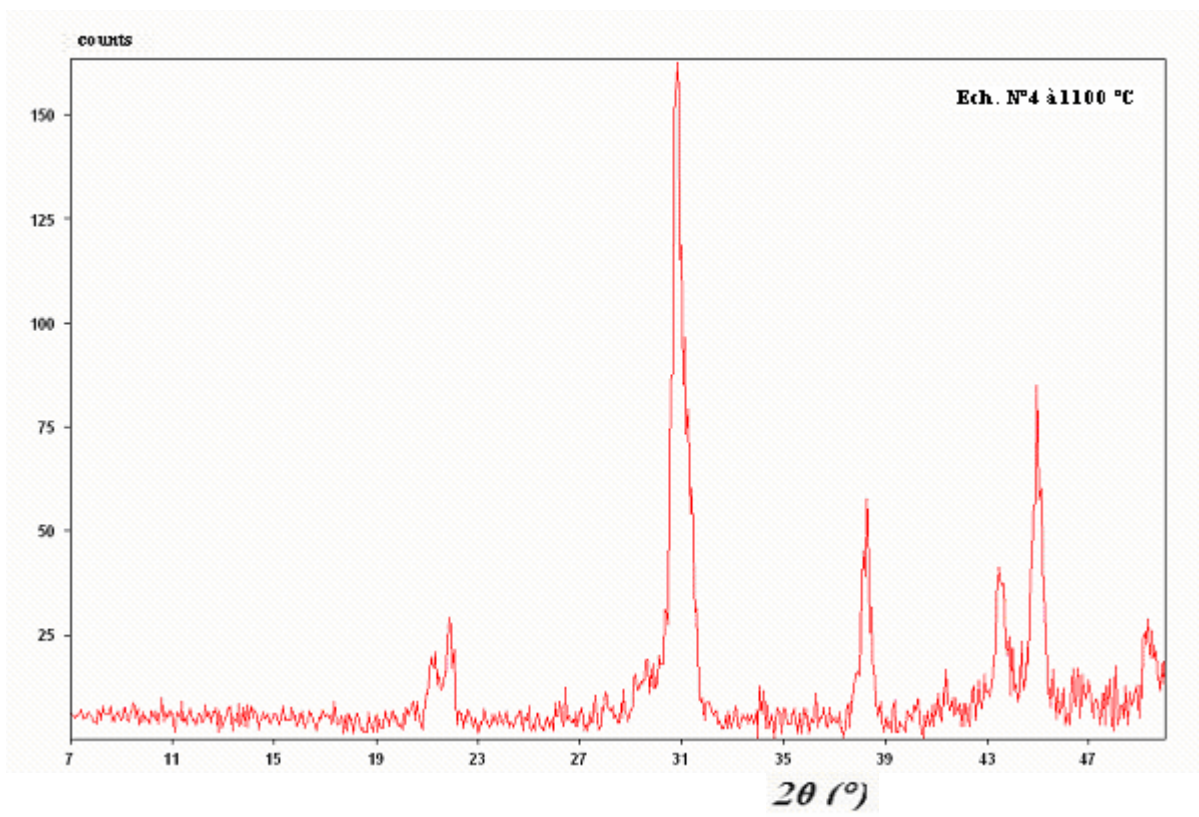
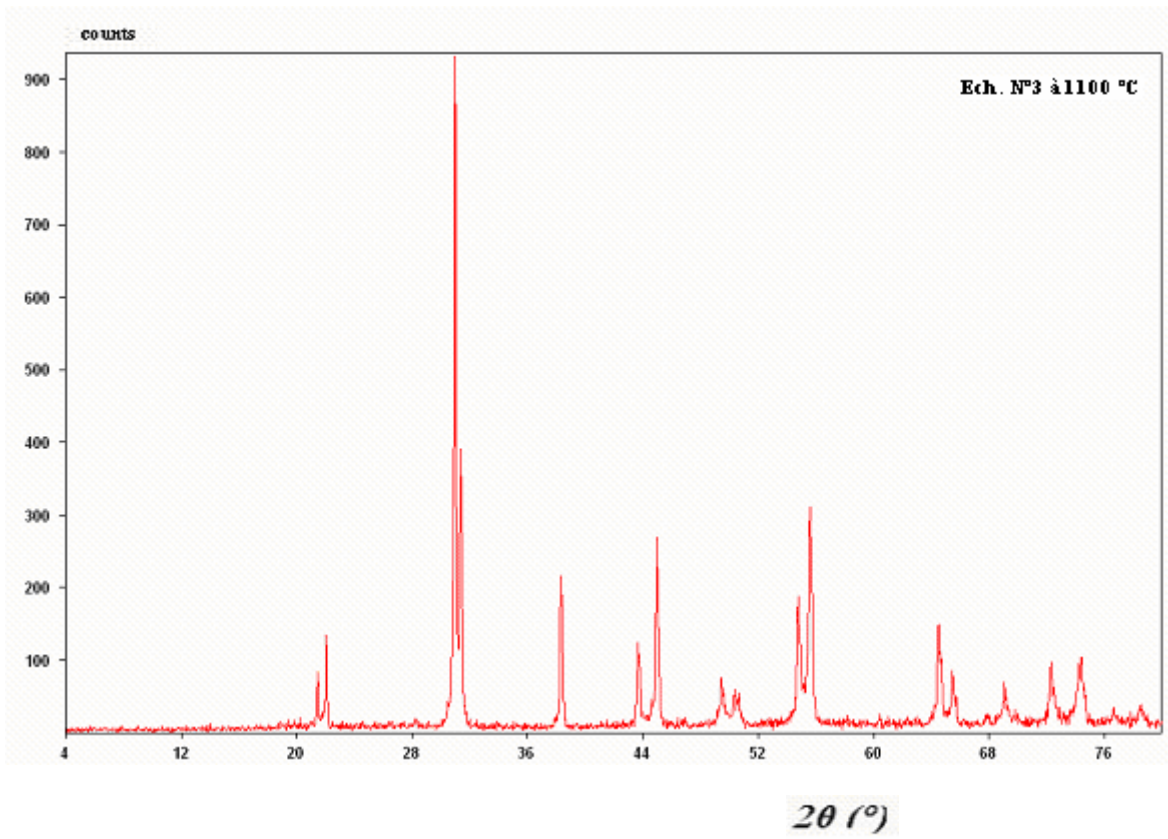
Les diagrammes de DRX de l'ensemble des échantillons frittés à 1100°C

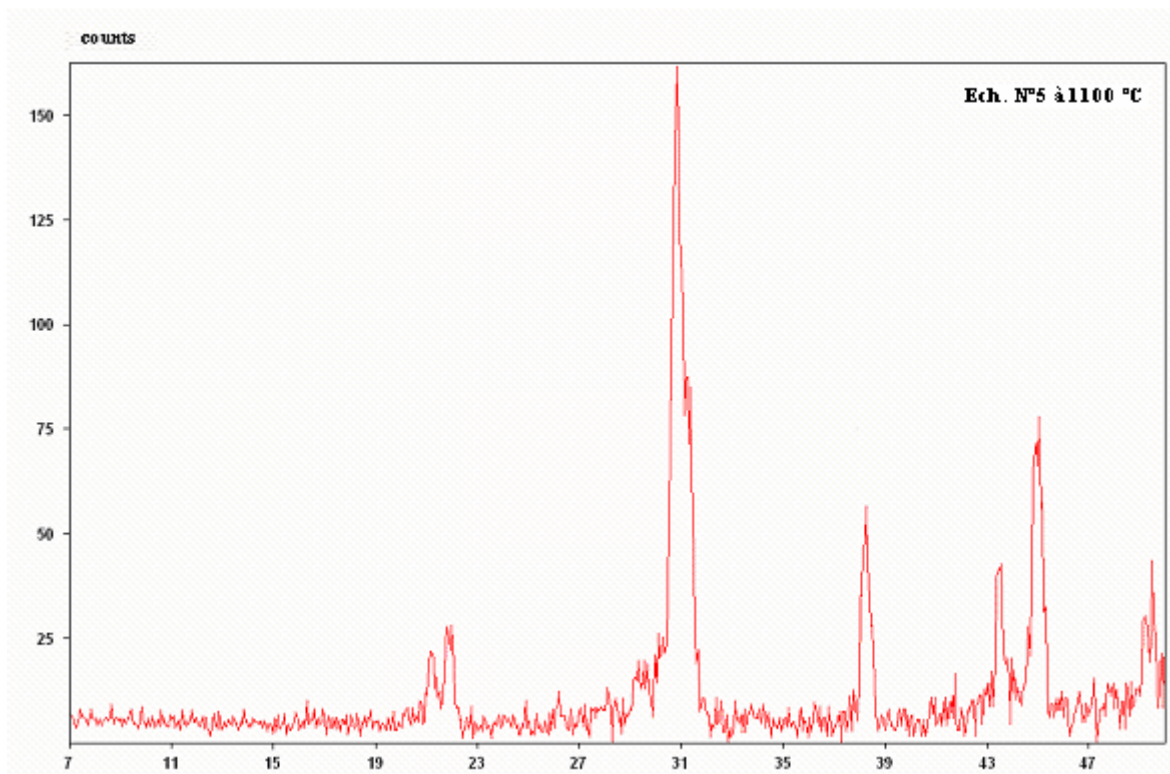


2θ (°)

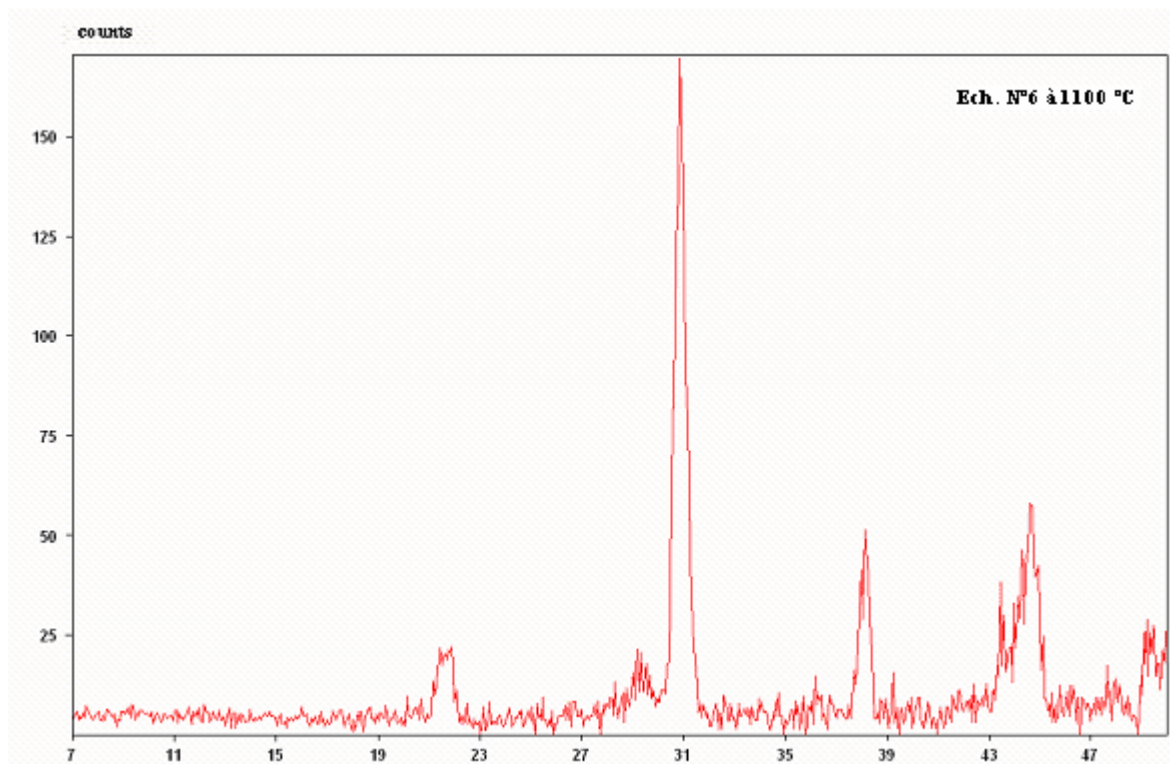


2θ (°)

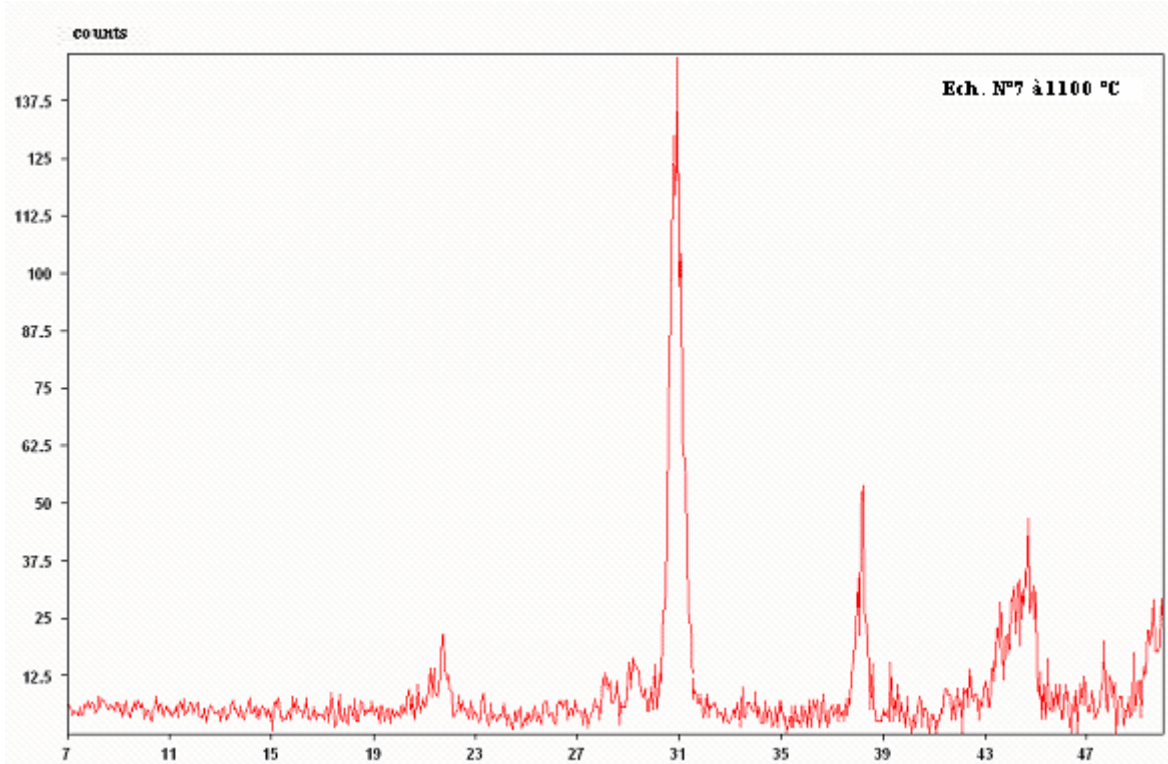




2θ (°)



2θ (°)



2θ (°)