



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Mohamed Khider-Biskra
Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et la Vie
Département des Sciences de la Matière

N° d'ordre :

THESE

Pour Obtenir

Le Diplôme de Doctorat en Sciences

Option : Sciences des Matériaux

Filière : Chimie

Présenté Par

Aouragh Abdellatif

Thème :

Propriétés structurales de phases : diélectrique, piézoélectrique et mécanique d'un nouveau matériau céramique à base d'oxydes

Soutenu le : **24 / 01 / 2021** devant la commission d'examen :

Mr. M. OMARI	Professeur, Université de Biskra,	Président
Mr. A. BOUTARFAIA	Professeur, Université de Biskra,	Rapporteur
M^{eme} N. ABDESSALEM	Professeur, Université de Biskra,	Examineur
M. C. BOUDAREN	Professeur, Université de Constantine1,	Examineur
Mr. H. MERAZIG	Professeur, Université de Constantine1,	Examineur
Mr. A. MESSAOUDI	Professeur, Université de Batna1,	Examineur

Remerciements

Je remercie avant tout les membres de ma famille : mon père et ma mère, ma femme, mes frères et mes sœurs..., jamais je n'aurais pu réaliser cette recherche sans leur patience et énorme soutien moral pendant les moments difficiles pour moi...

Je tiens beaucoup à exprimer ma profonde gratitude au Pr. BOUTERFAIA Ahmed., mon directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a accordé et pour son soutien.

Je tiens aussi à remercier énormément Messieurs les membres du jury Prof. M. OMARI , Prof. BOUDAREN Chaouki, Prof. H. MERAZIG, Prof. A. MESSAOUDI, et Dr. N. ABDESSALEM d'avoir bien voulu s'intéresser à mon travail et d'avoir accepté de le juger.

Je remercie également tous les membres des enseignants de laboratoire de recherche Biskra et plus sincèrement M^{elle} ZELIKHA Necira,

Je ne peux manquer de remercier mon ami et collègue de laboratoire Abdelhak MEKLID de son aide irremplaçable pour la réalisation de ce travail. Sa gentillesse, ses grandes qualités humaines.

Mes remerciements vont également aux personnels de laboratoire de recherche LEPCM université de Batna 1

Du fond du cœur je remercie toutes les personnes m'ayant aidé de près ou de loin à mener ce travail.

Merci pour vous ...parce que je vous aime tous

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A mon père

A ma très chère mère

A ma femme et à mes petits anges Ayoub et Khalil

A mes frères et mes sœurs

A toute ma famille

A tous mes amis

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
Références.....	3
Chapitre I: Généralités sur les céramiques PZT	
I.1. Introduction	4
I.2 matériaux céramiques.....	4
I.2.1 Définitions.....	4
I.2.2 Propriétés générales des céramiques.....	4
I.2.2.1 liaisons chimiques.....	4
I.2.2.2 microstructure.....	5
I.2.3 Propriétés physiques des céramiques.....	6
I.2.3.1 La diélectricité.....	7
I.2.3.2 La piézoélectricité	7
I.2.3.3 La pyroélectricité.....	8
I.2.3.4 Ferroélectriques.....	9
I.3 Les matériaux de La structure pérovskite.....	9
I.3.1 présentation de la structure pérovskite.....	9
I.3.2 Taux d'accueil.....	11
I.3.3. Conditions de stabilité structurale de la pérovskite.....	11
I.3.3.1 Condition d'électroneutralité.....	11
I.3.3.2 Condition Stœchiométrique.....	12
I.3.3.3 Condition Géométrique.....	12
I.3.4 Rappel des structures des phases cristallines (système PZT).....	13
I.3.4.1 Structure Tétraogonale.....	13

I.3.4.2 Structure Rhomboédrique.....	13
I.3.4.3 Structure cubique.....	13
I.4 Le PZT ou Zirconate Titanate de Plomb.....	14
I.4.1 Introduction.....	14
I.4.2 La structure microscopique.....	14
I.4.3 Solution solide de PZT.....	15
I.4.4 Température de Curie et transition de phase.....	15
I.4.5 Le cycle d’hystérésis.....	15
I.4.6 Diagramme des phases de la solution solide PZT	16
I.4.7 Réaction chimique de formation PZT	18
I.4.8 Le dopage dans les céramiques de PZT.....	19
I.4.9 Applications des céramiques piézoélectriques	20
Conclusion.....	21
Références.....	22

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1 Introduction.....	26
II.2 Méthodes des préparations	26
II.2.1 La méthode céramique	26
II.3 Procédure expérimentale	27
II.3.1 Produits de départ.....	27
II.3.1.1 Les produits de base.....	27
II.3.1.2 Les dopants.....	28
II.3.2 Elaboration.....	30
II.3.2.1. Pesée et agitation.....	32
II.3.2.2. Etuvage.....	32
II.3.2.3. Broyage.....	33
II.3.2.4. La mise en forme	33

II.3.2.5 Calcination.....	33
II.3.2.6 Rebroyage.....	34
II.3.2.7 La mise en forme.....	34
II.3.2.8 Frittage.....	35
II.4. Techniques expérimentales de caractérisation des céramiques PZT	37
II.4.1 La densité.....	37
II.4.2 La porosité.....	38
II.4.3 Technique de diffraction des rayons X sur poudres (DRX).....	38
II.4.4. Spectroscopie infrarouge (IR).....	39
II.4.5. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	41
II.5- Caractérisations physiques.....	42
II.5.1 Argentage.....	42
II.5-2 Mesures diélectriques.....	42
II.5-2-1 Mesure de la permittivité diélectrique (ϵ_r).....	42
II.5-2-1-1 Mesure indirecte (Pont de Schering).....	42
II.5-2-1-2 Mesure directe : LCR mètre.....	43
II.5-2-1-3 Mesure de l'angle de perte $\text{tg}\delta$ (facteur de dissipation).....	45
II.5-2-1-4 Mesure de la résistivité (ρ) et la conductibilité électrique.....	46
II.5-3 Mesure des propriétés piézoélectriques.....	47
Conclusion.....	47
Références.....	48

Chapitre III : Etude structurale et morphologique de la solution solide PZT-CMMN

III.1 Introduction.....	51
-------------------------	----

III.2 Synthèse.....	51
III.3 Etude des critères de stabilité de la structure pérovskite.....	51
III.3.1 Condition d'électroneutralité.....	52
III.3.2 Condition Stœchiométrique.....	52
III.3.3 Condition géométrique.....	53
III.4 Résultats et discussions.....	54
III.4.1 Etude morphologique des céramiques PZT-CMMN	54
III.4.1.1 la densité.....	54
III.4.1.2 La porosité.....	55
III.4.2. Techniques de caractérisation.....	57
III.4.2.1. Caractérisation structurale par DRX.....	57
III.4.2.2. Caractérisation structurale par IR.....	67
III.4.2.3. Caractérisation microstructure par MEB.....	69
Conclusion.....	70
Références	72

Chapitre IV : étude diélectrique de la solution solide

PZT-CMMN

IV. Etude des caractéristiques diélectriques.....	74
IV.1 Mesure de la constante diélectrique.....	74
IV.2 L'angle des pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ (facteur de dissipation).....	78
IV.3. La résistivité (ρ) et la conductibilité électrique (γ).....	82
IV.4 La rigidité électrique.....	83

Conclusion.....84

Références85

Conclusion générale.....87

Résumé

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

- Figure I.1** Lustration des différents types de liaisons, ainsi la zone des liaisons concernant les céramiques et les verres
- Figure I.2** Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre grains monocristallins, les joints des grains et les pores
- Figure I.3** Répartition des classes cristallines selon certaines propriétés physiques des matériaux
- Figure I.4** Effet piézoélectrique directe
- Figure I.5** Effet piézoélectrique inverse
- Figure I.6** Une des représentations de la structure Pérovskite
- Figure I.7** Maille élémentaire de la structure pérovskite
- Figure I.8** Profils de MEB pour la céramique agglomérée de PZT à: 1000 °C, b :1050°C, c:1100 °C, d: 1150° C et e: 1200°C pendant 1heure de frittage
- Figure I.9** le cycle d'hystérésis a différentes températures
- Figure I.10** Cycle d'hystérésis $P = f(E)$ d'un matériau ferroélectrique

- Figure I.11** Déformations possibles de la structure de PZT
- Figure I.12** Diagramme de phase du $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ est la zone morphotropique
- Figure I.13** Diagramme de phase dans le système $\text{PbO}:\text{TiO}_2 - \text{PbO}:\text{ZrO}_2$ en fonction de la température
- Figure I.14** Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs
- Figure I.15** Dispositifs en céramique PZT intégrés dans quelque application industrielle

Chapitre II

- Figure II.1** La poudre de monoxyde de plomb PbO
- Figure II.2** Oxyde de Zirconium ZrO_2
- Figure II.3** Oxyde de titane TiO_2
- Figure II.4** Le carbonate de calcium CaCO_3
- Figure II.5** L'oxyde de manganèse MnO_2
- Figure II.6** L'oxyde de magnésium MgO

- Figure II.7** L'oxyde de niobium Nb₂O₅
- Figure II.8** Les principales étapes de préparation des céramiques de PZT
- Figure II.9** Pesée et agitation
- Figure II.10** Etuve
- Figure II.11** Un mortier en verre
- Figure II.12** La presse utilisée pour la préparation des pastilles
- Figure II.13** Four utilisé et le cycle thermique de calcination
- Figure II.14** La presse et le moule utilisée pour la préparation des pastilles
- Figure II.15** Evolution de l'activité de PbO en fonction des températures différentes mélanges
- Figure II.16** Les étapes et dispositif de Frittage
- Figure II.17** a) courbe du cycle thermique de frittage, b) courbe de la vitesse de four utilisée
- Figure II.18** palmer

- Figure II.19** Principe de la loi de Bragg
- Figure II.20** Principe du diffractomètre à poudre et DRX utilisé
- Figure II.21** Schéma de principe du spectrophotomètre FTIR et Spectromètre infrarouge FTIR utilisé
- Figure II.22** Diverses émissions d'un échantillon en réponse à une excitation par un faisceau d'électrons et MEB utilisé
- Figure II.23** montage représentant la méthode de mesure de la constante diélectrique en utilisant le pont Wheatstone
- Figure II.24** Schéma du dispositif de mesure de la permittivité Diélectrique en fonction de la température
- Figure II.25** angle de perte diélectrique
- Figure II.26** Schéma équivalent d'un condensateur

Chapitre III

- Figure III.1** Evolution de la densité en fonction de la température de frittage
- Figure III.2** Evolution de la porosité en fonction du taux de Plomb
- Figure III.3** Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage

- Figure III.4** Evolution de la porosité en fonction du taux de Plomb
- Figure III.5** Courbe de diffraction typique des phases : tétragonale (T) et rhomboédrique (R)
- Figure III.6** Les différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R)
- Figure III.7** Spectres de rayons X des céramiques de PZT-CMMN de la composition 97%
- Figure III.8** Spectres de rayons X des céramiques de PZT-CMMN à température de frittage optimale 1200°C
- Figure III.9** Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction de la température de frittage
- Figure III.10** Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction de la composition
- Figure III.11** Spectres d'absorption IR de la température de calcination 900°C
- Figure III.12** Micrographes du MEB pour l'échantillon 97% à différentes température de frittage
- Figure III.13** L'évolution de la taille moyenne des grains de l'échantillon 97% à température de frittage. différentes

CHAPITRE IV

- Figure IV.1** Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons : a) 1200 °C, b) 1180 °C, c) 1150 °C

- Figure IV.2** Evolution de la température de curie en fonction de la composition en Pb %
- Figure IV.3** Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la composition en Pb aux températures de frittage 1200 °C
- Figure IV.4** Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence aux températures de frittage : 1200 °C
- Figure IV.5** Variation du facteur de dissipation en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons frittés à: a)1150 °C, b)1180 °C, c)1200 °C
- Figure IV.6** Variation du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage
- Figure IV.7** Variation du facteur de dissipation en fonction de la composition Pb%
- Figure IV.8** Evolution de l'angle des pertes diélectrique en fonction de la Fréquence
- Figure IV.9** Variation de la résistivité en fonction de la température : 1200 °C
- Figure IV.10** Variation de la conductibilité en fonction de la température : 1180 °C

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1	Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance t
--------------------	--

Chapitre II

Tableau II.1	Caractéristiques des produits de départ
---------------------	---

Chapitre III

Tableau III.1	Différentes compositions préparées pour notre étude
Tableau III.2	Rayons ioniques et pourcentage des éléments composant les Matrices préparé
Tableau III.3	Les conditions d'électroneutralité
Tableau III.4	La condition stœchiométrique
Tableau III.5	La condition géométrique
Tableau III.6	Les masses nécessaires des oxydes pour les différentes Compositions
Tableau III.7	Région de coexistence des phases Tétragonale-Rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant
Tableau III.8	Nature des phases cristallographiques de la composition 97%.
Tableau III.9	Nature des phases cristallographiques à la température de frittage 1200°C
Tableau III.10	Les paramètres de maille à différente température de frittage.
Tableau III.11	Les paramètres de maille à la température de frittage 1200 °C.

LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SYMBOLES

t	La valeur du facteur de tolérance
PZT	Titano-zirconate du plomb Pb (Zr _{1-x} Ti _x) O ₃
MEB	Microscopie électronique à balayage
P	La polarisation
E	Le champ
Pr	Polarisation rémanente
EC	Champ correctif
T_c	Température de curie
FMP	La frontière de phase morphotropique
d	La densité
φ	Diamètre
e	Epaisseur
P	La porosité
λ	Longueur d'onde
d_{hkl}	Distance inter réticulaire d'une famille de plan (h, k, l)
θ	Angle d'incidence des rayons X sur le solide
n	Un nombre entier
DRX	Diffraction des rayons X
IR	Spectrométrie infrarouge
Å	Angstrom
T_f	Température de frittage
T	Tétraгонаle
R	Rhomboédrique
ε_r	permittivité diélectrique
tgδ	pertes diélectrique
Ω	ohm
T_c	température de curie

Introduction générale

Introduction générale

Les céramiques piézoélectriques de Zirconate-Titanate de Plomb (PZT) de formule générale $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ sont utilisées dans de très nombreuses applications dont nous citons les générateurs d'impulsions, les transducteurs ultrasonores, les capteurs, les actionneurs, les moteurs piézoélectriques et dans divers domaines tel que la médecine, l'aéronautique, l'électronique, l'électrotechnique...etc. L'étendue de ces domaines d'applications est due à leurs propriétés diélectriques et piézoélectriques.

De nombreux travaux effectués ces dernières années sur les céramiques piézoélectriques PZT attestent de l'importance de ces matériaux au voisinage de la frontière morphotropique de phase (FMP). Où coexistent les deux phases et exhibent les valeurs les plus élevées de la constante diélectrique et du facteur du couplage. Cette frontière sépare les deux phases ferroélectriques, dont l'une est tétragonale et l'autre est rhomboédrique. Des études ont montré que les dopants conduisent au déplacement de cette frontière [1].

Ce projet a pour but d'améliorer les propriétés électriques des céramiques. 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 [2]. Les substitutions dans le réseau cristallin appelées dopage [3]. En fait un changement quelconque par dopage au moyen d'oxydes métalliques ou par substitution des éléments, déplace la frontière morphotropique vers la droite ou vers la gauche [2].

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

- ✓ l'analyse par diffraction des rayons X (analyses des spectres des RX).
- ✓ l'analyse par étude des propriétés physiques (mesure des propriétés diélectriques, piézoélectriques et électromécaniques).

L'objectif de ce travail consiste à la synthèse de la solution solide, d'étudier la caractérisation morphologique et structurale du système quaternaire et l'étude des propriétés diélectriques et piézoélectriques de cette solution solide de formule générale :

$Pb_xCa_{1-x}[(Mn_{1/3},Nb_{2/3})_{0.06}(Mg_{1/3},Nb_{2/3})_{0.06}(Zr_{0.50},Ti_{0.50})_{0.88}]O_3$ abrégée dans la suite PZT-CMMN.

Ce mémoire est composé de quatre chapitres :

Le chapitre I est consacré aux généralités et à diverses définitions sur les céramiques PZT.

Le chapitre II présente les techniques expérimentales pour l'élaboration des échantillons en céramique par voie solide, la caractérisation morphologique par microscope électronique à balayage (MEB), la caractérisation structurale par diffraction des rayons X et la spectrométrie infrarouge (IR).

Le chapitre III concerne l'étude morphologique du système ternaire PZT-CMMN. Dans ce chapitre nous présentons également l'étude structurale avec l'influence de la température d'élaboration, de la composition et de la température de frittage.

Le chapitre IV est dévoué à l'étude des propriétés diélectriques pour savoir si accordable aux applications industrielles.

Références bibliographiques

- [1] **Abba Malika.** *Synthèse, caractérisation et étude des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT : $Pb_{1-y} La_y [Zr_x Ti_z (Mo_{1/3} In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4} O_3$.* (Mémoire de Doctorat). Université Mohamed Khider – Biskra. 2013.
- [2] **N. Abdessalem, A. Boutarfaia, M. Abba, Z. Necira.** *The Effect of Addition of Nd^{3+} on Dielectric Properties of $Pb [Zr_{0.45} Ti_{0.45} (Zn_{1/3}, Sb_{2/3})_{0.1}] O_3$ System,* Journal of Fundamental and Applied Sciences, Vol.3, pp. 126-132, 2011.
- [3] **Fares Kahoul, Louanes Hamzioui, Ahmed Boutarfaia.** *Synthèse et caractérisation de nouvelles céramiques PZT-SFN.* Ouargla, International Days of Organometallic Chemistry and Catalysis JICOC, pp. 58-67, 2012.
- [4] **T. Yamamoto and S. Ohashi,** *Dielectric and piezoelectric properties of $Pb(Yb_{1/2} Nb_{1/2})O_3-PbTiO_3$ solid solution system,* Jpn. J. Appl. Phys., 34, 5349, 1995..

Chapitre I
Généralités sur les céramiques PZT

I.1 Introduction

Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir des poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage).

Ces céramiques recouvrent des domaines aussi divers que celui des céramiques traditionnelles (briques, carreaux, ...) ou celui des céramiques dites techniques. Les céramiques techniques de formulation générale $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) sont des matériaux inorganiques, non métalliques [1] obtenues suite à la mise en forme d'une poudre et d'un traitement thermique à haute température. Elles sont très dures et très rigides (supportent bien des tensions très élevées), elles résistent à la chaleur, à l'usure, aux agents chimiques et à la corrosion. Leur principal inconvénient est la fragilité (se cassent facilement sous une sollicitation).

A cause de leurs propriétés piézoélectriques remarquables et leurs coûts très faibles les céramiques de type zirconate- titanate de plomb notée PZT, constituent les matériaux les plus employés dans l'industrie de l'électronique (condensateurs électriques, écouteurs, microphones, appareils de hautes fréquences et dans le domaine de télégraphie sans fil) [2].

I.2 Matériaux céramique

I.2.1 définition

La racine grecque du mot céramique est « Kéramos » qui signifie « argile ». C'est un produit issu de la cuisson d'une terre argileuse qui peut être émaillée ou vitrifiée en surface pour donner des produits céramiques : la faïence, de la porcelaine...etc. [3].

Les céramiques cristallines forment des microstructures polycristallines de structure complexe de grains et de joints de grains [4]. Chaque grain est un monocristal plus ou moins parfait.

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

I.2.2 Propriétés générales des céramiques

Les propriétés des céramiques dépendent de la structure du matériau (nature des atomes et du type de liaison) et de la méthode de leur fabrication.

I.2.2.1 liaisons chimiques

La cohésion entre les éléments constituants ces céramiques est assurée par des liaisons fortes, Covalentes et/ou ioniques, formant ainsi des composés hétéros polaires (réseaux d'anions

et de cations). Le caractère ion-covalent de ces liaisons explique clairement les propriétés générales qui découlent de ces liaisons sont :

- ❖ Les liaisons ioniques et covalentes impliquent une bande de valence remplie et une bande de conduction entièrement vide. Ceci permet d'expliquer la mauvaise conductivité de l'électricité et de la chaleur par les céramiques. Donc on les utilise comme diélectriques et comme isolants thermiques.
- ❖ Les liaisons ioniques et covalentes sont des liaisons particulièrement stables et fortes ce qui rend les températures de fusion des céramiques très élevées. Donc on les utilise largement comme matériaux réfractaires. Ce mode de liaison entre particules, qui conservent leur état solide au cours du traitement à haute température, correspond au phénomène de frittage sont les :
- ❖ L'interaction des constituants, donnant naissance à de nouvelles phases.
- ❖ La réduction des vides entre particules (pores) s'accompagnant d'un retrait en volume. [5]

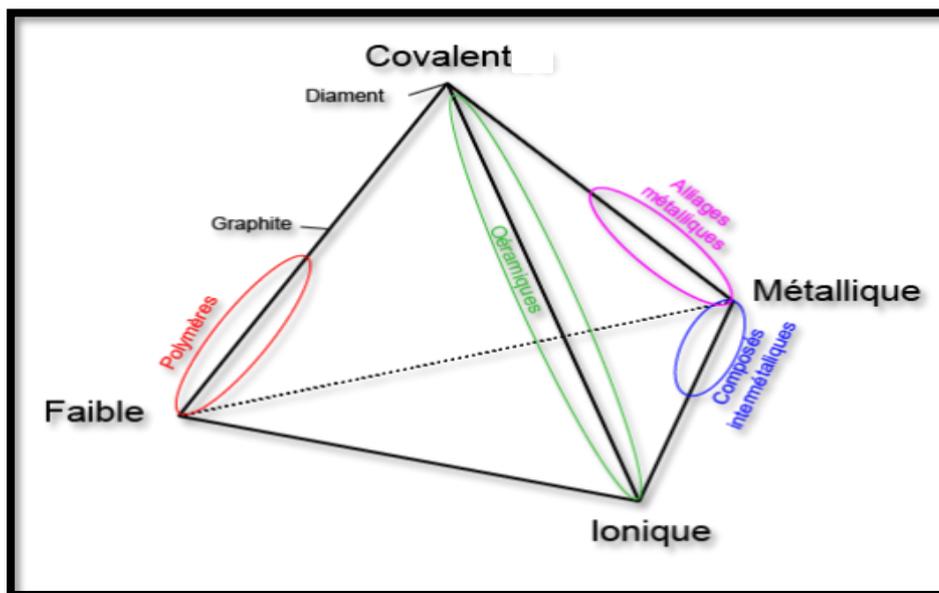


Figure (I.1) : Lustration des différents types de liaisons, ainsi la zone des liaisons concernant les céramiques et les verres.

I.2.2.2 microstructure

La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joints de grains) [6].

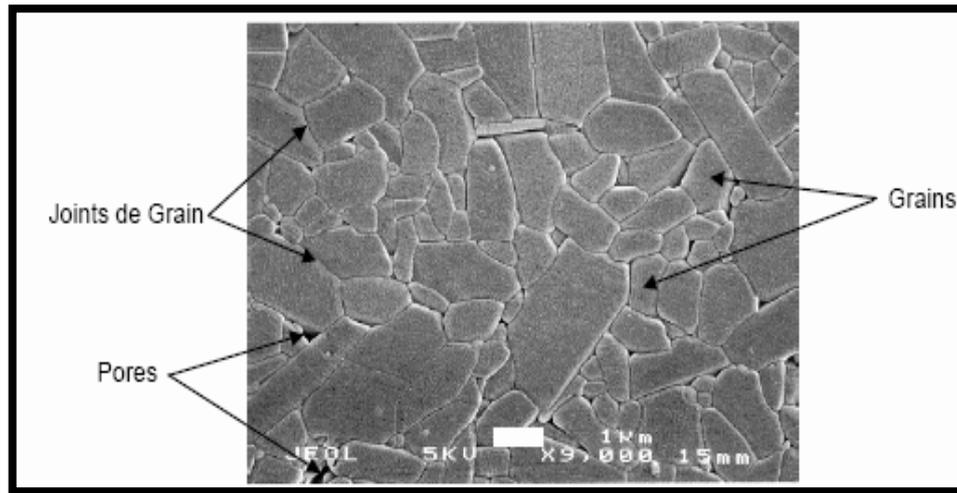


Figure (I.2) : Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, les joints des grains et les pores.

I.2.3 propriétés physiques des céramiques

La Figure I.3 montre la répartition de quelques propriétés en fonction des classes cristallines des matériaux. Il est possible de dissocier 32 classes cristallines différentes, parmi elles, 21 classes sont non Centro-symétriques, dont 20 possèdent des propriétés piézoélectriques. Parmi ces 20 classes, 10 ont des propriétés pyroélectriques. [7].

Finalement il apparaît qu'un composé ferroélectrique doit être non centrosymétrique et possèdera des propriétés piézoélectriques et pyroélectriques. Dans la suite, nous n'allons présenter que les propriétés diélectriques et ferroélectriques des matériaux car elles seules feront l'objet d'une caractérisation dans notre étude [7].

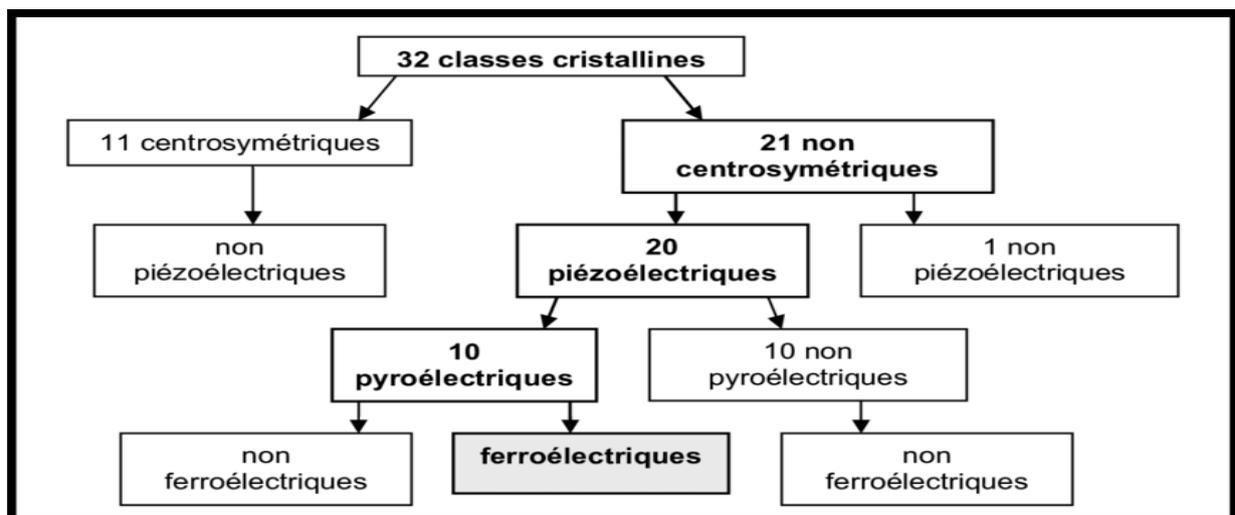


Figure (I.3) : Répartition des classes cristallines selon certaines propriétés physiques des matériaux

I.2.3.1 La diélectricité

Un diélectrique est un ensemble d'atomes ou de molécules constitués d'électrons (négatifs) et de noyaux (positifs), l'ensemble est électriquement neutre. C'est un milieu qui ne peut pas conduire le courant électrique. A ce titre, on l'appelle parfois isolant électrique. On compte parmi ces milieux le verre et de nombreux plastiques.

Malgré l'impossibilité des milieux diélectriques à conduire le courant, ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques. En effet, et sous l'effet d'un champ électrique extérieur, il se produit un très faible déplacement des charges négatives et positives. Les électrons présents dans un milieu diélectriques ne peuvent pas, par définition, se déplacer sur des grandes distances. Ils peuvent par contre présenter des mouvements d'amplitude très petite à l'échelle macroscopique, mais qui peuvent être à l'origine de nombreux phénomènes. Ces mouvements sont souvent des mouvements d'oscillation autour du noyau, le nuage électronique peut être déformé et ainsi créer un dipôle électrostatique. Il en va de même pour le déplacement global des atomes au sein du matériau (ils créent également des dipôles) [8].

I.2.3.2 La piézoélectricité

On appelle piézoélectricité, la propriété que possède certains matériaux (cristaux céramiques, ou polymères), à pouvoir transformer une énergie mécanique en une énergie électrique ou il s'agit d'une polarisation électrique induite par une déformation mécanique (contrainte mécanique), cet effet s'appelle l'effet piézoélectrique direct. L'effet réciproque encore appelé effet piézoélectrique inverse, application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique du matériau [9].

Ce sont les frères Curie qui ont observé et expliqué l'effet directe en 1880, mais c'est Lippmann qui a déterminé théoriquement l'effet inverse qui est confirmé expérimentalement par les frères Curie [9].

Effet direct de la piézo-électricité :

FORCE \Rightarrow DEFORMATION \Rightarrow TENSION

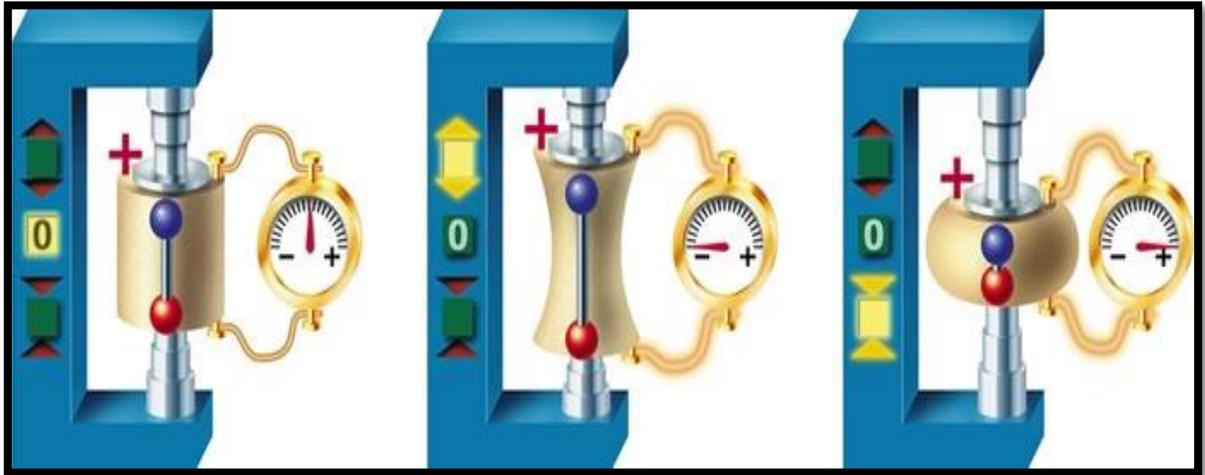


Figure (I.4) : Effet piézoélectrique directe

Effet inverse de la piézo-électricité :

TENSION \Rightarrow DEFORMATION

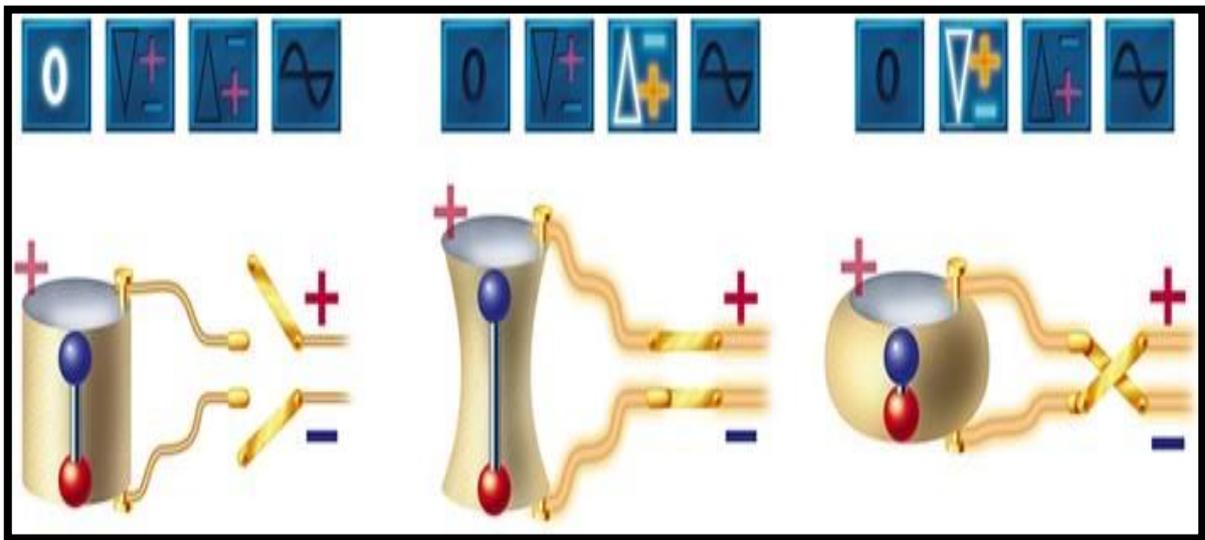


Figure (I.5) : Effet piézoélectrique inverse

I.2.3.3 La pyroélectricité

Dix des 20 classes cristallines piézoélectriques possèdent une polarisation spontanée (ou moment dipolaire permanent) [10]. En l'absence d'un champ électrique ou d'une contrainte extérieure.

Les cristaux appartenant à ces 10 classes sont dits pyroélectriques en raison de la variation de leur polarisation en fonction de la température. L'amplitude du moment dipolaire étant en fonction de la température, on peut observer la variation de la polarisation spontanée de ces cristaux en mesurant les charges écoulées dans un circuit fermé extérieur lorsqu'on fait varier la température. Ce sont des cristaux pyroélectriques [11].

I.2.3.4 Ferroélectriques

Les céramiques polycristallines ferroélectriques sont composées de grains et de joints de grains. Un grain est composé de domaines séparés les uns des autres par des parois. Chaque domaine peut avoir son axe de polarisation différemment orienté par rapport au domaine adjacent, donc comme la répartition des domaines est aléatoire, le matériau est globalement non polaire. La structure cristalline fait que l'angle entre la polarisation microscopique de chaque domaine ne peut prendre que quatre valeurs : 71° , 90° , 109° et 180° [12].

I.3 Les matériaux de La structure pérovskite

I.3.1 Présentation de la structure pérovskite

Les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d'un minéral naturel : le titanate de calcium (CaTiO_3), identifié par le minéralogiste russe L. A. Pérovskite. La phase pérovskite est l'une des phases ternaires les plus répandues et les plus étudiées dans le domaine de la ferroélectricité. Par extension, on désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . La maille prototype contient une seule molécule ABO_3 avec :

- A : un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K ...) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égal à 12).
- B : un cation de rayon ionique plus faible (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination 6).
- Est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B).

La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple dans le groupe de symétrie $m\bar{3}m$ où :

- les atomes A occupent les sommets des cubes.
- les atomes B occupent les centres des cubes.
- les atomes d'oxygène O occupent les centres de faces.

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube (**Figure I.6**) [13].

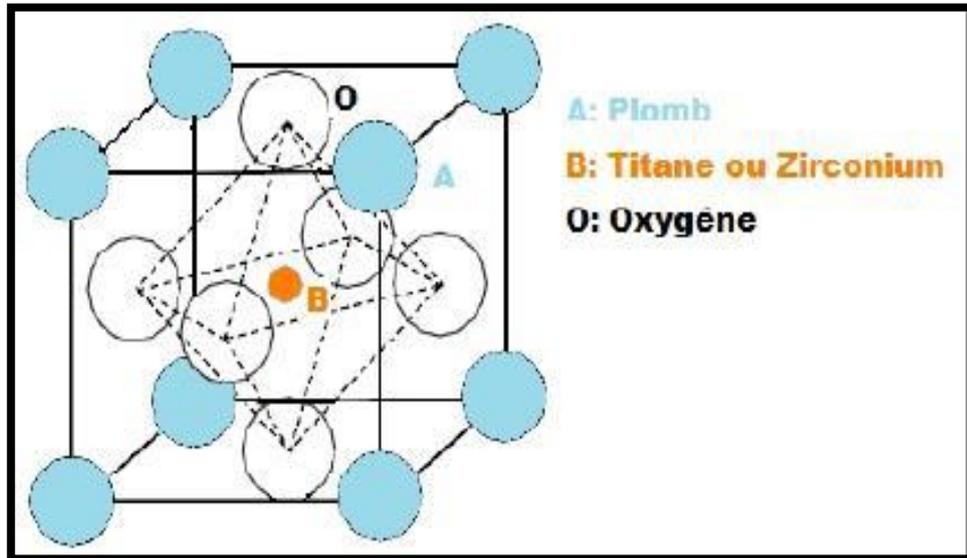


Figure (I.6) : Une des représentations de la structure Pérovskite.

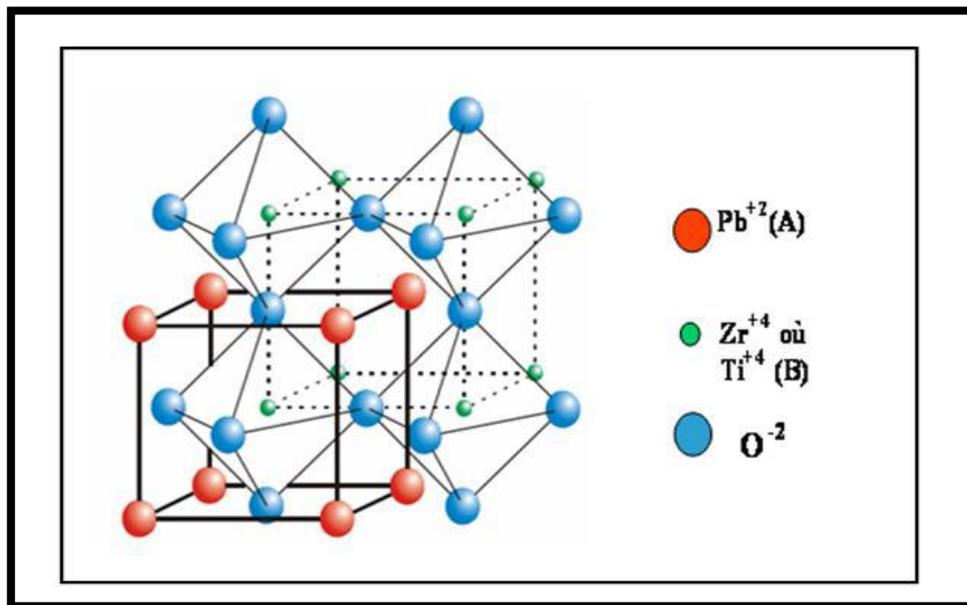


Figure (I.7) : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3

On distingue généralement deux types pérovskites suivant l'occupation des sites A et B :

- Les pérovskites simples dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ($BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $PbTiO_3$, $CaTiO_3$, ...).

- Les pérovskites complexes dont l'un / ou les deux sites A ou B est /ou sont occupés par différents types de cations ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ / $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$, ...).

Dans la symétrie $\text{Pm}3\text{m}$ les pérovskites sont non polaires. Les structures polaires correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique orthorhombique où rhomboédrique dues une très faible modification des paramètres de la maille cubique (dans certains cas la maille peut être distordue mais non polaire).

I.3.2 Taux d'accueil

La structure pérovskite étant caractérisée par un faible taux d'accueil, donc hautes concentrations d'interstitiels sont improbables parce que les emplacements interstitiels possibles dans la cellule unité de pérovskite sont bornés par les ions positifs et négatifs. Le seul site occupé est octaédrique, au centre de la maille, par un atome B^{4+} ou il est entouré par 6 anions d' O^{2-} . Chacun des autres trois octaèdres est formé par 4 anions O^{2-} et 2 cations A^{2+} et est inoccupé. [14].

I.3.3 Conditions de stabilité structurale de la pérovskite

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

- ❖ Condition d'électro-neutralité
- ❖ Condition Stœchiométrique
- ❖ Condition Géométrique

I.3.3.1 Condition d'électro-neutralité [15].

Une autre condition d'existence de la phase pérovskite est l'électro-neutralité de la structure *i.e.* la somme des charges des cations A et B doit être égale à la charge totale des anions oxygène. Cette condition est remplie au moyen d'une distribution de charges appropriée sur les sites A et B ($\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3^{2-}$)

$$\sum_i^n X_{Ai} Z_{Ai} + X_{Bj} Z_{Bj} = 6$$

Où :

X_{Ai} et X_{Bj} : fractions de moles du cation A_i et B_j respectivement

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

I.3.3.2 Condition Stœchiométrique [16]

$$\sum_{i=1}^K X_{Ai} = 1 \quad ; \quad 0 \leq X_{Ai} \leq 1$$

$$\sum_{j=i}^1 X_{Bj} = 1 \quad ; \quad 0 \leq X_{Bj} \leq 1$$

I.3.3.3 Condition Géométrique

Goldschmidt en 1927 a défini ainsi un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance t (facteurs de Goldschmidt), qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite comme. [17] :

$$t = \frac{R_{A_i} + R_0}{\sqrt{2}(R_{B_j} + R_0)}$$

Avec :

$$R_{A_i} : \sum_{j=1}^1 (X_{A_i} + R_{A_i}) : \text{Moyenne des rayons des atomes } A_i$$

$$R_{B_j} : \sum_{i=1}^k (X_{B_j} + R_{B_j}) : \text{Moyenne des rayons des atomes } B_j$$

D'après ce critère, la structure cubique est observée pour t très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par t compris entre **0.75** et **1.0** [18]. Ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport à sa valeur idéale. En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, montrées dans le tableau suivant :

structure pérovskite				
$t < 0,75$	$0,75 < t < 0,96$	$0,96 < t < 0,99$	$0,99 < t < 1,06$	$t > 1,06$
Ilménite	Orthorhombique	Rhomboédrique	cubique	Hexagonale

Tableau (I.1) : Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance t [19]

I.3.4 Rappel des structures des phases cristallines

I.3.4.1 Structure Tétraгонаle

L'exemple le plus connu d'une structure tétraгонаle est probablement la forme du BaTiO₃ ferroélectrique à la température ambiante :

$$\text{Ou : } \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ ; a = b \neq c$$

Dans ce cas les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordus. Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 Å, quatre à 2.83 Å et quatre autres à 2.88 Å. Dans l'isotype PbTiO_3 , les polyèdres TiO_6 sont plus tordus que dans BaTiO_3 , cela peut être lié à la puissance plus grande de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [20].

I.3.4.2 Structure Rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques :

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ ; \quad \mathbf{a}=\mathbf{b}=\mathbf{c}$$

Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont LaAlO_3 , PrAlO_3 , LaNiO_3 et LaCoO_3 [21].

I.3.4.3 Structure cubique

Dans la structure pérovskite cubique, les angles sont égaux :

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ ; \quad \mathbf{a}=\mathbf{b}=\mathbf{c}$$

Les anions forment un réseau d'octaèdres liés par leurs sommets. Le centre de chaque octaèdre est appelé site **B**. Il est occupé par un cation, le cation **B** présentera donc une coordinence 6. Les espaces entre les octaèdres sont des cub-octaèdres dont le centre constitue le site **A** [22].

I.4 Le PZT ou Zirconate Titanate de Plomb

I.4.1 Introduction

Les premiers matériaux piézoélectriques à base de zircono-titanate de plomb (PZT) ont été élaborés dès 1954. Les excellentes propriétés piézoélectriques de ces céramiques ont été mises en évidence par Jaffe, Roth et Mazullo [23]. Les céramiques piézoélectriques de zircono titanate de plomb PZT de formulation générale $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ont été les plus étudiées, elles sont utilisées dans de très nombreuses applications comme générateurs d'impulsion, transducteurs ultrasonores, capteurs actionneurs, dispositifs de positionnement, moteurs piézoélectriques, etc. Dans des divers domaines, tels que la médecine, l'aéronautique, l'électronique, l'électrotechnique, etc. L'étendue de ces domaines d'applications est due à leurs propriétés diélectriques très intéressantes et à leurs propriétés de couplage électromécanique particulièrement au voisinage de la frontière

morphotropique de phase où coexistent les deux phases, rhomboédrique (riche en Zr) et tétragonale (riche en Ti) [24].

I.4.2 La structure microscopique

La plupart des matériaux ferroélectriques de type PZT sont élaborés et utilisés industriellement sous forme de céramique massive ou des couches minces mais il est possible de les obtenir sous forme des monocristaux. La structure microscopique de PZT que ce soit une céramique massive ou une couche mince comme apparaît sous le MEB (microscope électronique à balayage), elle est composée par un grand nombre de grains soudés entre eux par des joints de grains, le volume de ces grains dépend de la méthode de préparation en particulier le traitement thermique (le frittage) [25]. La figure I.8 présente la structure microscopique d'une céramique massive de PZT frittée à différentes températures, la taille des grains sont développés avec l'augmentation de la température de frittage est atteint une valeur de $8.1\mu\text{m}$ et la densité relative de cette céramique a atteint un taux de 98 % de la densité théorique à une température de frittage de $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ [26].

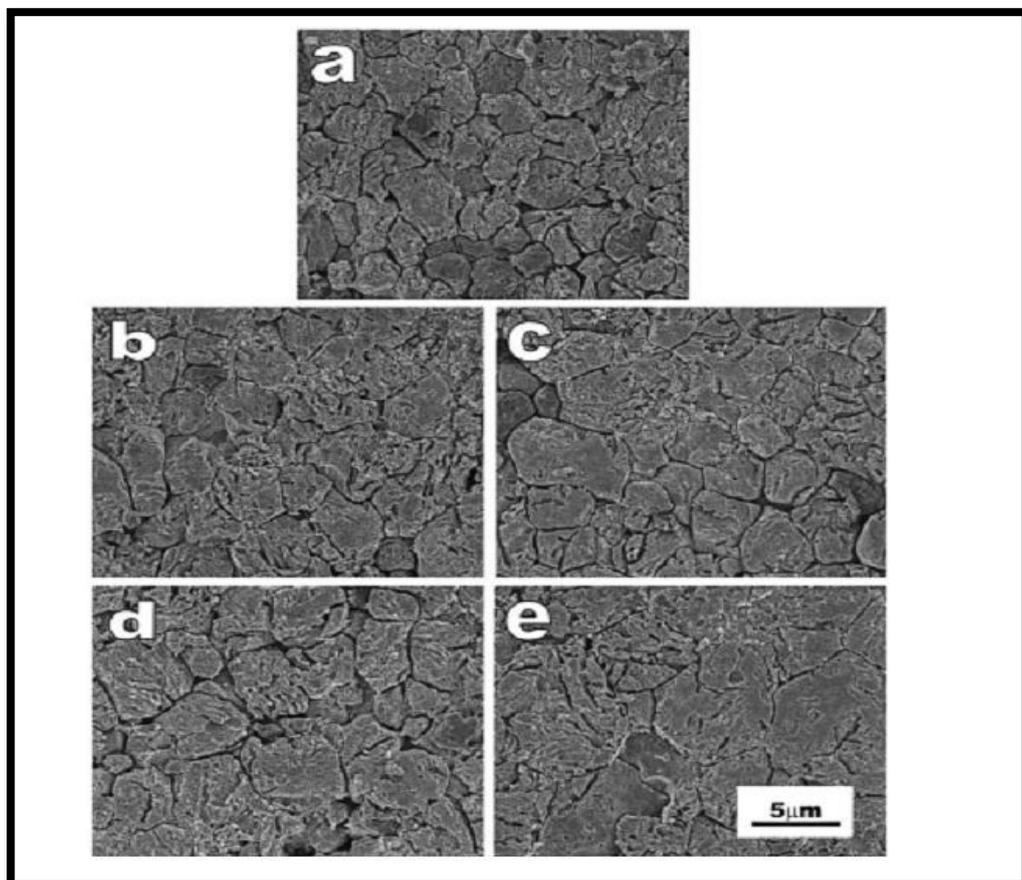


Figure (I.8) : Profils de MEB pour la céramique agglomérée de PZT à: $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$,
b : $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, c : $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, d : $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ et e : $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 1heure de frittage.

I.4.3 Solution solide de PZT

Les zircono-titanates de plomb (PZT) sont élaborés à partir d'un mélange binaire de PbTiO_3 et de PbZrO_3 . En effet le mélange de PbTiO_3 ferroélectriques et de PbZrO_3 anti ferroélectrique, miscibles en toutes proportions, forme des solutions solides de PZT ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) dont les caractéristiques piézoélectriques et diélectriques sont nettement supérieures à celles des composés initiaux [27]. Les propriétés de ces PZT sont optimales au voisinage de PbZrO_3 52% / PbTiO_3 48% qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques.

I.4.4 Température de Curie et transition de phase

Quand le matériau ferroélectrique est chauffé il existe une température nommée température de Curie notée T_C , le matériau passe alors de l'état ferroélectrique à l'état para-électrique, au-dessus de cette température le matériau piézoélectrique se trouve dans un état para-électrique non polaire, le passage polaire- non polaire correspondant à une transition de phase (un changement dans la structure cristalline par la modification des paramètres de la maille). La symétrie cristalline de la phase non polaire ou para-électrique est toujours plus élevée que celle de la phase polaire. Le cycle d'hystérésis est aussi fortement modifié par l'action de température, plus on se rapproche de la phase para-électrique plus la polarisation spontanée est petite [28]. La Figure I.9 montre l'évolution de cycle d'hystérésis de céramique massive ferroélectrique avec la température [29].

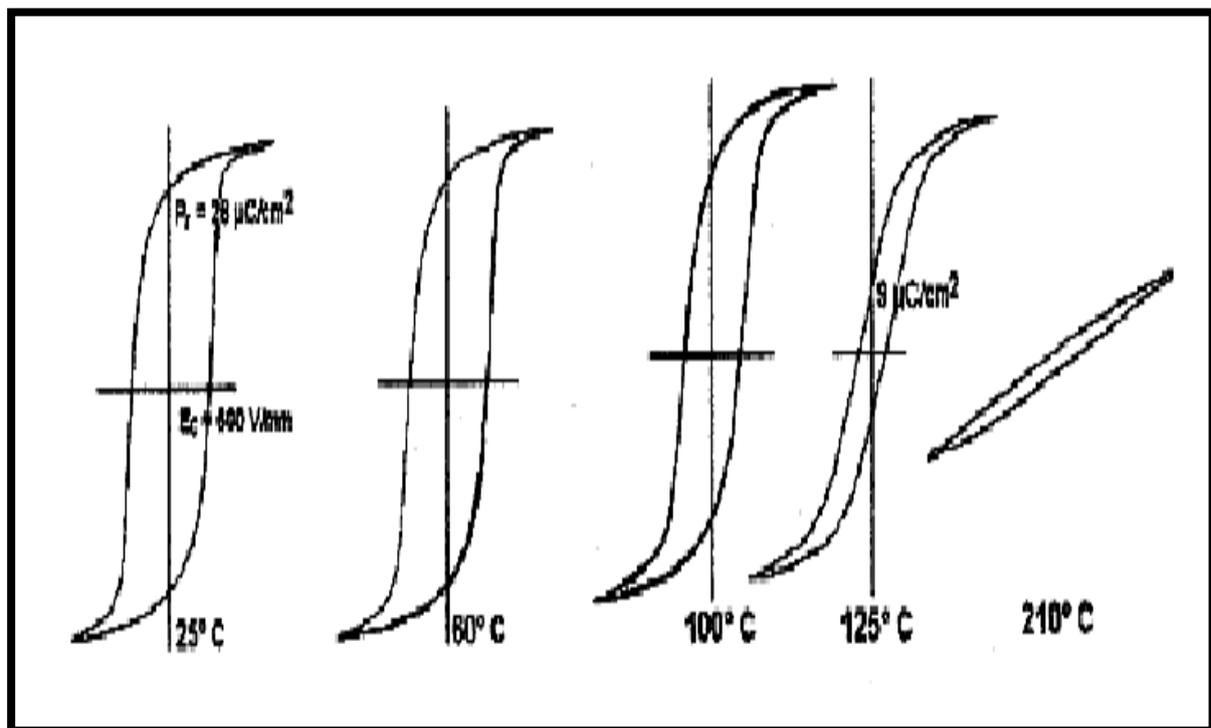


Figure (I.9) : le cycle d'hystérésis a différentes températures

I.4.5 Le cycle d'hystérésis

Le schéma général d'une boucle d'hystérésis est schématisé sur la Figure I.10 ce cycle représente la variation de la polarisation P en fonction du champ E . Lorsqu'on applique un faible champ, la courbe démarre de l'origine mais avec seulement une variation très faible en fonction du champ appliqué, plus le champ augmente, plus le nombre de domaines orientés dans la même direction que le champ augmente, et plus la polarisation croît jusqu'à la saturation (P_s). La polarisation P_s définie par l'intersection de la tangente à la courbe à saturation avec l'axe OP , et la polarisation du matériau lorsque tous les dipôles sont alignés. Lorsque le champ décroît, la polarisation diminue et même lorsque le champ s'annule, le cristal conserve une polarisation appelée polarisation rémanente (P_r). La polarisation va s'annuler lorsque le champ E , appliquée dans la direction opposée, atteint une certaine valeur nommée champ correctif (E_c).

Comme précédemment, une augmentation du champ dans le sens opposé va entraîner un nouvel alignement des domaines, et le cycle d'hystérésis est bouclé, en renversant le champ E une fois de plus [29].

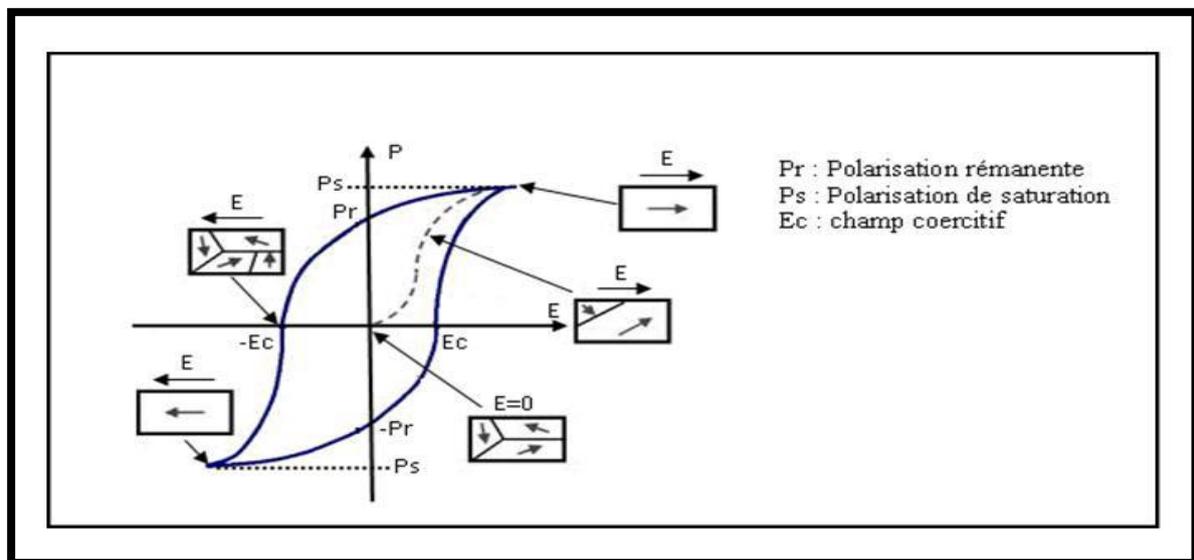


Figure (I.10) : Cycle d'hystérésis $P = f(E)$ d'un matériau ferroélectrique

I.4.6 Diagramme des phases de la solution solide PZT :

La structure pérovskite cubique, ne se rencontre qu'au-dessus de la température de Curie. En dessous de T_c , on observe des distorsions de la maille cubique suivant l'axe x (système quadratique) et les axes x, y, z (système rhomboédrique). Ces distorsions dans la structure sont schématisées sur la figure I.11.

La Figure I.12 montre le diagramme de phase du mélange $PbZrO_3 - PbTiO_3$ proposé par Jaffe [30] en fonction du pourcentage de $PbTiO_3$ et de la température. La maille pérovskite peut

être sous trois formes suivant la température et le rapport Zr/Ti. La phase haute température est de symétrie cubique quelle que soit la composition. La ligne T_c représente la frontière entre la phase paraélectrique cubique (groupe ponctuel : $m\bar{3}m$) et la phase ferroélectrique. La frontière de phase morphotropique (FMP) divise la phase ferroélectrique en deux régions :

- une région de symétrie quadratique (groupe ponctuel : $P4mm$) pour $x > 0,5$ (composition riche en titane).
- une région de symétrie rhomboédrique (groupe ponctuel : $R3m$) pour $x < 0,5$ (composition riche en zirconium).

Nous pouvons classer cette phase en fonction du taux de zirconium noté x dans la formule générale : $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$ [31].

- ❖ Pour $x > 0,55$: nous sommes dans le domaine riche en zirconium et la phase de cristallisation a une structure quadratique de groupe ponctuel $R3m$.
- ❖ Pour $x < 0,45$: nous sommes dans le domaine riche en titane et cette fois la phase de cristallisation présente une structure rhomboédrique de groupe ponctuel $P4mm$.
- ❖ Pour une valeur de x entre 0,45 et 0,55 nous avons un mélange des deux structures (quadratique / rhomboédrique) qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques, cette phase se nomme la frontière morphotropique de phase (FMP), dans cet intervalle les propriétés piézoélectriques du PZT sont les meilleures, et cette frontière dépend du procédé d'élaboration.
- ❖ Dans la région où Zr/Ti est compris entre 100/0 et 94/6, la solution solide adopte une symétrie orthorhombique, cette phase ne présente pas l'effet piézoélectrique.

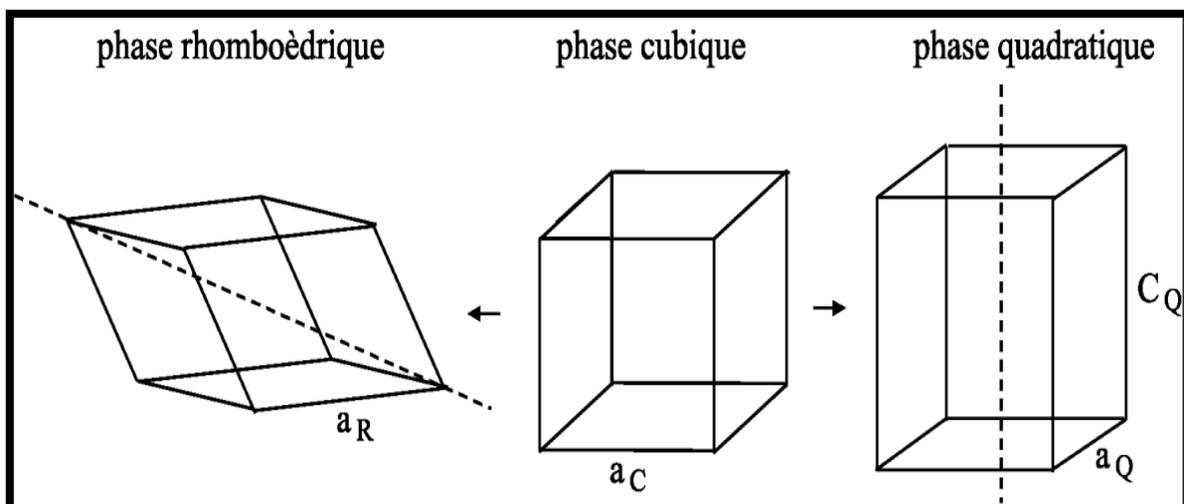


Figure (I.11) : Déformations possibles de la structure de PZT

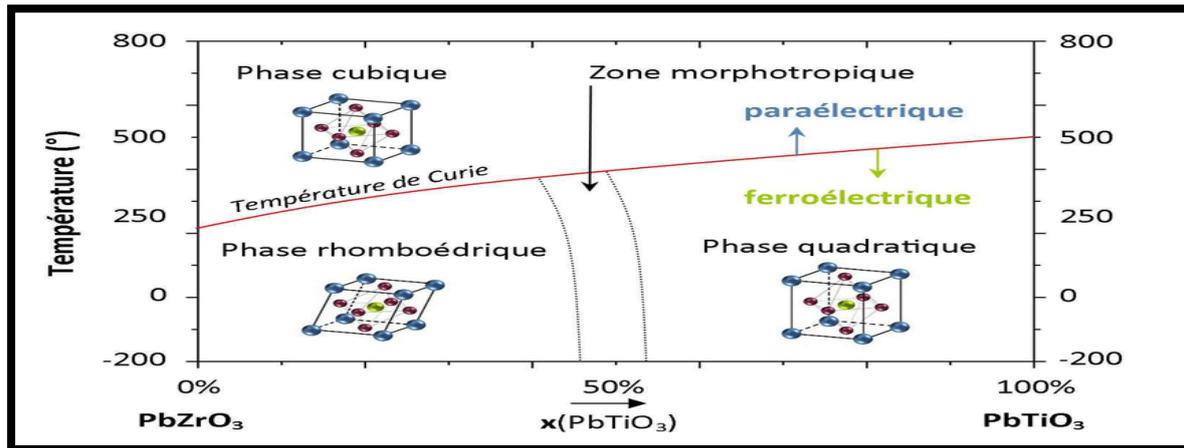


Figure (I.12) : Diagramme de phase du $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ est la zone morphotropique.

I.4.7. Réaction chimique de formation PZT :

Matsuo et Sazaki (1965) ont proposé le diagramme de la figure I.13 qui décrit la séquence des réactions chimiques qui ont lieu en fonction de la température de frittage. Tout commence par la formation de la solution solide PbTiO_3 de structure quadratique avec laquelle réagissent ensuite PbO et ZrO_2 pour former $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ [32,33].

Malgré le fait que la réactivité chimique se déroule sous une atmosphère de PbO vapeur, la teneur en monoxyde de Plomb dans la solution solide $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ est estimée varier entre 48% et 51% moléculaire [34]. A cause de la forte volatilité de PbO aux températures supérieures à 1000°C , lors de la consolidation du matériau, le produit final se trouve déficitaire en Pb , ce qui conduit à des fluctuations de la composition et à la présence presque toujours de ZrO_2 libre.

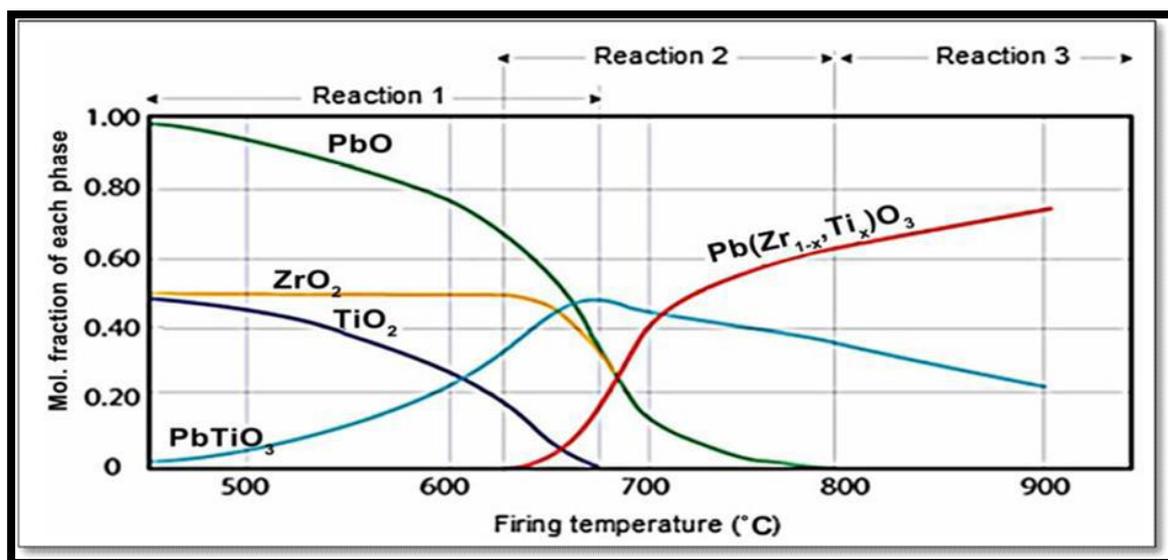


Figure (I.13) : Diagramme de phase dans le système $\text{PbO} : \text{TiO}_2 - \text{PbO} : \text{ZrO}_2$ en fonction de la Température

- **Réaction1** : $\text{PbO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{PbTiO}_3$
- **Réaction2** : $\text{PbTiO}_3 + \text{PbO} + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$
- **Réaction3** : $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3 + \text{PbTiO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$

Dans la première réaction qui se produit entre 350 et 680 ° C, PbO diffuse dans TiO₂. A ce stade, les quantités de PbO et TiO₂ diminuent progressivement et une nouvelle phase, à savoir la phase PbTiO₃, est formée, tandis que la quantité de ZrO₂ est constante.

Dans la seconde réaction, qui se produit entre 620-800 °C, la quantité de phase PbTiO₃ diminue et Pb (Zr_{1-x}, Ti_x) O₃ (PZT) lorsqu'une nouvelle phase est formée. Avec l'augmentation de la température, la quantité de cette phase augmente.

A la fin de cette étape, le PbO, le TiO₂ et le ZrO₂ disparaissent totalement. Dans la troisième réaction qui commence à 800 ° C, la quantité de phase Pb (Zr_{1-x}, Ti_x) O₃ augmente, alors que la phase de PbTiO₃ diminue [35].

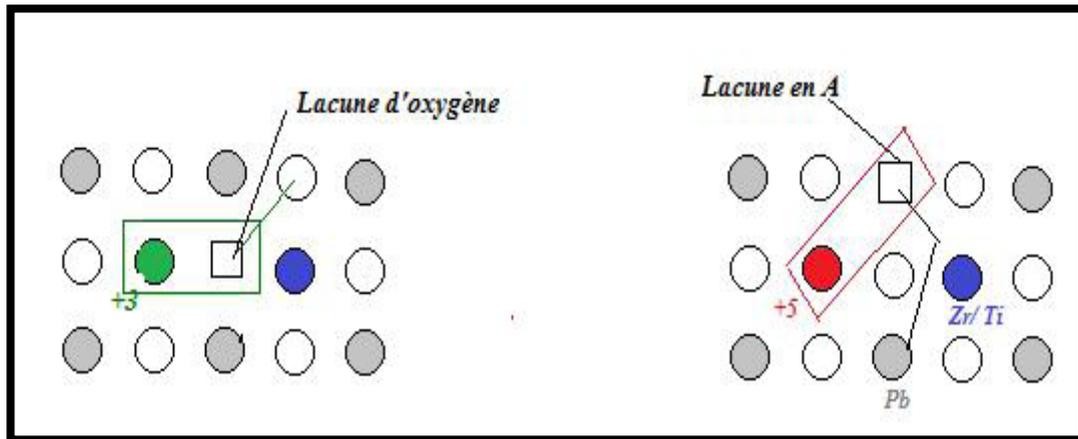
I.4.8. Le dopage dans les céramiques de PZT

Les céramiques PZT sont rarement utilisées pour des applications techniques ou très spécifiques dans leur formulation simple, elles sont généralement modifiées par l'ajout d'un ou plusieurs cations étrangers qui vont se substituer au Pb⁺² en sites-**A** de la structure pérovskite (ABO₃) ou en couple (Zr⁺⁴/ Ti⁺⁴) en sites-**B**, On parle alors de dopage du matériau. Le rayon ionique du dopant doit être voisin de celui de l'ion auquel il se substitue.

L'ajout de dopants comme L'améliora les propriétés électro-optiques et mécaniques de la céramique [36]. Les dopants sont classés comme isolant, accepteurs ou donneurs. Les donneurs (ion trivalent au site **A** et ion pentavalent sur le site **B**) réduisent la concentration de vide d'oxygène intrinsèque créée par l'évaporation du PbO et compensent le trou formé par les lacunes du plomb, ce qui augmente la résistance volumique des récepteurs. Les accepteur (monovalent au site **A** et trivalent sur le site **B**) introduit des vides d'oxygène pour maintenir la neutralité de la charge, ce qui a pour effet de modifier les propriétés électriques [37].

La Figure I.14 exprimé les défauts formés dans le réseau PZT après substitutions [38] :

- Dopants de valence égale à celle de l'ion substitué (dopants isovalents).
- Dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué (dopants accepteurs), les PZT ainsi dopées sont dites "dures".
- Dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué (dopants donneurs), les PZT ainsi dopées sont dites "douces" [39].



Dopage donneur

Dopage accepteur

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

I.4.9. Applications des céramiques 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, est deux effets.

Quelques applications des matériaux piézoélectriques sont données en fonction de l'effet utilisé [40] :

- ❖ **Effet direct :** Microphones, Accéléromètres, Hydrophones, Récupération d'énergie, Capteurs, ...
- ❖ **Effet inverse :** Actionneurs, Haut-parleur, Sonar, Moteurs, ...
- ❖ **Deux effets :** Horloge, Filtrage en électronique, Capteurs fonctionnalisés Ultrasons, Médecine et industrie, ...

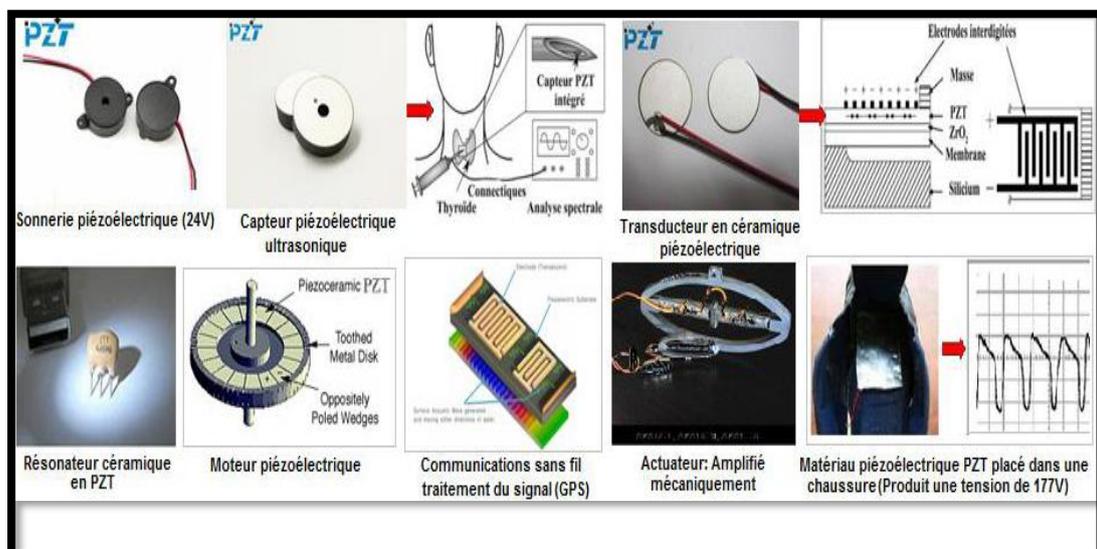


Figure (I.15) : Dispositifs en céramique PZT intégrés dans quelque application industrielle.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mentionné les définitions et les propriétés associées aux matériaux céramiques. Nous avons également introduit la partie du matériau de type PZT, le diagramme de phase et surtout la structure pérovskite et la forme de la microstructure.

Ensuite, nous nous sommes tournés vers les propriétés physiques des céramiques telles que (l'électricité, la piézoélectricité, l'énergie photoélectrique et la ferroélectricité). Et aussi le phénomène des stimulants et leurs différents effets selon le type de stimulants utilisés.

Enfin, avec les applications plus répandues des matériaux piézoélectriques.

Références bibliographiques

- [1] **W.D.Kingrey, H.K.Bowen and D.R Uhlmn**, *Introduction To Ceramics*, 2nd Ed, John Wiley and sons .New York. p, 540-560, 1975.
- [2] **C. A. Randall, N. Kim, J. P. Kucera, W. Cao, and T. R. Shrout**. *Intrinsic and extrinsic size effects in fine grained morphotropic phase boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics*. *J. Am Ceram. Soc.*, 81. (3), pp. 677-88, 1998.
- [3] **PICCININI, C. A., BRAGANÇA, S, et BERGMANN, C. P.** *Characterization method through the electrophoretic behaviour of clays in an aqueous medium*. *Clay Minerals*, vol. 48, no 3, p. 491-497, 2013.
- [4] **M.F. Ashby, D.R.H.Jones**, *matériaux 2. Microstructure et mise en œuvre*, Paris P 155, 1991.
- [5] **Y. Yondea, K. Sakaue and H. Terauchi**, *Dielectric investigation of BaTiO₃ thin film capacitor- Jpn, J. Appl, Vol. 39, pp. 4839-4842, 2000.*
- [6] **Kribaa, Oum Keltoum et Boutarfaia, Ahmed**. *The Study of Reaction Sequences for Formation of Solid Solution of Ceramic Material: Pb_{1-2x}Sm_xNdx [(Zr_{0,55}; Ti_{0,45})_{1-0.02}, 0.01(Y_{2/3}, Mo_{1/3}), 0.01(Y_{2/3}, Ni_{1/3})] O₃ and the Study of These Structures*, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, pp. 217-221, 2013.
- [7] **Voigt, W.** *Lehrbuch der kristallphysik (mit ausschluss der kristalloptik)*; Leipzig, Berlin, B.G. Teubner, 1910.
- [8] **Hoffmann, Najla Fourati et Patrick**. *Leçon n°3 : Milieux diélectriques Condensateurs*. *Electromagnétisme Electre*.
- [9] **Frédéric Giraud**, *Modélisation causale et commande d'un actionneur piézo-électrique à onde progressive*, thèse doctorat, 2002.
- [10] **A. Benayad**, *matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique : élaboration, caractérisation et application*, thèse doctorat, université de Lyon, France, 2005.
- [11] **D.Kobor**, *synthèse dopage et caractérisation de monocristaux ferroélectriques type PZT-PT par la méthode du flux*, thèse doctorat, université de Lyon, France, 2005.
- [12] **C. Million**, *“Contributions à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystèmes piézoélectriques”*, Thèse doctorat, Université de Lyon, 2003.
- [13] **Jaffe, Bernard**. *Piezoelectric ceramics*. Vol. 3. Elsevier, 2012.

- [14] **A. Meklid**, “ *Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d’un nouveau matériau de céramique de type Zirconate - Titanate de plomb (PZT)* ”, Thèse doctorat, Université de Mohamed Khider –Biskra, 2018.
- [15] **Z. Necira**, *Etude structurale et physique des céramiques à base d’oxyde de type PZT*, mémoire de magistère en Sciences des matériaux, Univ. Biskra Algérie, 2005.
- [16] **ABBA, Malika**. *Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT : $Pb_{1-y}La_y [Zr_x Ti_z (Mo_{1/3} In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4} O_3$* . Diss. Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [17] **V. M. Goldschmidt**, ‘*Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. VII: Die Gesetze der Krystallochemie*’ Sk rifter utgitt av det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo, Shriffter Norskevidenskap-Akad. I. Matem.-Naturvid. Klasse, 2, 5–116 1926.
- [18] **Landolt, H.** *Magnetic and other properties of oxides and related compounds* (Vol. 4). Springer, 1970.
- [19] **J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb et R. Gross**, *Structural and doping effects in the halfmetallic double perovskite A_2CrWO_6 ($A=Sr, Ba, \text{ and } Ca$)* », *Physical Review B*, 68, 2003.
- [20] **R. Leanza, I. Rossetti, L. Fabbrini, C. Oliva**, *Appl. Catal. B*, 28, p.55, 2000.
- [21] **R. Kamel**, “*Synthèse, caractérisation et propriétés catalytique des oxydes $La_{1-x}M_xCrO_3$ ($M = Sr \text{ et } Ce$)* ”, Thèse doctorat , Université de Constantine, 2008.
- [22] **JAFFE, B., ROTH, R.S., MAZULLO, S.** *Piezoelectric properties of lead zirconate lead titanate solid solution ceramics. J. Appl. Phys., vol.25, pp. 809-810, 1954.*
- [23] **R. L. GOLDBERG, S. W. SMITH.** *Multilayer piezoelectric ceramics for two- dimensional array transducers. IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectric. Freq. Control* 41, 1994.
- [24] **B. NOHEDA, D. E. COX, G. SHIRAN and al**, *appl. Phys. Lett, vol.74, 2059-2061, 1999.*
- [25] **L.B. Kong and J. Ma**, *PZT ceramics formed directly from oxides via reactive sintering. Materials Letters* 51, 95–100, 2001.
- [26] **B. JAFFE**, *Piezoelectric ceramics. London: Academic Press, p 317, 1971.*
- [27] **Abdelhadi. Aydi**, *Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques Ferroélectriques et/ou relaxer de formule $MSnO_3-NaNbO_3$ ($M =Ba, Ca$)*, thèse doctorat, université de Limoges-France, 2005.
- [28] **Gaël. Sebald**, *Nouveaux monocristaux à fort conversion piézoélectrique, croissance modélisation et caractérisation*, Thèse doctorat, 2004..
- [29] **Jaffe, Bernard.** *Piezoelectric ceramics. Vol. 3. Elsevier, 2012.*

- [30] **Amel, kharief.** *Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}La_xCa_x[(ZrY; Ti_{1-Y})_{0.75}(Sb)_{0.25}]O_3$.* (Mémoire de Magistère). Université Mentouri de Constantine, 2012.
- [31] **I. ElHarrad,** « contribution a l'étude structurale et spectroscopique de céramiques Pérovskites PLZT et PZTN et de leurs transitions de phases », thèse de doctorat, Université de Metz et Supélec, France, 1994.
- [32] **Y. Matsuo et H. Sazaki,** «Formation of Lead ZirconateTitanate Solid Solutions», *Journal American Ceramic Society*, 48. (6), 1965.
- [33] **B. V. Hiremath, A. I. Kingon et J. V. Biggers,** "Reaction Sequence in the Formation of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solution: Role of Raw Materials," *Journal of the American Ceramic Society*, 66. (11) 1983.
- [34] **Ali Mirzaei, Maryam Bonyani, Shahab Torkian.** *Effect of Nb doping on sintering and dielectric prope of PZT ceramics. Processing and Application of Ceramics, Vol.10, pp. 175–182, 2016.*
- [35] **Hayet Menasra, Zelikha Necira, Karima Bouneb, Abdelhak Maklid, Ahmed Boutarfaia.** *Microstructure and Dielectric Properties of Bi Substituted PLZMST Ceramics, Materials Sciences and Applications. Vol.4, pp-293-298. 2013.*
- [36] **Lounaes Hamzioui, Fres Kahoul, Necira Zolikhha, Nora Abdessalem, Ahmed Boutrfaia.** *Effects phosphorus addition on piezoelectric and mechanical properties of $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}; Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+0.5}, Ta^{5+0.5})_{0.02}]O$,* *Energy procedia. Vol. 36, pp. 1168-1174. 2013.*
- [37] **Kalpakistan, S, and S. R. Schmid.** "Manufacturing Processes for Engineering Materials–5th Edition." agenda 12 2014.
- [38] **Nada F. Atta, Ahmed Galal and Ekram H. El-Ads.** *Perovskites Nanomaterial's – Synthesis, Characterization, and Applications. Chapter and Applications 4 from the book Perovskites Materials - Synthesis, Characterization, Properties, pp. 107-151, 2016.*
- [39] **Zelikha Necira** *Étude des system quaternaries $xPbZrO_3-yPbTiO_3-zPb(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{1/2}O_3$, $zPb(Ni_{1/3}, Sb_{2/3})_{1/2}O_3$ près de la frontière morphotropique de phase (FPM), 2018.*
- [40] **A. Meklid,** " *Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate - Titanate de plomb (PZT)* ", Thèse doctorat, Université de Mohamed Khider –Biskra, 2018 .

Chapitre II
Techniques expérimental

II.1. Introduction

De nombreuses voies de synthèse existent pour la formation de structures pérovskites. Le choix d'une de ces voies dépend de l'utilisation de ces oxydes car il affecte directement la morphologie du solide et donc ses propriétés [1].

La préparation des poudres est une étape importante des procédés de mise en forme. L'objectif est d'obtenir une poudre qui permet, d'une part, l'obtention de la microstructure recherchée, généralement dense et homogène, pendant la mise en forme et d'autre part, qui assure une densification satisfaisante au frittage [2].

II.2. Méthodes des préparations

La fabrication de la poudre céramique fait intervenir de nombreux procédés d'élaboration peuvent être classés en deux catégories :

- ✓ Les procédés d'élaboration par voie liquide.
- ✓ Le procédé connu par la voie solide.

Nous résumons dans ce qui suit la méthode utilisée dans ce travail :

II.2.1. La méthode céramique

La méthode céramique (CM), c'est la méthode la plus simple pour la production de matériaux céramiques [3].

Dans sa forme la plus simple, la méthode céramique consiste à fritter le mélange de plusieurs solides (produits de départ) pour les faire réagir et former ainsi le produit désiré.

Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire [4].

La méthode céramique est caractérisée par le fait que les solides ne sont pas portés à leur température de fusion et les réactions s'effectuent à l'état solide. Une telle réaction ne se produit qu'à l'interface entre les grains des solides.

Lorsque la couche de surface a réagi, la réaction ne peut se poursuivre que si les réactifs diffusent depuis le cœur vers l'interface. L'élévation de la température accélère la réaction car la diffusion à travers le solide s'effectue plus rapidement qu'à température ordinaire [5].

Malgré cela, la diffusion est souvent l'étape limitant. En dépit d'une utilisation très répandue, la simple méthode céramique présente plusieurs inconvénients [4.6]:

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

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

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

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

II.3. Procédure expérimentale

II.3.1. Produits de départ

Les produits de départ (les oxydes de base et les dopants) sont des poudres commerciales, dont les puretés données par les fournisseurs sont rassemblées dans le (**tableau II.1**).

Tableau (II.1) : Caractéristiques des produits de départs.

L'Oxyde		Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Fournisseur
Les produits de base	PbO	222,20	99	Biochem
	ZrO ₂	123,222	99	Biochem
	TiO ₂	79,869	99	Aldrich
Les dopants	CaCO ₃	100,0869	99,6	Sigma-Aldrich
	MnO ₂	86,9368	99,6	Biochem
	MgO	40,3044	99,6	Biochem
	Nb ₂ O ₅	265,8098	99	Biochem

II.3.1.1. Les produits de base

La préparation des solutions solides sont basé trois oxydes. L'oxyde de plomb PbO, Oxyde de Zirconium ZrO₂ et Oxyde de titane TiO₂.

✓ **Oxyde de plomb PbO** : Le monoxyde de plomb (**Figure II.1**) de formule PbO est une poudre cristalline jaune obtenue par chauffage du plomb en présence d'air. Sa forme naturelle est la litharge [7]. Sa température de fusion est de 888°C.



Figure (II.1) : La poudre de monoxyde de plomb PbO.

✓ **Oxyde de Zirconium (Zircon) ZrO₂** : C'est une poudre blanche (**Figure II.2**), il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion, une conductivité thermique basse [9]. La structure est de type fluorine. La maille est monoclinique de paramètres $a = 5,14\text{Å}$, $b = 5,20\text{Å}$ et $c = 5,21\text{Å}$, $\beta = 80,45\text{Å}$. Sa température de fusion est de 2700°C [10].



Figure (II.2) : Oxyde de Zirconium ZrO₂.

✓ **Oxyde de titane TiO₂** : C'est une poudre blanche au froid et jaune au chaud (**Figure II.3**). Il présente un point de fusion à 2000°C et un point d'ébullition à 3000°C. Le rutile TiO₂ est de structure quadratique et de paramètres $a = 4,59\text{Å}$ et $c = 2,96\text{Å}$ [11].



Figure (II.3) : Oxyde de titane TiO₂.

II.3.1.2. Les dopants

Les zircono-titanate de plomb PZT sont des matériaux largement utilisés dans diverses applications, mais rarement dans la formulation chimique simple. Ils sont souvent modifiés par l'introduction d'élément de substitution (dopants) dans les sites-A ou les sites-B, de leur structure pérovskite ABO_3 .

Dans notre travail, nous allons doper dans le site A par les oxydes suivants :

✓ **Le carbonate de calcium ($CaCO_3$)** : Est composé d'un Ion carbonate (CO_3^{2-}) et d'un ion calcium (Ca^{2+}) (**Figure II.4**), Sa température de fusion est de $825^\circ C$ [12].

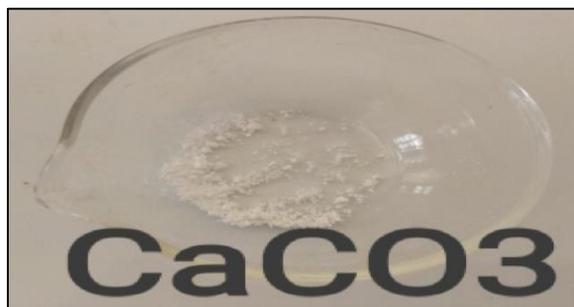


Figure (II.4) : Le carbonate de calcium $CaCO_3$.

✓ **Oxyde de manganèse MnO_2** : L'oxyde de manganèse MnO_2 (**Figure II.5**) est un composé chimique aussi connu comme dioxyde de manganèse. Il est de couleur noire ou brun. On le trouve naturellement dans la pyrolusite, principale source de manganèse métallique.



Figure (II.5) : L'oxyde de manganèse MnO_2 .

✓ **L'oxyde de magnésium MgO** : C'est une poudre blanche (**Figure II.6**) de propriétés réfractaire excellentes. Sa température de fusion est d'environ $1984^\circ C$ et sa densité est de 3.58 kg/dm^3 [13].



Figure (II.6) : L'oxyde de magnésium MgO.

✓ **L'oxyde de niobium Nb_2O_5 :** L'oxyde de Niobium est une poudre blanche, de dense et chimiquement inerte. Il est obtenu par déshydratation de l'acide Niobic [14].



Figure (II.7) : L'oxyde de niobium Nb_2O_5 .

II.3.2. Elaboration

La mesure des propriétés diélectriques et piézoélectriques des matériaux céramiques de type PZT demande une préparation spéciale qui permet d'obtenir des échantillons denses, homogènes, dépourvus de casseurs et présentant des faces bien lisses. La fabrication des céramiques se fait en plusieurs étapes comme en peut voir sur la (**Figure II.8**).

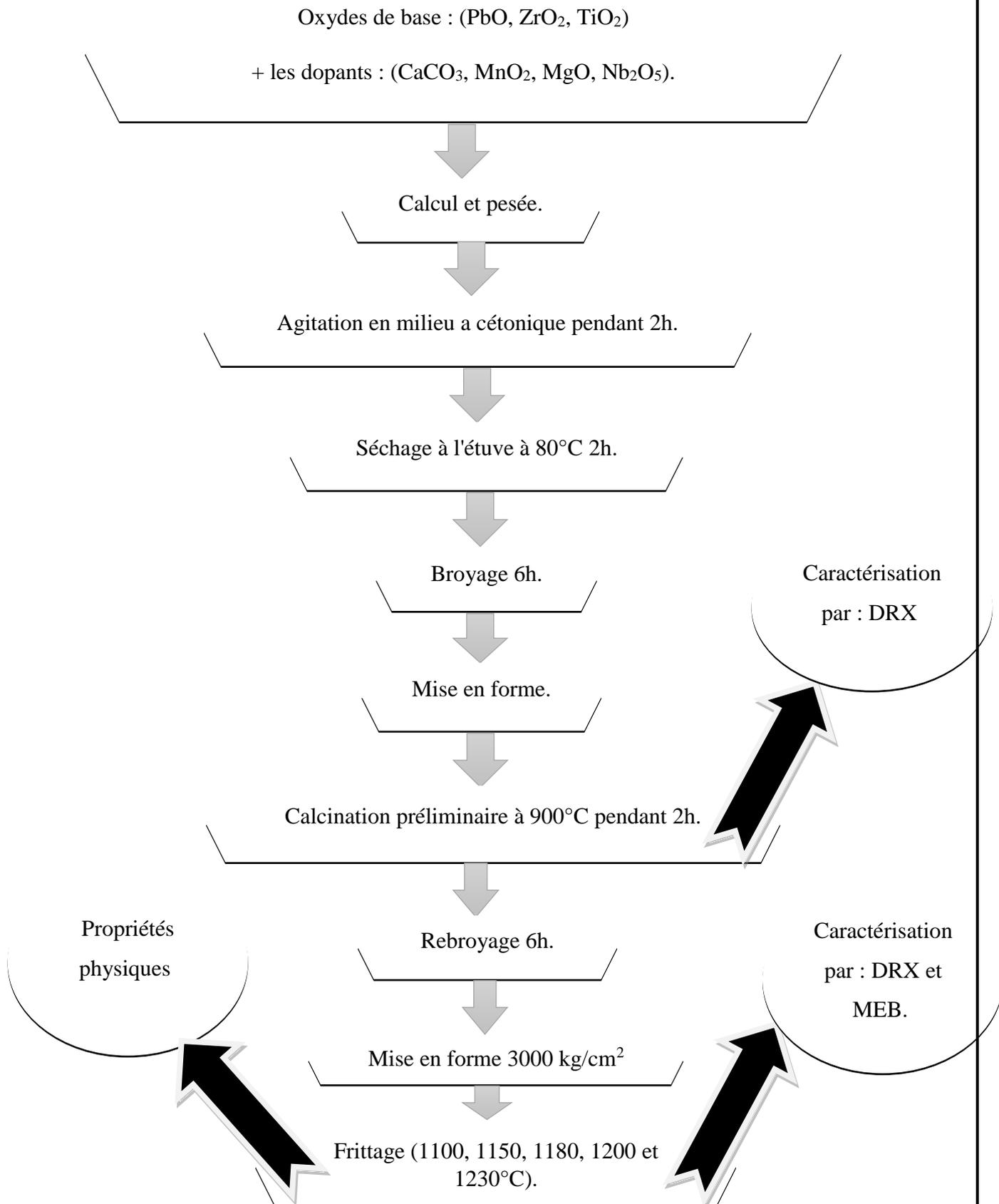


Figure (II.8) : Les principales étapes de préparation des céramiques de PZT.

Le procédé de préparation des échantillons peut être décrit généralement en cinq étapes principales : Pesée et agitation, broyage, mise en forme, calcination et frittage.

II.3.2.1. Pesée et agitation

Après pesée des produits selon les compositions voulues, les produits de départ sont mélangés intimement, en milieu acétonique dans un bécher par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique facilitant l'étape d'homogénéisation de la poudre du mélange et cela pendant 2 heures de temps (**Figure II.9**).

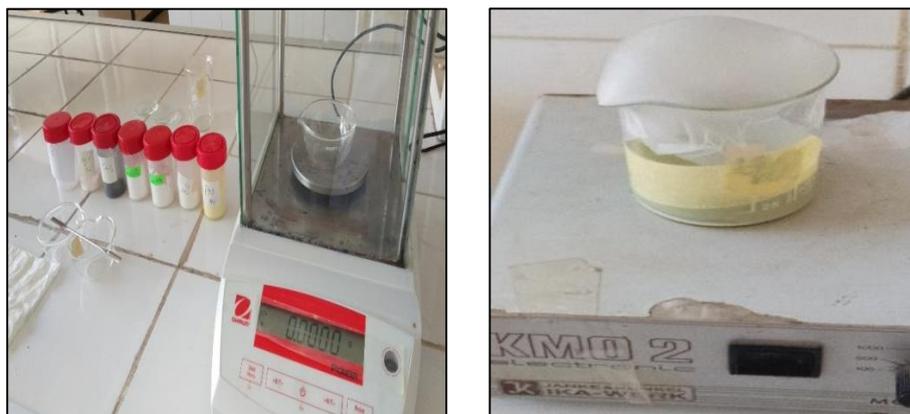


Figure (II.9) : Pesée et agitation.

II.3.2.2. Etuvage

Cette étape consiste à sécher le mélange obtenu à une température 80°C pendant deux heures jusqu'à l'évaporation d'acétone. Les composés sont de nouveau sous forme de poudre (**Figure II.10**).



Figure (II.10) : Etuve.

II.3.2.3. Broyage

On fait le broyage dans un mortier en verre pendant six heures. Ceci permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la formation de phase par diffusion solide /solide plus rapide (**Figure II.11**).



Figure (II.11) : Un mortier en verre.

II.3.2.4. La mise en forme

Comme mentionné précédemment, pour faciliter les réactions à l'état solide, nos mélanges sont compactés à l'aide d'une presse manuelle avec un moule qui donne la forme cylindrique aux pastilles de diamètre fixe (13mm) et d'épaisseur variable selon la force appliquée (**Figure II.12**). Il faut noter qu'on peut ajouter si nécessaire quelques gouttes de la solution aqueuse d'alcool polyvinylique (APV) à la poudre dans le moule de la presse pour faciliter le compactage.



Figure (II.12) : La presse et le moule utilisée pour la préparation des pastilles.

II.3.2.5. Calcination

Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, ce matériau étant l'élément constitutif principal ou unique de la future céramique la calcination se fait dans des fours (Nabertherm) à

régulation programmables permettant d'ajuster les principaux paramètres du traitement qui sont la vitesse chauffage, la température, la durée du palier thermique, la rampe de refroidissement ainsi que la composition de l'atmosphère du four.

La poudre précurseur est ensuite soumise à un traitement thermique de calcination dans un four à air soufflé. La température de calcination est réalisée à 900°C pendant 2 heures.

avec une vitesse de chauffage 3°C/min (**Figure II.13**).

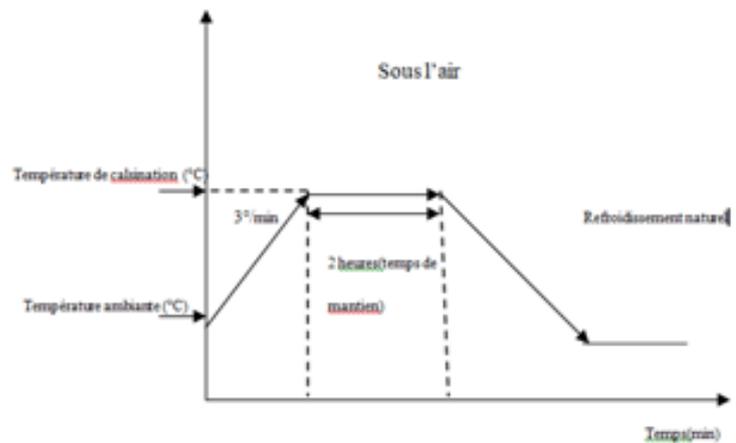


Figure (II.13) : Four utilisé et le cycle thermique de calcination.

II.3.2.6. Rebroyage

Le but est de séparer les agglomérats, homogénéiser la poudre qui n'a généralement pas réagi uniformément lors du chamottage, et réduire la taille des particules afin d'augmenter la réactivité de la poudre. Ce broyage est réalisé dans des conditions identiques au premier broyage.

II.3.2.7. La mise en forme

Les compositions de masse 1,1g sont compactées sous 3000 kg/cm² à l'aide d'une presse manuelle avec un moule qui donne la forme cylindrique aux pastilles (**Figure II.14**).



Figure (II.14) : La presse et le moule utilisée pour la préparation des pastilles.

II.3.2.8. Frittage

Le frittage résulte de la minimisation de l'énergie libre de surface d'un solide et fait intervenir plusieurs mécanismes de transfert de matière.

Dans le frittage, on distingue trois étapes qui se produisent pendant la montée en température et le palier de frittage :

A basse température, dans un premier temps il se produit un réarrangement des particules qui se collent entre elles en développant des zones de raccordement.

Ensuite il y a densification et élimination des porosités intergranulaires.

Enfin les grains grossissent et les porosités fermées sont progressivement éliminées. Dans les deux dernières phases du frittage, on constate une prédominance des phénomènes de diffusion en volume et au joint de grain.

Le frittage des échantillons est une opération délicate. Elle dépend essentiellement du profil de température (cinétique et palier) et de l'atmosphère de frittage.

Ces deux paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau.

Le frittage doit être effectué sous atmosphère relativement riche en PbO pour éviter une fluctuation de la composition entraînant la modification des propriétés piézoélectriques et diélectriques. L'atmosphère de PbO dans l'enceinte de frittage est établie en introduisant une poudre d'oxyde mixte (PbZrO_3 , PbTiO_3 , PbO ou PZT) dont la masse dépend de la taille du brut.

On préfère utiliser une poudre de PbZrO_3 car son activité de PbO est plus grande que celle de PbTiO_3 et du PZT (**Figure II.15**)[12].

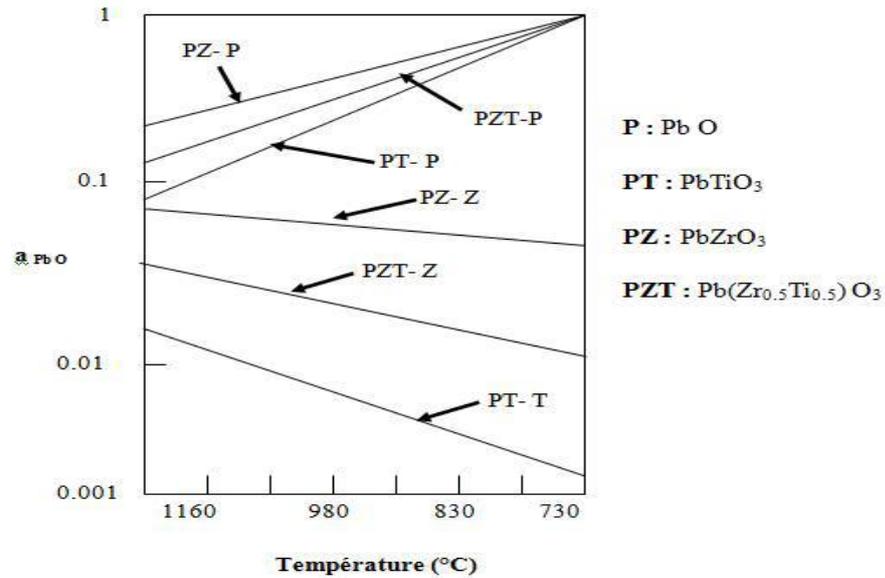


Figure (II.15) : Evolution de l'activité de PbO en fonction de la température pour différents mélanges.

Les échantillons à fritter et la poudre de PbZrO₃ sont placés dans un creuset en alumine fermé (**Figure II.16**).

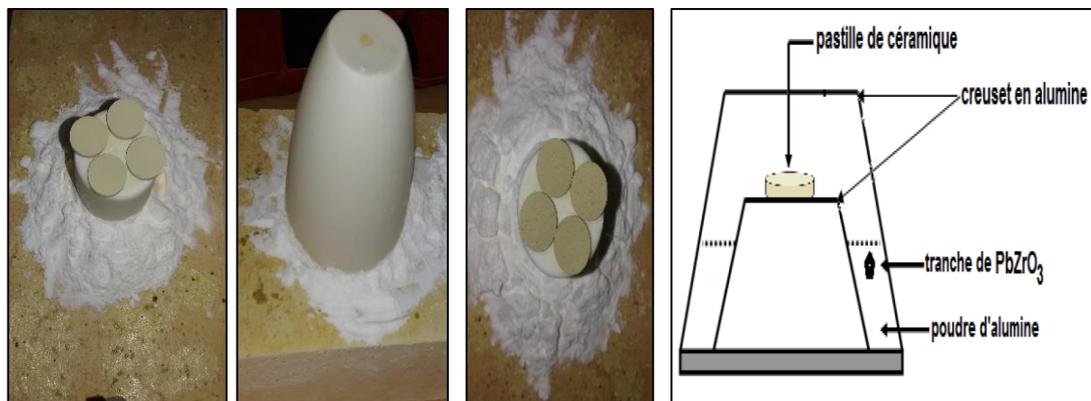


Figure (II.16) : Les étapes et dispositif de Frittage.

La température de frittage choisie est de 1100°C, 1150°C, 1180°C, 1200°C et 1230°C avec un palier de 03 heures qui dépend de la taille du brut à fritter et une vitesse de chauffage de 5°C/min. Les céramiques PZT obtenues à cette température sont denses (**Figure II.17**).

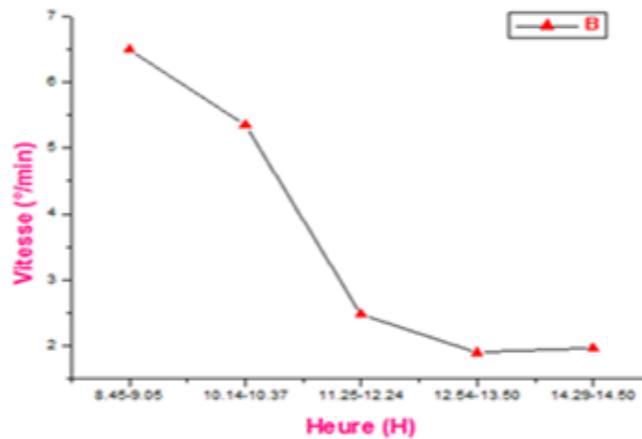
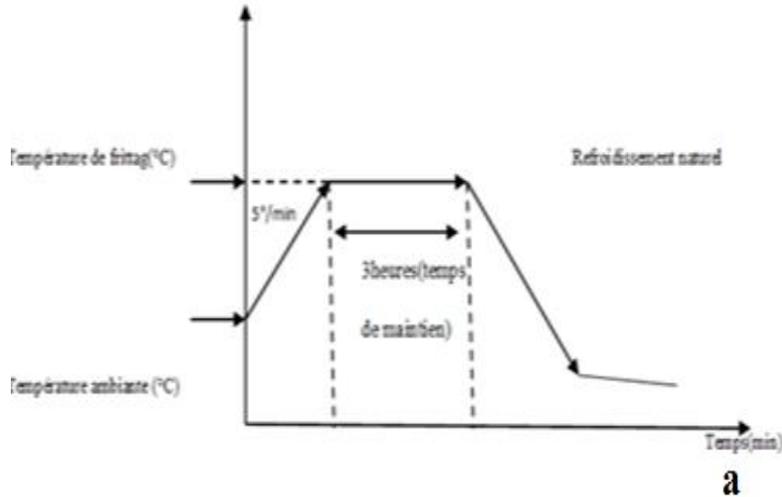


Figure (II.17) : a) courbe du cycle thermique de frittage, b) courbe de la vitesse de four utilisée.

II.4. Techniques expérimentales de caractérisation des céramiques PZT

II.4.1. La densité (d)

Les propriétés physiques d'une céramique sont liées à sa densité. Cette dernière dépend fortement de la température de frittage, plus le matériau est dense plus ces propriétés sont meilleures. La densité des échantillons frités est calculée à l'aide d'un palmer (Figure II.18), sa valeur théorique (PZT pur) est 8g/cm³.

La densité est calculée par la réaction :
$$d = \frac{m}{\pi(\frac{\phi}{2})^2 e} (\text{g/cm}^3) \dots\dots\dots(\text{II.1})$$

Où : **m** : Masse du pastille (g).

ϕ : Diamètre de la pastille (cm).

e : Epaisseur du pastille (cm).



Figure (II.18) : palmer.

II.4.2. La porosité (P)

L'intérêt de l'étude de la porosité en fonction de la température est multiple, le plus important 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 : $P = 1 - \frac{d}{d_{thé}}$ (II.2)

Où : d : densité calculée (g/cm^3).

$d_{thé}$: densité théorique (g/cm^3).

II.4.3. Technique de Diffraction des Rayons X sur Poudres(DRX)

La diffraction des rayons X par les cristaux a été découverte par Friedrich, Knipping et Von Laue en 1912[15] son principe s'articule sur la loi de Bragg. La (Figure II.19) illustre le principe de la loi de Bragg. Le cristal constitué de plans atomiques séparés d'une distance « d » reçoit un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde « λ ». Les mesures de diffraction de rayons X ont été effectuées en positions des plans diffractés sont données par la relation de Bragg comme suit [16] : $2 d \sin \theta = n \lambda$(II.3)

Avec : d : distance inter-réticulaire entre les plans référencés par les indices de Miller (h,k,l).

λ : longueur d'onde des rayons X.

θ : angle de diffraction.

n : ordre de diffraction.

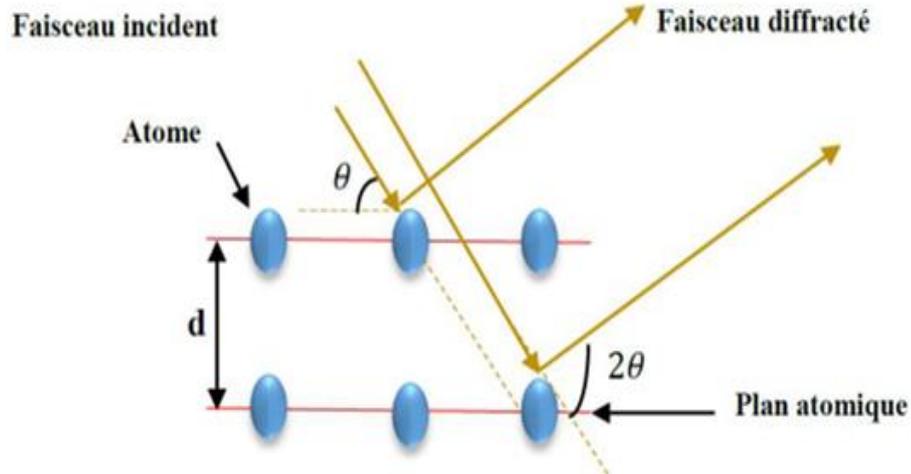


Figure (II.19) : Principe de la loi de Bragg.

Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme $I = f(2\theta)$, La (Figure II.20) [10].

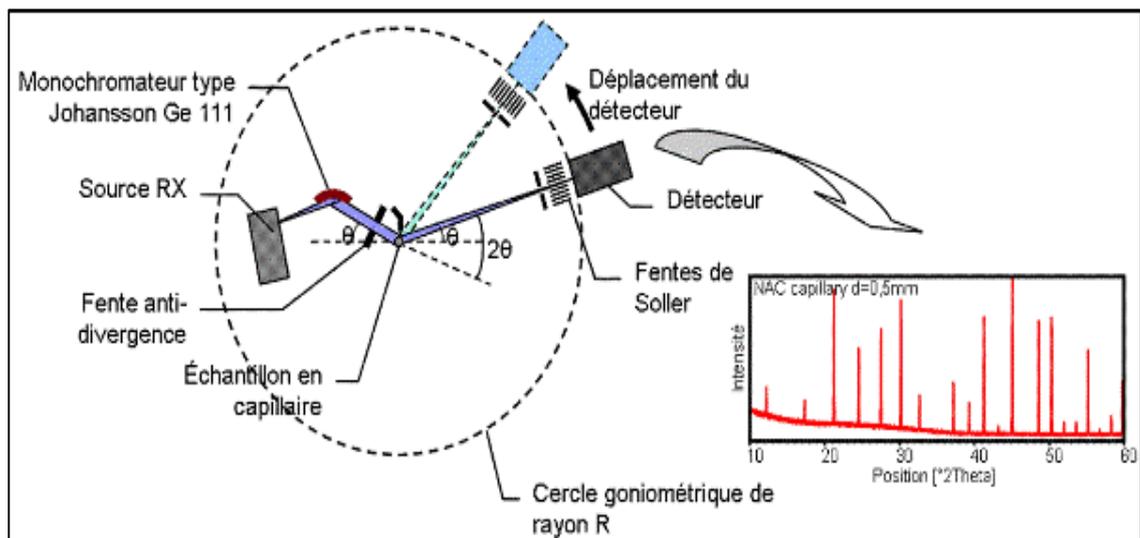


Figure (II.20) : Principe du diffractomètre à poudre et DRX utilisé.

II.4.4. Spectroscopie infrarouge (IR)

L'absorption des infrarouges (IR) (**Figure II.21**) résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire. Elle permet de montrer la présence de groupements atomiques spécifiques dans une phase donnée. Nous avons utilisé la technique d'analyse spectrale infrarouge par transformée de Fourier, désigné dans la suite par FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Les mesures des spectres FTIR ont été effectuées avec l'appareil IR (Shimadzu) opérant dans la gamme $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$, avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} .

Dans les solides inorganiques, l'étude des phénomènes d'absorption en Infra rouge permet d'identifier certains groupements, dans notre cas (oxydes) les bonds B-O et O-B-O de la structure ABO_3 , apporte des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles [17].

Cependant, chaque échantillon a été pastillé dans du bromure de potassium avec une proportion de 1 à 3 unités en masse, les spectres obtenus dans la gamme $4000\text{ à }500\text{cm}^{-1}$.

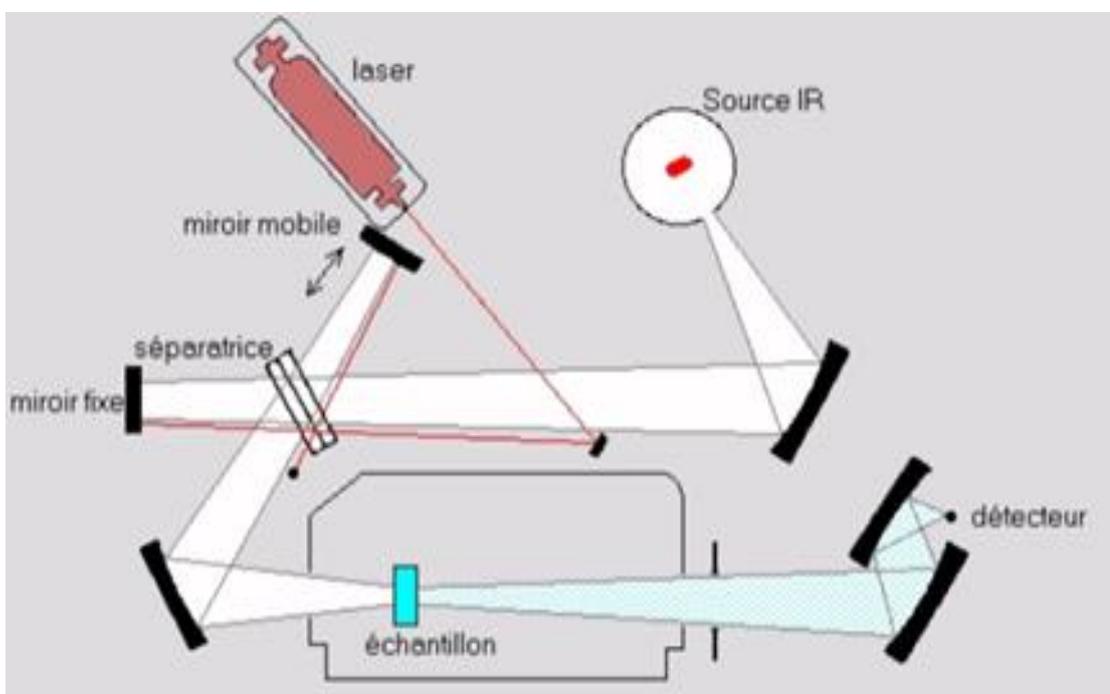




Figure (II.21) : Schéma de principe du spectrophotomètre FTIR et Spectromètre infrarouge FTIR utilisé.

II.4.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique permettant de produire des images en haute résolution de la surface ou de la tranche d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électron-matière.

Le principe de fonctionnement est le suivant : dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons accélérés par un champ électrique et focalisés à l'aide de lentilles magnétiques balaye la surface de l'échantillon qui, en réponse, réémet, des électrons secondaires, rétrodiffusés et des rayons X (**Figure II.22**).

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

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

Ce type d'électrons est généralement sensible au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. En effet, les zones formées d'atomes lourds ont la particularité de réémettre plus d'électrons que celles formées d'atomes légers et apparaissent ainsi plus brillantes. C'est le

contraste de phase. Ainsi, les électrons rétrodiffusés peuvent fournir des images permettant une analyse chimique qualitative d'un échantillon (homogénéité chimique) [18].

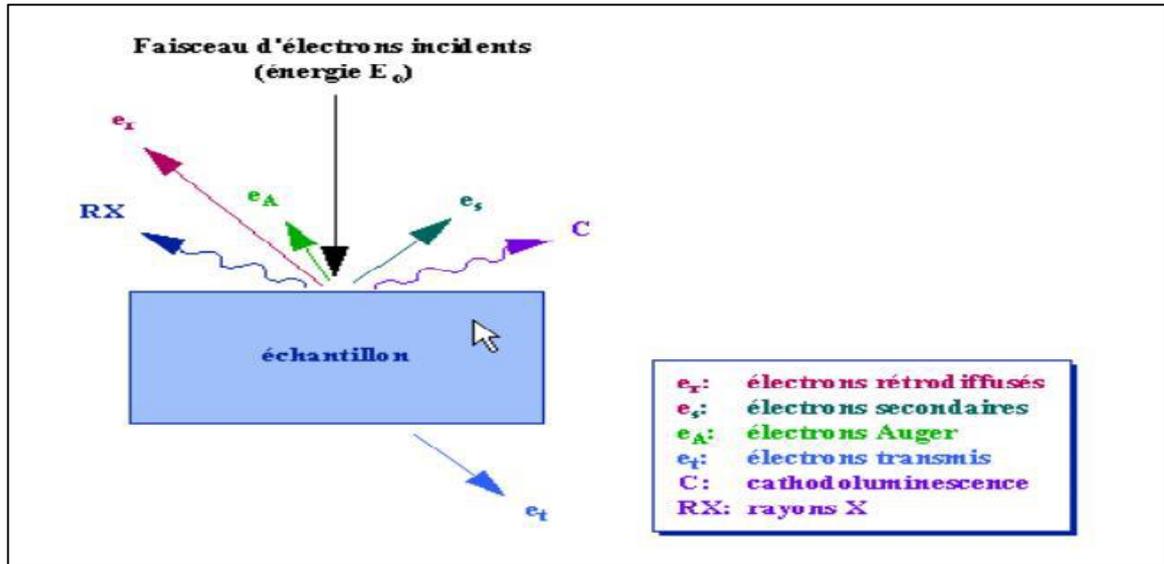


Figure (II.22) : Diverses émissions d'un échantillon en réponse à une excitation par un faisceau d'électrons et MEB utilisé.

II.5- Caractérisations physiques

II.5.1 Argentage

Avant de commencer les mesures, il faut d'abord réaliser une étape importante qui est l'argentage. En effet, afin d'assurer un meilleur contact avec les électrodes (appareil de mesure), les pastilles sont métallisées par une couche mince de pâte d'argent sur les deux faces. Cette pâte est préparée selon la composition des constituants suivants [19] : Ag_2O (96.3%) ; Bi_2O_3 (1.5%) ; Colophane (2.2%). en ajoutant l'eau bidistillée. Après séchage, les pastilles métallisées vont subir une calcination à $750^\circ C$ pendant trente minutes pour la fusion et l'accrochage de la pâte, le

contrôle de vitesse est nécessaire afin d'éviter le bullage, la carbonisation des composants organiques de la pâte et avoir des pastilles non poreuses.

II.5-2 Mesures diélectriques

Les mesures des facteurs diélectriques tels que la constante diélectrique ϵ_r , le facteur de dissipation ($\text{tg}\delta$), et la résistivité ρ , pour une fréquence de 1 KHz, sont basés sur l'étude de la variation de la capacité et de la résistivité du condensateur chargé par le diélectrique à étudier.

II.5-2-1 Mesure de la permittivité diélectrique (ϵ_r)

Cette mesure peut être effectuée par deux méthodes :

- Mesure indirecte (Pont de Schering).
- Mesure directe (LCR mètre).

II.5-2-1-1 Mesure indirecte (Pont de Schering)

L'étude des composés ferroélectriques de forte constante diélectrique nécessite généralement l'utilisation d'un pont de mesure de capacité du diélectrique, pour une fréquence 1KHz nous faisons des mesures sur un échantillon d'épaisseur 1,1 mm et de diamètre 1,2 cm. La figure 4 présente le schéma de ce pont. Nous faisons des mesures sur un même échantillon en balayant la gamme de température 25 - 400°C. Ces mesures sont faites dans un four programmable lié à un thermocouple numérique qui affiche la température pour chaque valeur de capacité [20].

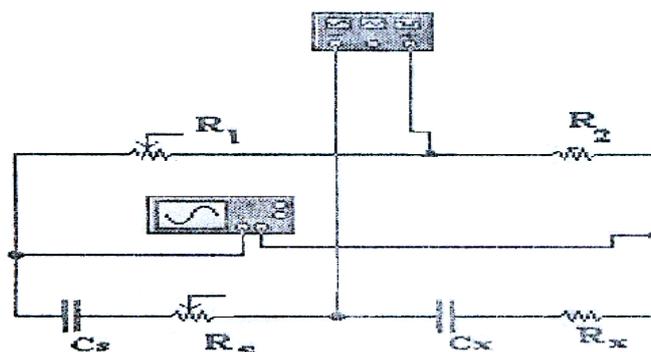


Figure (II.23): montage représentant la méthode de mesure de la constante diélectrique en utilisant le pont Wheatstone

A l'équilibre la capacité C_x est donnée par :

$$C_x \cdot R_2 = C_s \cdot R_1$$

$$C_x = C_s \frac{R_1}{R_2}$$

La valeur du constant diélectrique relatif est donnée par la formule suivante

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

C_x : la capacité de l'échantillon.

C_v : la capacité de vide.

La capacité de vide est donnée par la relation suivante :

$$C_v = \varepsilon_0 \frac{S}{e}$$

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

S : surface de la pastille.

e : épaisseur de la pastille.

Cette dernière relation peut être simplifiée comme suit :

$$C_v = 0,695 \cdot \frac{\phi^2}{e} \text{ pF}$$

ϕ : Diamètre de l'échantillon en cm.

e : épaisseur de l'échantillon en mm.

II.5-2-1-2 Mesure directe : LCR mètre

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

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

Le schéma synoptique du montage expérimental est illustré sur la figure II.24.

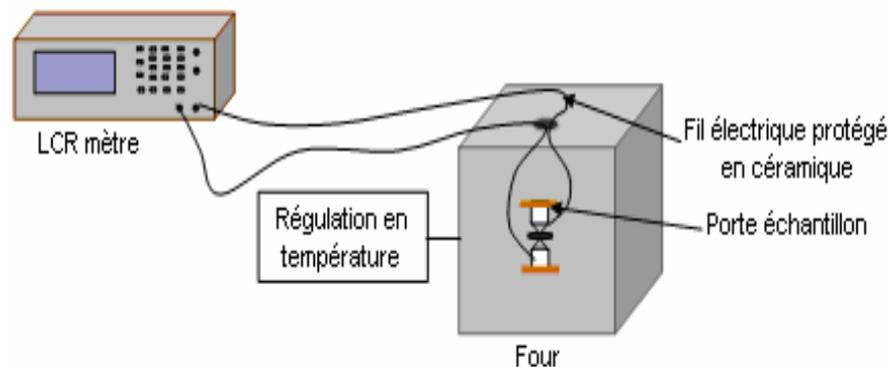


Figure (II.24) : Schéma du dispositif de mesure de la permittivité Diélectrique en fonction de la température

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

Le principe de mesure est de suivre l'évolution des caractéristiques diélectrique de pastilles frittées à différentes températures de frittage en fonction de la température, en balayant la gamme de celle-ci de 25 à 450°C avec une vitesse de chauffage 2°C/min

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

La valeur du constant diélectrique relatif est donnée par la formule suivante :

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

Où :

C : Capacité de l'échantillon (F).

C_0 : Capacité de vide (F).

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

ϵ_r : 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).

II.5-2-1-3 Mesure de l'angle de perte $\text{tg}\delta$ (facteur de dissipation)

Les pertes diélectriques sont caractérisées par l'angle de déphasage (δ) entre la tension sinusoïdale appliquée au borne de diélectrique et l'intensité du courant qui traverse ce dernier. Elles sont dépendantes de la température ainsi que de la fréquence d'utilisation.

L'angle de perte définit l'écart du déphasage courant – tension par rapport à l'idéal (Figure II.8). Donc cet angle de perte $\text{tg}\delta$ correspond à un retard de l'induction électrique D sur le champ électrique E [21, 22,23].

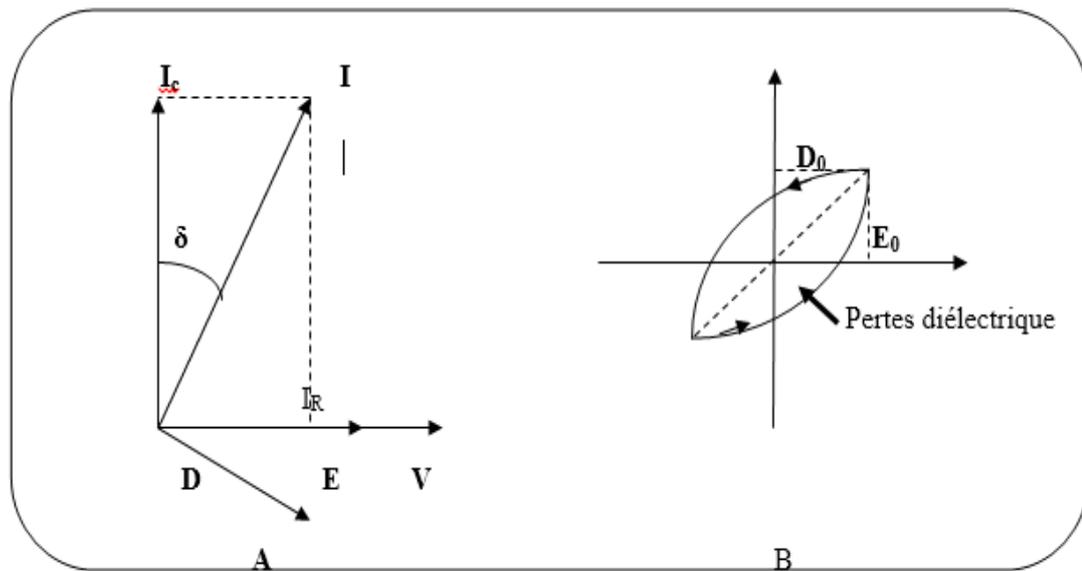


Figure (II.25) : angle de perte diélectrique.

Un condensateur réel comporte par construction une résistance série R_s (électrodes et fils de connexion) et une résistance parallèle R_p (isolement du diélectrique et résistivité du matériau) [24]. Le courant qui traverse le condensateur est la résultante d'un courant en phase (pertes diélectriques) et d'un courant dû à la capacité (C_p) pure (figure II.26).

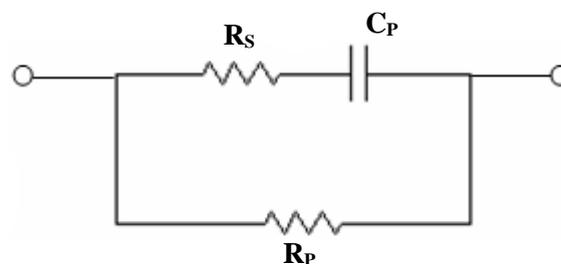


Figure (II.26) : Schéma équivalent d'un condensateur

L'angle de perte est calculé par la relation suivante [25] :

$$\text{tg}\delta = R_s \cdot C_p \cdot \omega \quad \text{II.7}$$

C_p : capacité du matériau (F).

R_s : résistance du matériau (Ohm).

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

Les pertes diélectriques des différents échantillons choisis pour cette étude sont mesurées en utilisant le montage représenté dans la figure II.7. En fait, en mesurant la résistance R_s et la capacité (C_p) de l'échantillon à l'aide d'un RLC mètre digital à 1,20, 28. 572, 40, 50, 66. 667,100 KHz.

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

II.5-2-1-4 Mesure de la résistivité (ρ) et la conductibilité électrique

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

La résistivité ρ , intrinsèque au matériau, est liée à la résistance R_x du matériau par la relation suivante [25] :

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

R : Résistance du matériau (Ohm).

ρ : Résistivité du matériau (Ohm. cm).

Φ : Diamètre de l'échantillon (cm).

S : Surface de l'échantillon (cm^2).

II.5-3 Mesure des propriétés piézoélectriques

Après avoir donné les caractéristiques diélectriques des céramiques PZT nous allons étudier l'influence des dopants sur les propriétés piézoélectriques et mécaniques, qui englobe le facteur de couplage planaire k_p , la constante de charge piézoélectrique transversale d_{31} , le module de Young E et la constante de tension piézoélectrique g_{31}

II.6. Conclusion

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

Références bibliographiques

- [1] **Benoit, Levasseur.** *Effet des cations A et B dans la structure pérovskite. (Thèse de doctorat). Département De Génie Chimique Université Laval Québec, 2009.*
- [2] **Niepce, Philippe Boch Jean-Claude.** “*Matériaux et processus céramiques*” and “*Propriétés et applications des céramiques*”. France: HERMES Science Europe Ltd, 2001.
- [3] **Rigoberto López-Juárez, Federico González and María-Elena, Villafuerte-Castrejón.** *Lead-Free Ferroelectric Ceramics with Perovskite Structure, Chapter 15 from the book Ferroelectrics - Material Aspects, pp. 305-330, 2016.*
- [4] **J. M. HAUSSOUNNE,** *Technique de l'ingénieur, E1820-2, 1996.*
- [5] **Malika, Abba.** *Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT : $Pb_{1-y}La_y [Zr_x Ti_z (Mo_{1/3} In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4} O_3$. (Thèse de Doctorat). Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.*
- [6] **A. P. SINGH, S. K. MISHRA, D. PANDEY, CH. D. PRASAD and R.LAL,** *Low – temperature synthesis of chemically homogeneous Lead ZirconateTitanate (PZT) powders by a semi-wet method, J. Mater. Science, Vol 28, No 18, p5050 -5055, (1993).*
- [7] **Lide, David R.** *CRC Handbook of Chemistry and Physics. American Chemical Society, Vol. 1, 2008,*
- [9] **Kalpakjian, S., and S. R. Schmid.** "Manufacturing Processes for Engineering Materials–5th Edition." agenda 12, 2014.
- [10] **Fraes, Kahoul.** *Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP). (Thèse Doctorat). Université Mohamed Khider – Biskra, 2013.*
- [11] **Angenault, Jacques.** *Symétrie [et] structure : cristalochimie du solide. vuibert, 2001.*
- [12] **M. Doreir Benzebeiri.** *Synthèse, étude structural et caractérisations des céramiques PZT de type pérovskite « $Pb_{1-x}Ca_x [(Zr_{0.53}Ti_{0.47})_{0.75}Sb_{0.25}] O_3$ ». (Thèse De Magistère). Université Mentouri de Constantine. 2012.*
- [13] **Aouragh Abdellatif.** *Effet du rapport Zr/Ti sur les propriétés piézoélectriques dans le système ternaire $Pb_{0.98}Sr_{0.02}[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Zr_xTi_{1-x})_{0.88}]O_3$ avec Zr/Ti varie entre 0.53 et 0.48. (Mémoire de Magister). Université de Kasdi Merbah – Ouargla. 2012.*

- [14] **Loubna Ben Amor.** Détermination des propriétés diélectriques et piézo-électriques des céramiques : $\text{XPbZrO}_3\text{-YPbTiO}_3\text{-ZPb (Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Nb}_{3/5}) \text{O}_3$. (Mémoire de Magister). Université Mohamed Khider – Biskra. 2005.
- [15] **BONOD, Nicolas.** Physicien célèbre: Max von Laue. Photoniques, no 98, p. 18-19, 2019.
- [16] **Abdelli Romissa Kaouther.** Synthèse et caractérisation d'un matériau de la structure pérovskites à base plomb. (Mémoire De Master). Université Mohamed Khider – Biskra. 2018.
- [17] **Kribaa Oum keltoum.** *Etude des caractéristiques microstructurales et électriques de la solution solide $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sm}_x\text{Ndy [(Zr}_{0.55}, \text{Ti}_{0.45})_{1-z}$ Dans le système quaternaire. (Thèse De Doctorat). Université Mohamed Khider Biskra, 2015.*
- [18] **Abdelhek Meklid.** *Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate-Titanate de plomb (PZT). Université Mohamed Khider Biskra. 2018.*
- [19] **Lam Kwok Ho .** Study of Piezoelectric Transducer in Smart Structure Application .thesis Doct. August 2005
- [20] **L.B. Kong a, J. Maa, H.T. Huang a, W. Zhu b, O.K. Tan b** Lead zirconat titanate ceramics derived from oxide mixture treated by a high-energy ball milling process Materials Letters 50, 129–133, 2005.
- [21] **C.H. Wang.** The piezoelectric and dielectric properties of PZT–PMN–PZN. Ceramic International 30, 605–611, 2004.
- [22] **Ajai Garg , D.C. Agrawal.** Effect of net PbO content on mechanical and electromechanical properties of lead zirconate titanate ceramics. Materials Science and Engineering B56, 46–50, 1999.
- [23] **L. B. Kong a, J. Maa, W. Zhub and O. K. Tanb.** Reaction Sintering Of Partially Reacted System For PZT Ceramic Via a High-Energie Ball Milling .Scripta mater. 44, 345–350, 2001.
- [24] **Kazuyuki Kakegawa, Tamami Kato, Yoshinori Sasaki.** Homogenization of Pb(Zr,Ti)O_3 by use of molten phase. Journal of the European Ceramic Society 20, 1599-1602, 2000.
- [25] **L.B. Kong a, J. Maa, W. Zhu b, O.K. Tan b.** Highly enhanced sinterability of commercial PZT powders by high-energy ball milling. Materials Letters 46, 274–28, 2000

Chapitre III

Etude structurale et morphologique de la solution solide PZT-CMMN

III.1. Introduction

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

Les céramiques à base de Pb (Zr, Ti) O₃ attestent de l'importance de ces matériaux au voisinage de la frontière morphotrope de phase où coexistent les deux phases et exhibent les valeurs les plus élevées de la constante diélectrique et du facteur de couplage. Cette frontière sépare les deux phases ferroélectriques, l'une tétragonale et l'autre rhomboédrique. Les céramiques PZT ont été étudiées plus que tout autre ferroélectrique en raison de leurs excellentes propriétés diélectriques [3, 4].

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 Pb²⁺ en site A et/ou couple (Zr⁴⁺/Ti⁴⁺) en site B de la structure pérovskite [2].

III.2. Synthèse

La synthèse de nos échantillons en céramique a été faite par la méthode céramique (la voie solide), définie de façon détaillée dans le chapitre II. La formule chimique de nos échantillons que nous avons choisie pour cette étude est :

$Pb_xCa_{1-x}[(Mn_{1/3}, Nb_{2/3})_{0.06}(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{0.06}(Zr_{0.50}, Ti_{0.50})_{0.88}]O_3$ avec $0.95 \leq x \leq 0.98$.

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

Tableau (III.1) : Différentes compositions préparées pour notre étude.

N° d'échantillon	Matrice
1	$Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Mn_{1/3}, Nb_{2/3})_{0.06}(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{0.06}(Zr_{0.50}, Ti_{0.50})_{0.88}]O_3$
2	$Pb_{0.97}Ca_{0.03}[(Mn_{1/3}, Nb_{2/3})_{0.06}(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{0.06}(Zr_{0.50}, Ti_{0.50})_{0.88}]O_3$
3	$Pb_{0.96}Ca_{0.04}[(Mn_{1/3}, Nb_{2/3})_{0.06}(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{0.06}(Zr_{0.50}, Ti_{0.50})_{0.88}]O_3$
4	$Pb_{0.95}Ca_{0.05}[(Mn_{1/3}, Nb_{2/3})_{0.06}(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})_{0.06}(Zr_{0.50}, Ti_{0.50})_{0.88}]O_3$

III.3. Etude des critères de stabilité de la structure pérovskite

Le (Tableau III.2) représente les propriétés de chaque constituant de PZT-CMMN qu'on va utiliser pour vérifier les conditions de la stabilité de la structure pérovskite.

Tableau (III.2) : Rayons ioniques et pourcentage des éléments composant les Matrices préparé.

		Rayon ionique (Å°)	N° de valence	Composition			
				N°1	N°2	N°3	N°4
Les produits de base	Pb⁺²	1.2	2	0.98	0.97	0.96	0.95
	Zr⁺⁴	0.72	4	0.44	0.44	0.44	0.44
	Ti⁺⁴	0.60	4	0.44	0.44	0.44	0.44
Les dopants	Ca⁺²	0.99	2	0.02	0.03	0.04	0.05
	Mn⁺⁴	0.60	4	0.02	0.02	0.02	0.02
	Mg⁺²	0.66	2	0.02	0.02	0.02	0.02
	Nb⁺⁵	0.65	5	0.08	0.08	0.08	0.08
	O⁻²	1.40	2	100	100	100	100

III.3.1. Condition d'électroneutralité

Le (Tableau III.3) représente les résultats de la condition d'électroneutralité de chaque échantillon de PZT-CMMN étudié.

Tableau (III.3) : Les conditions d'électroneutralité.

Composition	X	$\sum_{i=1}^k X_{Ai} n_{Ai}$	$\sum_{i=1}^k X_{Bi} n_{Bi}$	$\sum_{i=1}^k X_{Ai} n_{Ai} + \sum_{j=1}^l X_{Bj} n_{Bj}$
1	0.98	2	4.0398	6.0398
2	0.97	2	4.0398	6.0398
3	0.96	2	4.0398	6.0398
4	0.95	2	4.0398	6.0398

On observe que la somme des nombres de valence pour la partie AB de la structure pérovskite est d'environ six pour toutes les structures.

Les valeurs de ce tableau confirment bien la stabilité de critère de la condition d'électroneutralité de la structure pérovskite de compositions étudiées.

III.3.2. Condition Stœchiométrique

Le (Tableau III.4) représente les résultats de la condition stœchiométrique de chaque composition de PZT-CMMN étudié.

Tableau (III.4) : La condition stœchiométrique.

Composition	X	$\sum_{i=1}^K X_{Ai}$	$\sum_{j=1}^K X_{Bj}$
1	0.98	1	1
2	0.97	1	1
3	0.96	1	1
4	0.95	1	1

La somme des fractions $\sum_{i=1}^K X_{Ai} = 1$ et $\sum_{j=1}^K X_{Bj} = 1$ est égale à 1 pour l'ensemble des compositions, alors on dit que la condition stœchiométrique est vérifiée.

III.3.3. Condition géométrique

Le (Tableau III.5) représente les résultats de la condition géométrique de chaque composition de PZT-CMMN étudié.

Tableau (III.5) : La condition géométrique.

Composition	X	T
1	0.98	0.7702
2	0.97	0.7708
3	0.96	0.7713
4	0.95	0.7716

D'après les valeurs de facteur de tolérance, on observe clairement que les valeurs de ce facteur sont inférieures à 1 pour l'ensemble des échantillons de PZT-CMMN étudié, ce qui confirme que les compositions céramiques qu'on a sélectionnés pour cette étude sont stables en terme géométrique, car la structure pérovskite sera plus stable que t est proche de 1.

Les échantillons de 15g sont préparés à partir du mélange des oxydes de départ selon la stœchiométrie des compositions :

Tableau (III.6) : Les masses nécessaires des oxydes pour les différentes compositions.

Les oxydes	Composition			
	1 (X=0.98)	2 (X=0.97)	3 (X=0.96)	4 (X=0.95)
PbO	9.8270	9.7629	9.6983	9.6332
ZrO ₂	2.4358	2.4448	2.4539	2.4631
TiO ₂	1.5788	1.5846	1.5906	1.5965
CaCO ₃	0.0893	0.1345	0.1801	0.2259
MnO ₂	0.0776	0.0779	0.0782	0.0785
MgO	0.0359	0.0361	0.0362	0.0364
Nb ₂ O ₅	0.9553	0.9589	0.9624	0.9660

III.4. Résultats et discussions

III.4.1. Etude morphologique des céramiques PZT-CMMN

III.4.1.1. La densité

✓ **Evolution de la densité en fonction de la température de frittage** : L'étude de la densité est indispensable a fin d'optimiser la température de frittage. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [5]. La température optimale de frittage est déterminée à partir du diagramme de la densité en fonction de la température $d = f(T)$. La densité maximale correspond au produit de meilleure qualité électrique (faible perte diélectrique).

La Figure III.1 représente les courbes de la densité de tous les échantillons en fonction de la température de frittage.

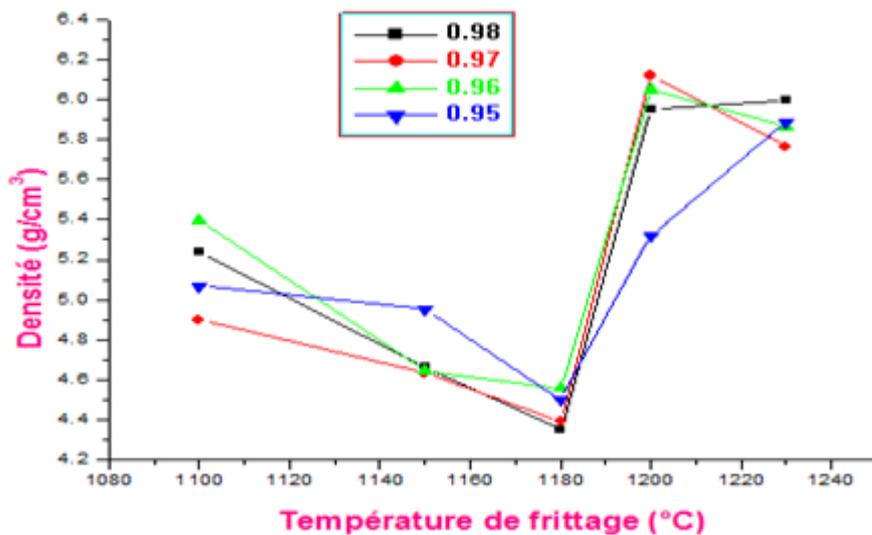


Figure (III.1) : Evolution de la densité en fonction de la température de frittage.

On observe la même allure pour l'ensemble des courbes : la densité est minimale pour une température de frittage 1180°C, elle commence à croître jusqu'à atteindre une valeur maximale à une température de frittage $T = 1200^\circ\text{C}$ puis elle diminue à 1230°C ce qui signifie que la température optimale de frittage est 1200°C. L'augmentation de la densité implique une diminution du nombre et de dimension des pores, donc le volume de la maille diminue et par conséquent la structure devient plus compacte.

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

La température optimale de frittage correspond à l'équilibre évaporation- recondensation de la réaction suivante est établie :



La température de frittage optimale dépend de plusieurs facteurs tels que : l'addition des impuretés, la vitesse de frittage, le temps de maintien ainsi que la quantité de PbZrO_3 ajoutée pour minimiser la volatilisation de PbO [6].

✓ **Evolution de la densité en fonction de la composition :** L'évolution de la densité, des différents échantillons de PZT-CMMN frittée à 1100, 1150, 1180, 1200 et 1230°C en fonction du taux de Plomb (Pb) est illustrée dans la (Figure III.2).

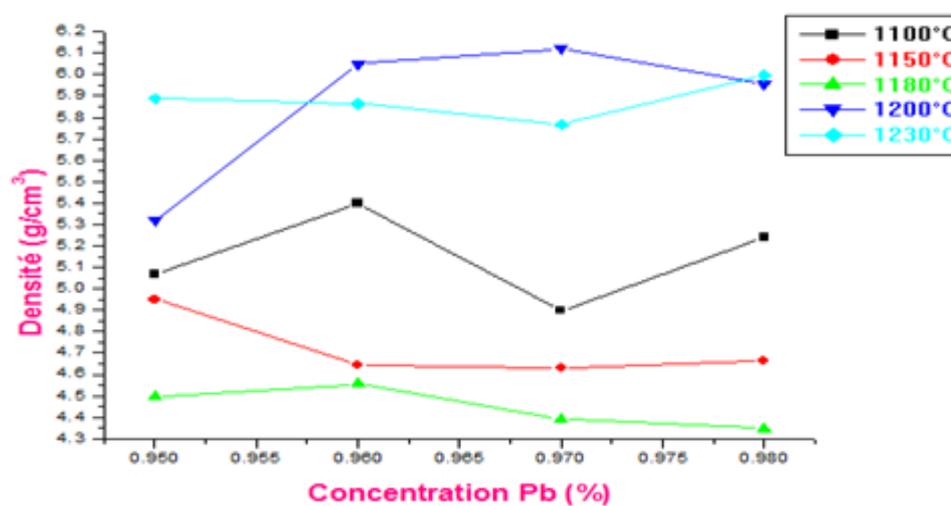


Figure (III.2) : Evolution de la densité en fonction de la concentration de Plomb.

La figure III.4 représente l'évolution de la densité en fonction de la concentration de Plomb frittés à 1100, 1150, 1180, 1200, et 1230°C, il est clair d'après cette figure que la densité des échantillons est maximale à une température de frittage égale à 1200 °C.

Cette température la densité atteint une valeur maximale de 6.1211 g/cm^3 (76.36 % de la densité théorique) à $\text{Pb} = 97\%$.

III.4.1.2. La porosité

✓ **Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage :** Le suivi de la variation de la porosité en fonction de la température de frittage pour l'échantillon 97% est rapporté sur le courbe de la (Figure III.3).

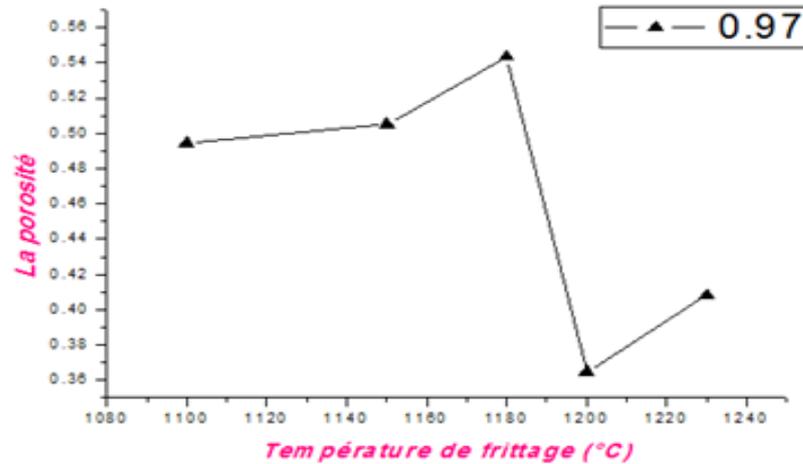


Figure (III.3): Evolution de la porosité en fonction de la température de frittage.

Nous constatons que l'allure de la courbe de la porosité est l'inverse de celle de la densité. Le même comportement observé pour l'ensemble de échantillon frittés à différentes températures de frittage, La porosité diminue, lorsque la température de frittage augmente jusqu'à atteindre un minimum qui correspond à la densité maximale à 1200°C, ce qui confirme que la température optimale de frittage est 1200°C.

✓ **Evolution de la porosité en fonction de la composition :** La (Figure III.4) présente la variation de la porosité en fonction de la concentration de Pb des dopants pour les échantillons en céramiques frittés à 1200 °C.

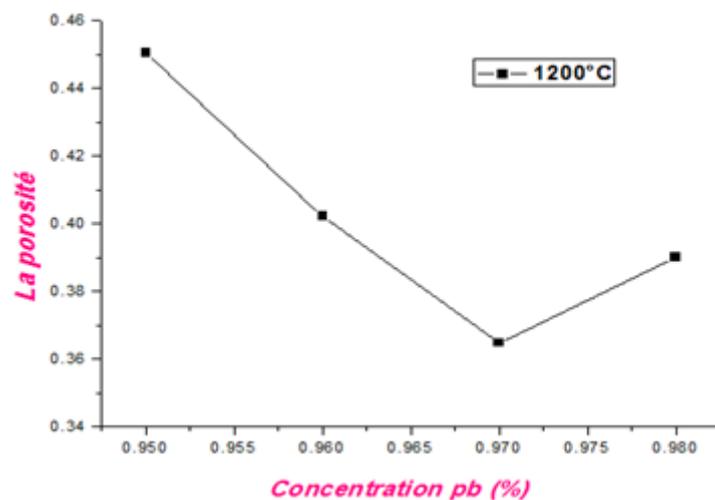


Figure (III.4) : Evolution de la porosité en fonction de la concentration de Plomb.

Nous constatons que l'allure de la courbe de la porosité est l'inverse de celle de la densité, elle diminue jusqu'à un minimum pour l'échantillon où le taux de dopage égal à 97 %, qui correspond à la densité maximale puis elle augmente.

III.4.2. Techniques de caractérisation

III.4.2.1. Caractérisation structurale par DRX

Au-dessous de la température de curie, la structure de la céramique PZT présente sous forme de deux phases (**Figure III.5**), l'une tétragonale (T) correspondant à la composition riche en titane et l'autre rhomboédrique (R) correspondant à la composition riche en zirconium. Dans la structure tétragonale, l'addition géométrique de la raie $(200)_R$ et $(200)_T$ et $(002)_T$ et l'autre structure rhomboédrique (R), la raie (200) reste inchangée [7].

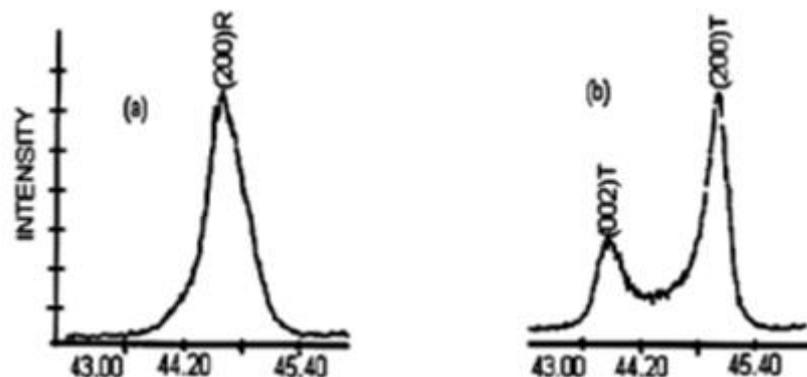


Figure (III.5) : Courbe de diffraction typique des phases : tétragonale (T) et rhomboédrique (R).

La frontière morpho-tropique de phase (T+R) est déterminée par l'observation des allures des raies diffractées. L'allure des raies diffractées par les échantillons où coexistent les deux phases tétragonale et rhomboédrique (T+R) représentée par trois types [8] :

- ✓ Allure qui présente triplet (**Figure III.6.a**).
- ✓ Allure qui présente doublet (**Figure III.6.b**).
- ✓ Allure présentant un maximum accompagné d'un point d'inflexion (**Figure III.6.c**).

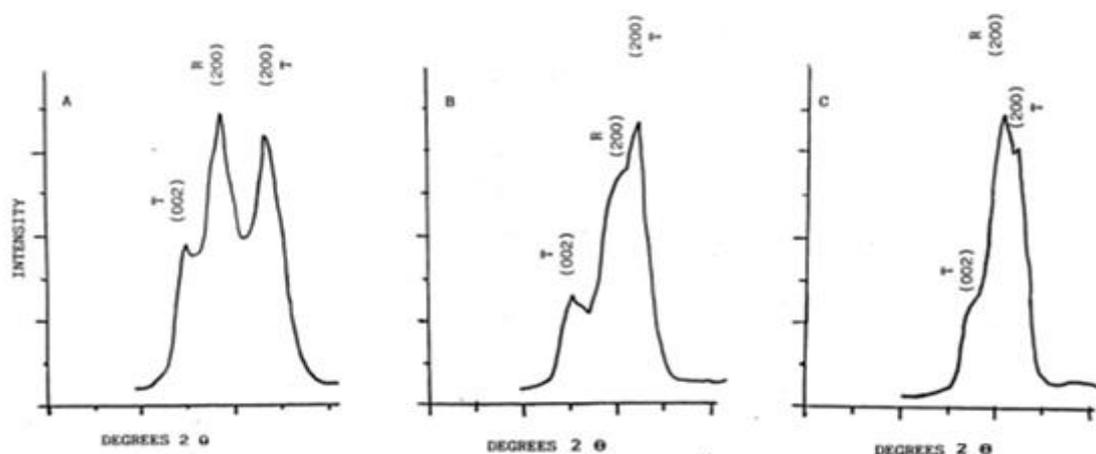


Figure (III.6) : Les différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R).

Il est à noter que de nombreux chercheurs ont rapporté que la coexistence des phases tétragonale (T) et rhomboédrique (R) peut être détectée dans plusieurs régions du spectre de diffractogramme, elle n'est pas comprise dans telle ou telle région du spectre. Le (Tableau III.7) ci-dessous résume les régions en 2θ les plus importantes de coexistence des phases R et T [7].

Tableau (III.7) : Région de coexistence des phases Tétragonale–rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant.

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

Les composés frittés PZT-CMMN sont soigneusement broyés, puis analysés par diffraction des rayons X pour établir les phases cristallographiques : Tétragonale, Rhomboédrique et Tétragonale-Rhomboédrique.

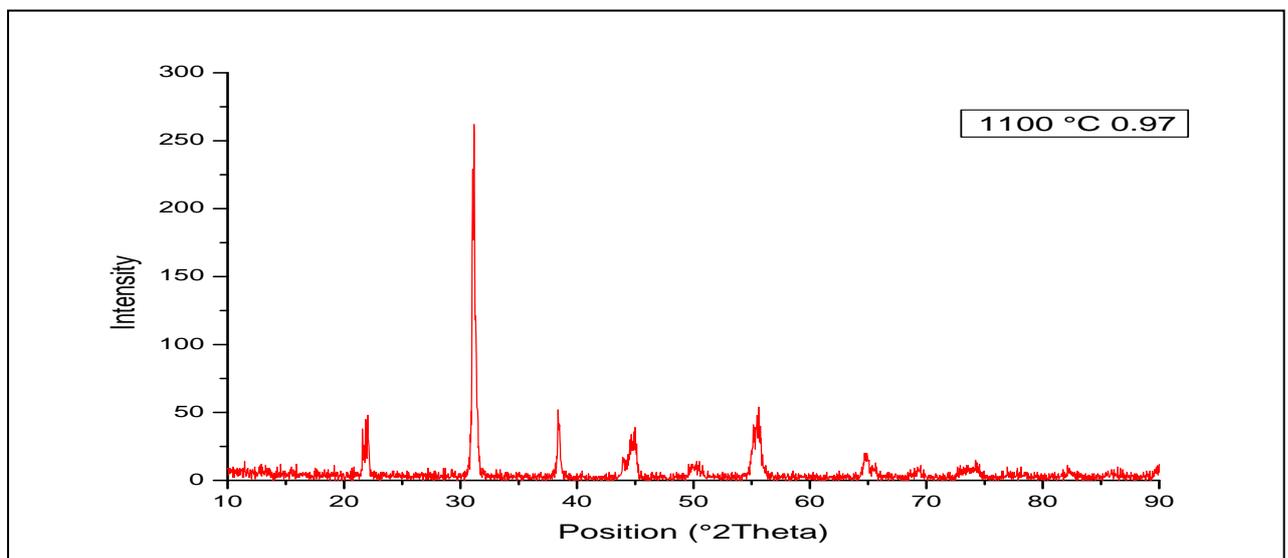
Les échantillons frittés ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre RIGAKU MiniFlex 600 utilisant le rayonnement K_{α} du cuivre ($\lambda_{Cu} K_{\alpha}$: 1.540600 Å°).

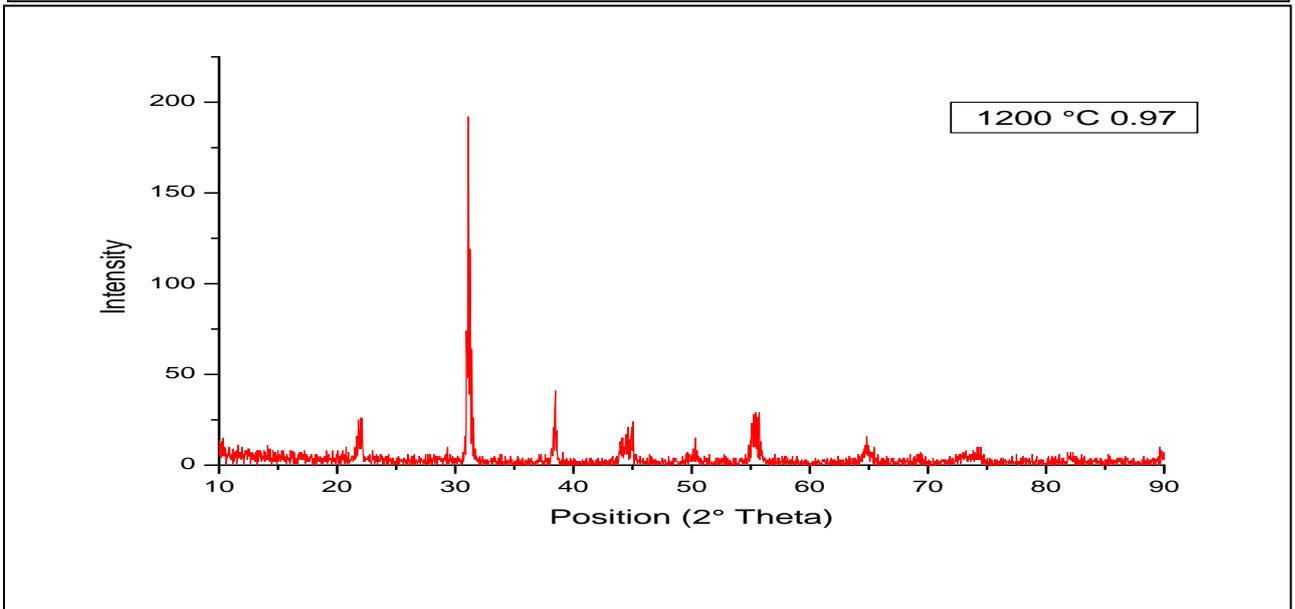
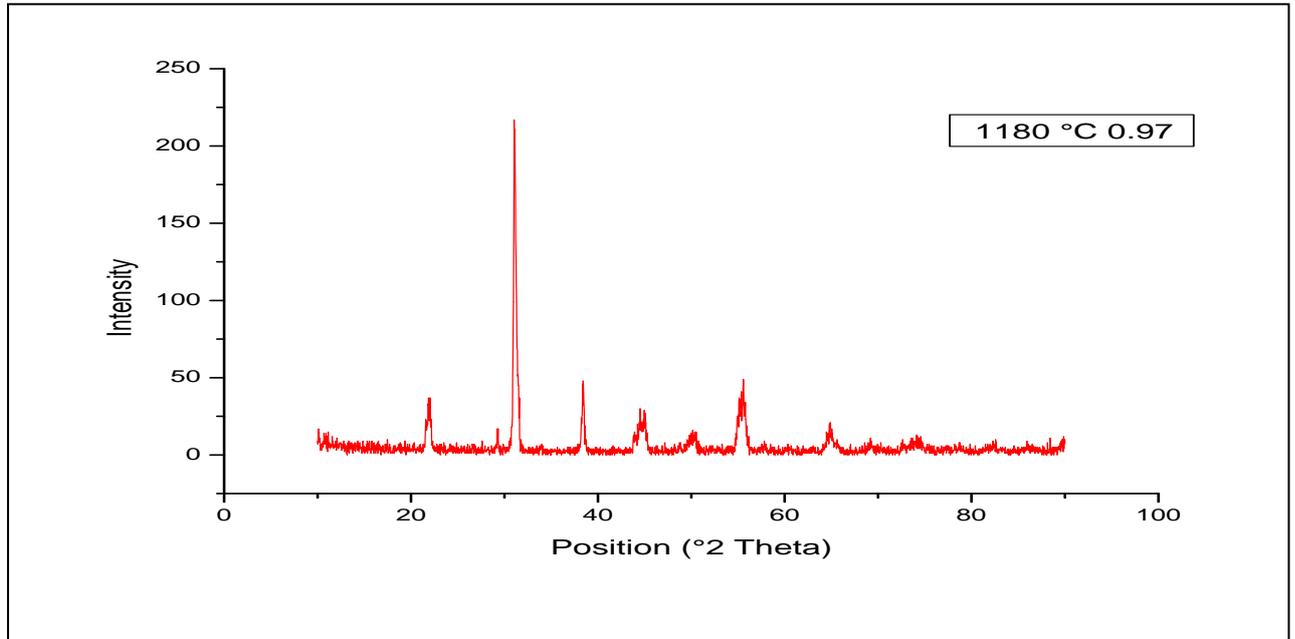
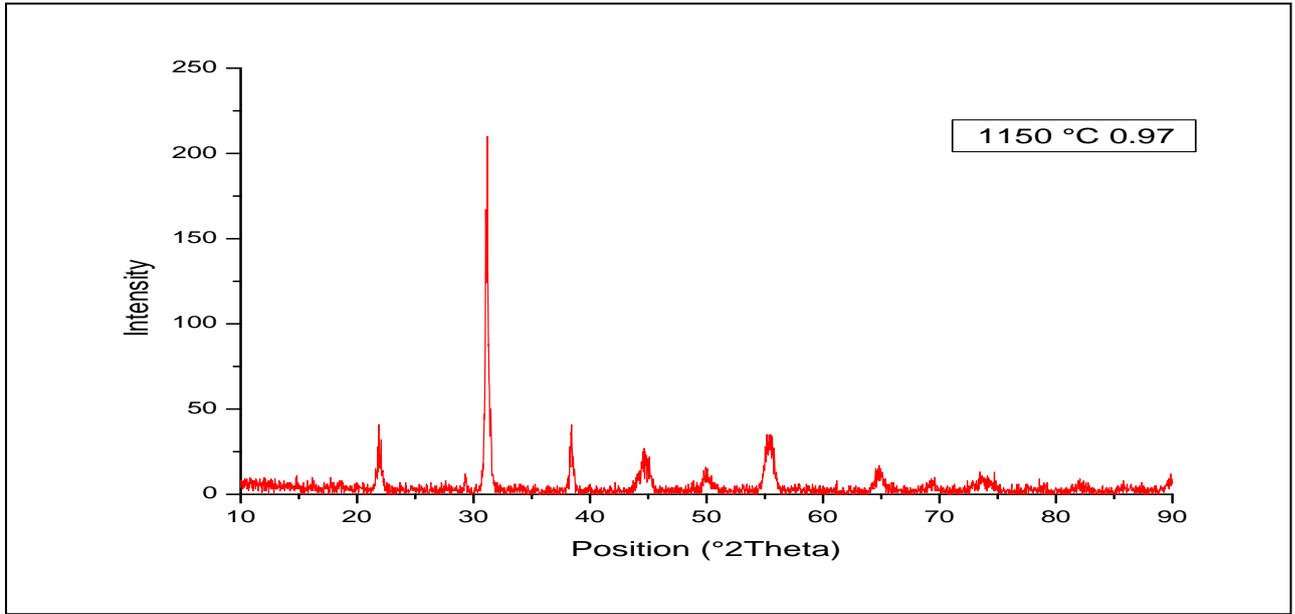
Les diagrammes de diffraction sont enregistrés dans le domaine angulaire $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$.

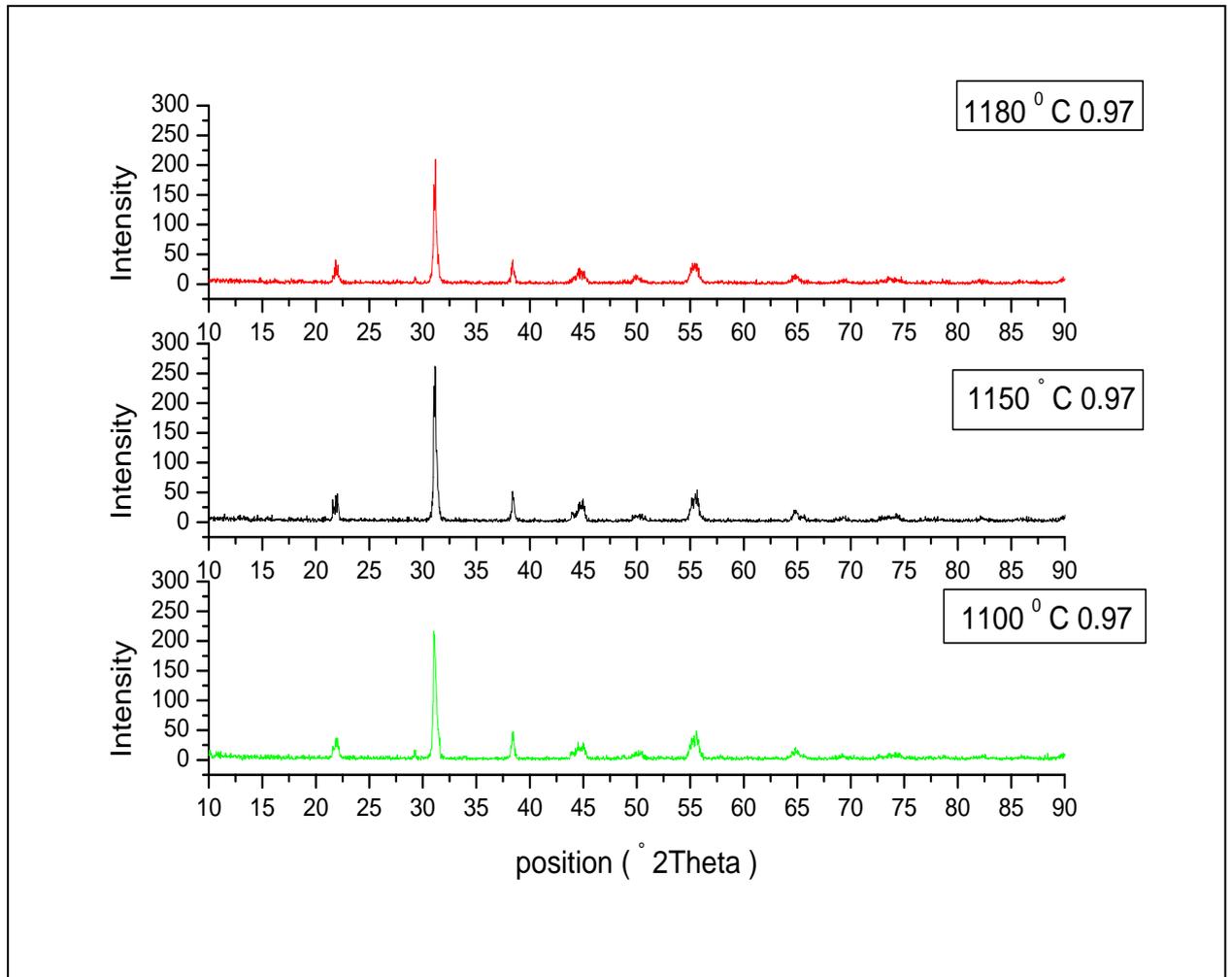
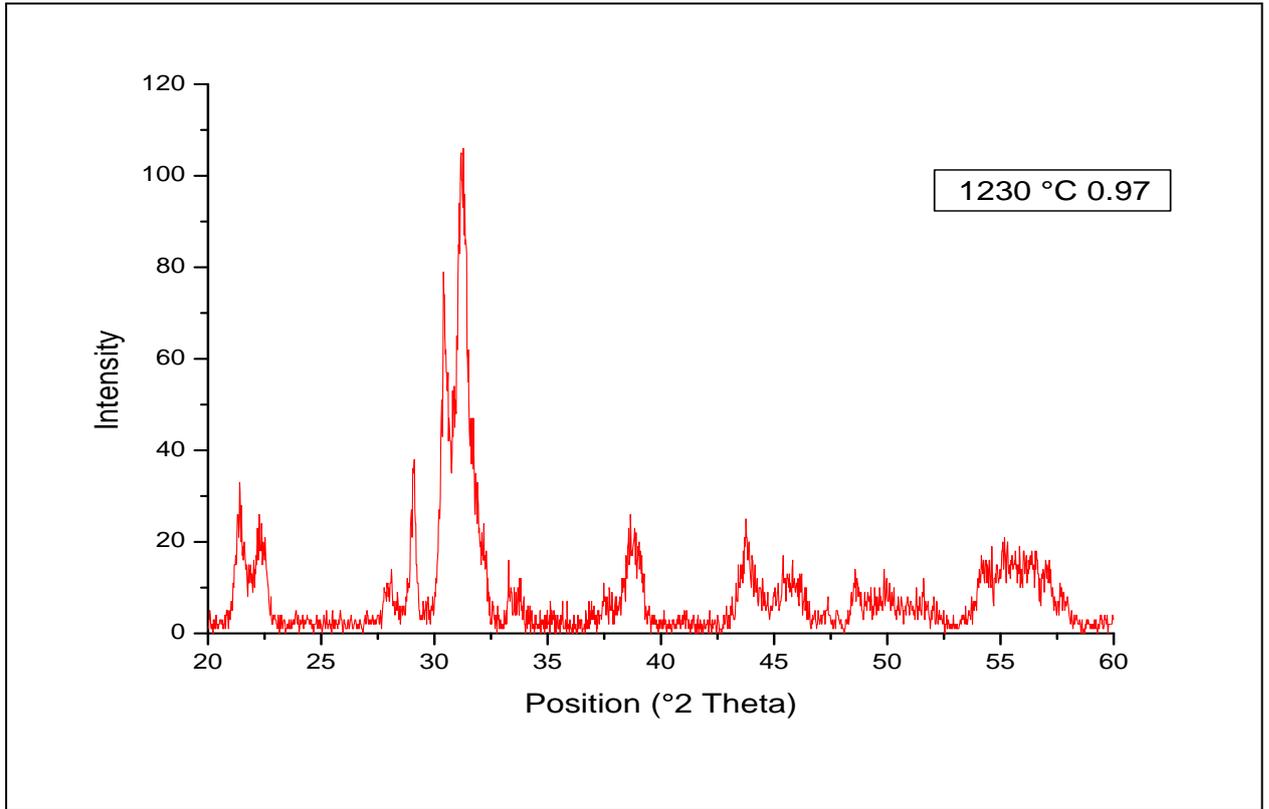
Qui est suffisant pour l'identification des différentes phases.

La diffraction des rayons X sur tous les échantillons de PZT-CMMN est effectuée à l'ambiante.

Les spectres des rayons X concernant notre série de compositions frittées à 1100,1150, 1180, 1200 et 1230°C dopés à 97% sont illustrés sur la (Figure III.7) et par le (Tableau III.8).







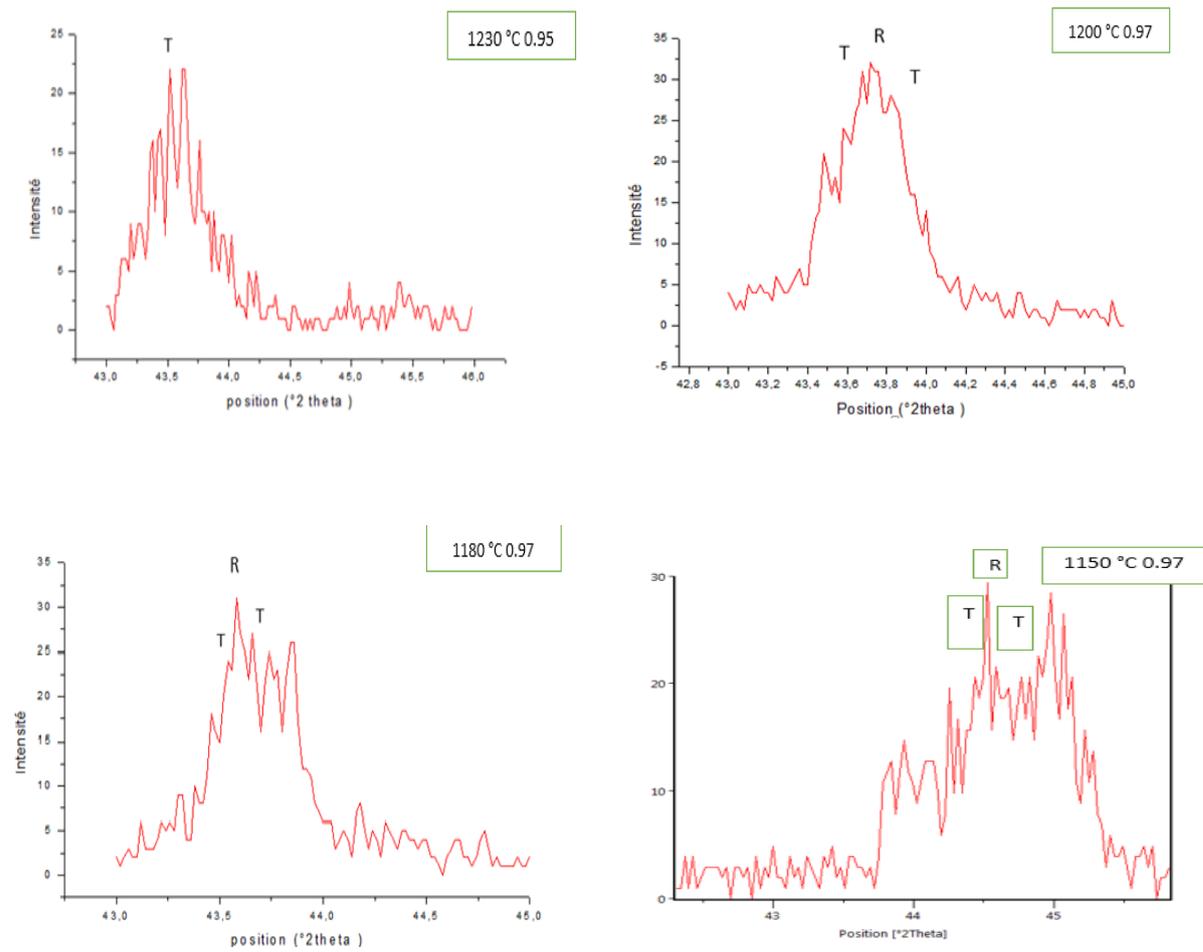
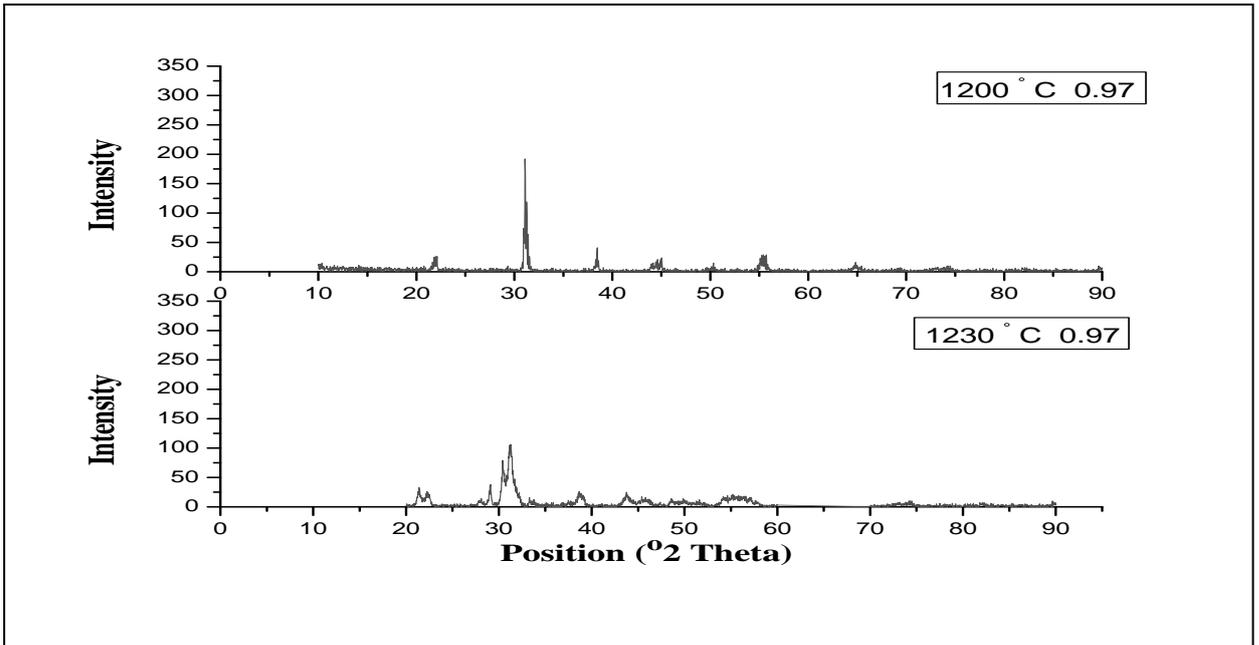
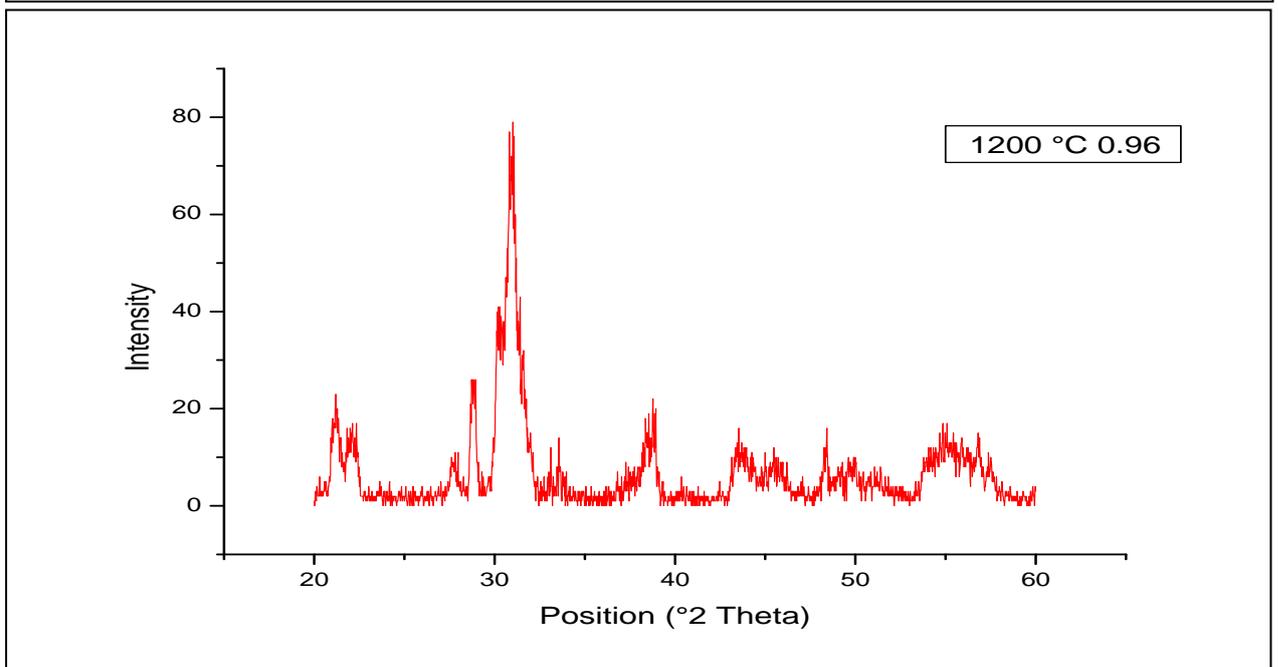
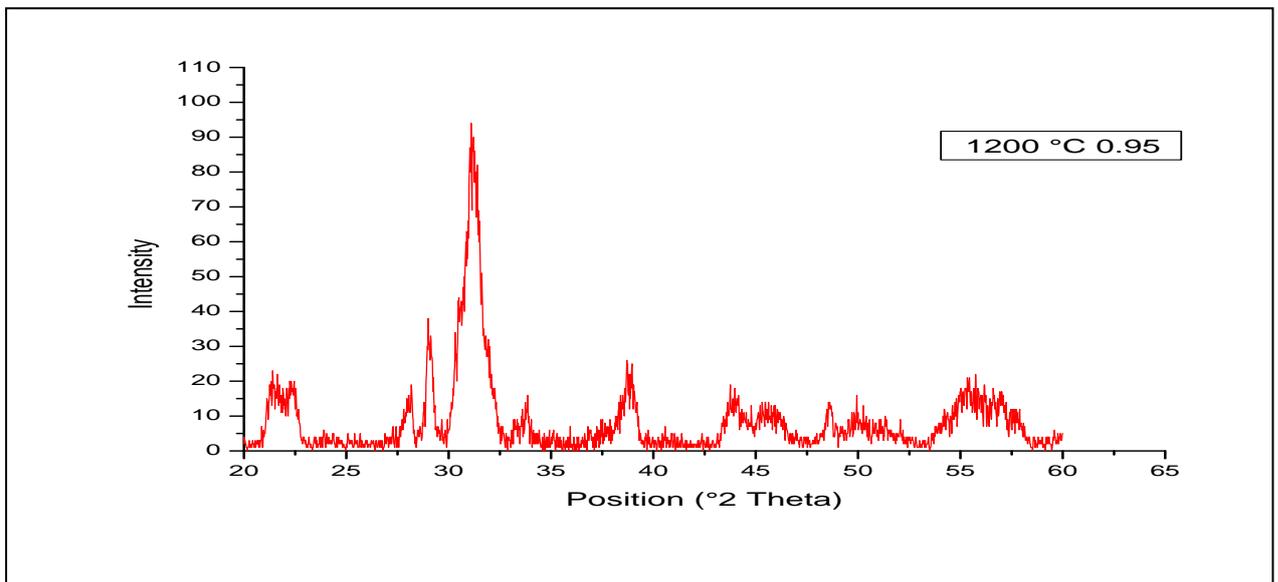


Figure (III.7): Spectres de rayons X des céramiques de PZT-CMMN de la composition 97%.

Tableau (III.8) : Nature des phases cristallographiques de la composition 97%.

Température	Nature des phases
1100	R
1150	T+R
1180	T+R
1200	T+R
1230	T

Les résultats des rayons X concernant les compositions PZT-CMMN avec $x = 98, 97, 96$ et 95 %frittée à 1200°C sont illustrés sur la (**Figure III.8**) et le (**Tableau III.9**).



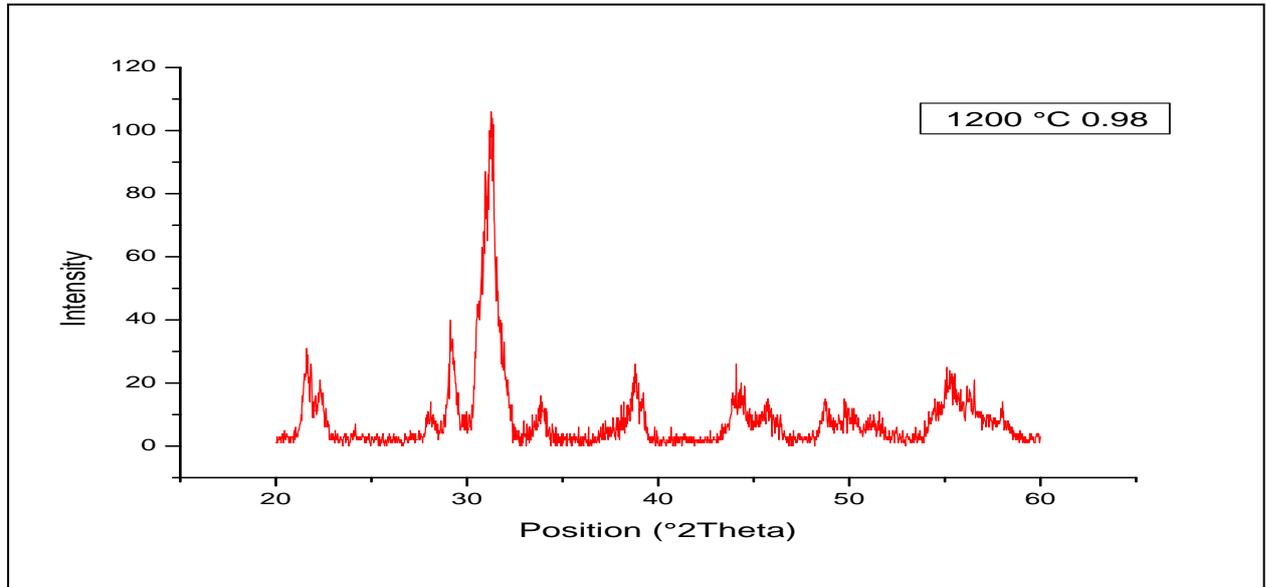


Figure (III.8) : Spectres de rayons X des céramiques de PZT-CMMN à température de frittage optimale 1200°C.

L'examen des spectres de diffraction des rayons X des différents échantillons de la solution solide PZT-CMMN ont montré la coexistence des deux phases ferroélectriques tétragonale et rhomboédrique. La coexistence des phases (T+R) est caractérisé par les pics (002)_T, (200)_T et (200)_R dans le domaine 43-45° dans les deux (**Figure III.7**) et (**Figure III.8**).

Dans les intervalles angulaires 2θ : [21-23], [43-46] et [54-57] on observe les pics correspondants à la phase pérovskite. D'après ces résultats et selon la comparaison avec les fichiers ASTM on peut dire que la phase PZT obtenue est la phase tétragonale dans les deux (**Figure III.7**) et (**Figure III.8**).

A haute température de frittage, la coexistence des phases (T+R) est stable. Donc nos résultats ont été limités à la seule température 1200°C dans la (**Figure III.8**).

Nous avons également observé la présence de la phase pyrochlore dans l'intervalle 2θ : [28-30] dans le dopant 97% à température de frittage 1180°C et 1230°C dans la (**Figure III.7**) et dans le dopant 95% et 96% à température de frittage 1200°C à la (**Figure III.8**).

Tableau (III.9) : Nature des phases cristallographiques à température de frittage optimale 1200°C.

Composition	Nature des phases
0.98	T+R
0.97	T+R
0.96	T+R
0.95	T

✓ **Evolution des paramètres de maille des PZT-CMMN en fonction de la température de frittage**

Compte tenu de l'intérêt que nous portons aux changements des paramètres de maille en fonction de la température, nous avons étudié l'influence de la température de frittage (1100, 1150 et 1180 et 1200 et 1230°C) sur les paramètres de maille des deux structures tétragonale et rhomboédrique près de la frontière morphotropique de phase. A partir des raies caractéristiques : (200) T, (002) T, (200) R, on a déterminé les paramètres de maille et le rapport de distorsion cT/aT . Et montre une illustration de l'évolution des paramètres de maille (aR , aT et cT) et la variation du rapport de distorsion cT/aT en fonction de la température de frittage dans la (Figure III.9) et dans le tableau III.10 on présente Les paramètres de maille d'échantillon X=0.97 de différentes températures de frittage.

Tableau (III.10) : Les paramètres de maille à différentes températures de frittage

X%	T (°C)	paramètres de maille			
		aT	cT	aR	aT/cT
97	1100	4.0245	4.0278	4.0266	1.0008
	1150	4.0289	4.0349	4.031	1.0019
	1180	4.0298	4.0368	4.0334	1.0016
	1200	4.0333	4.0377	4.0353	1.0020
	1230	4.0222	4.0256		1.0009

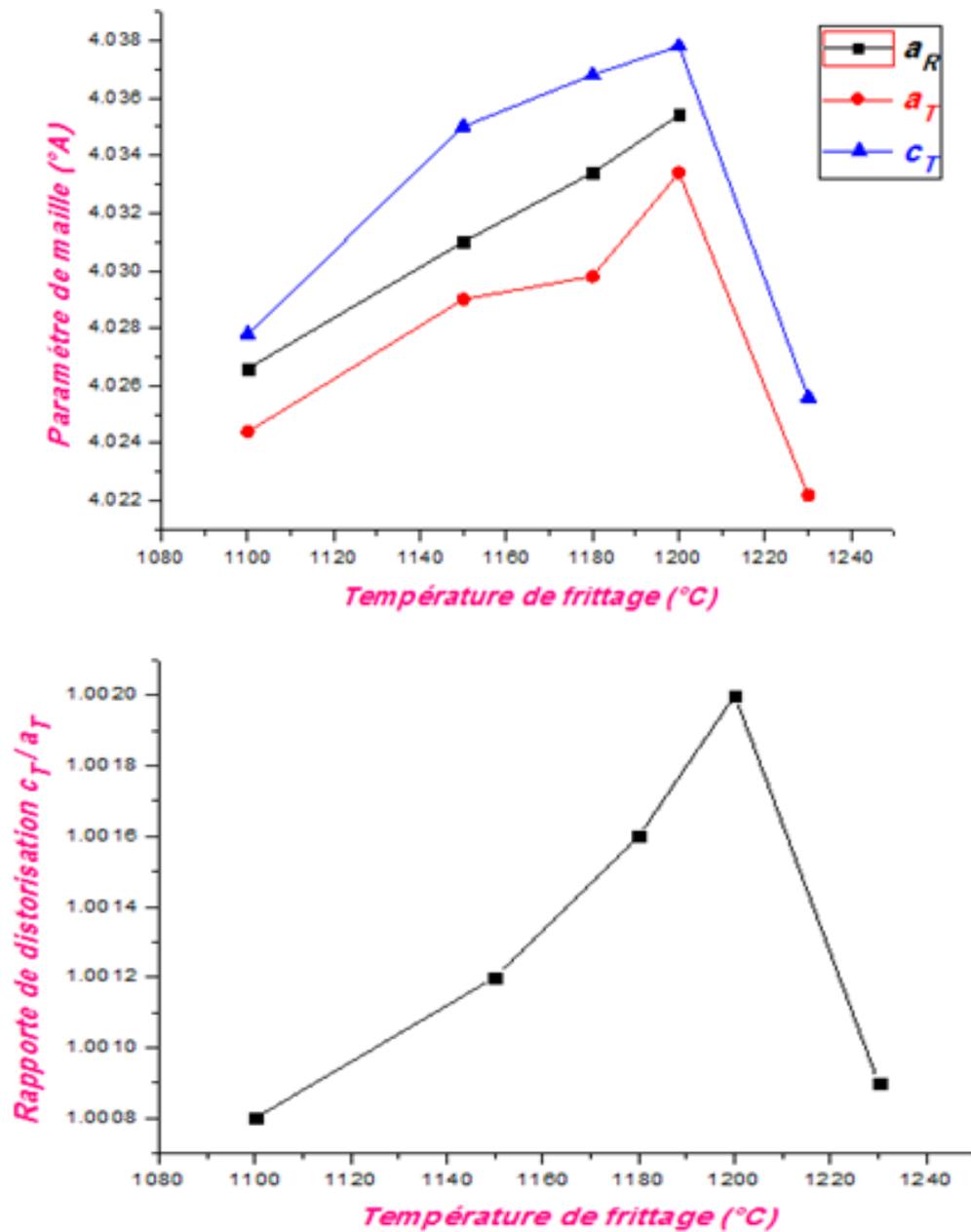


Figure (III.9) : Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction de la température de frittage.

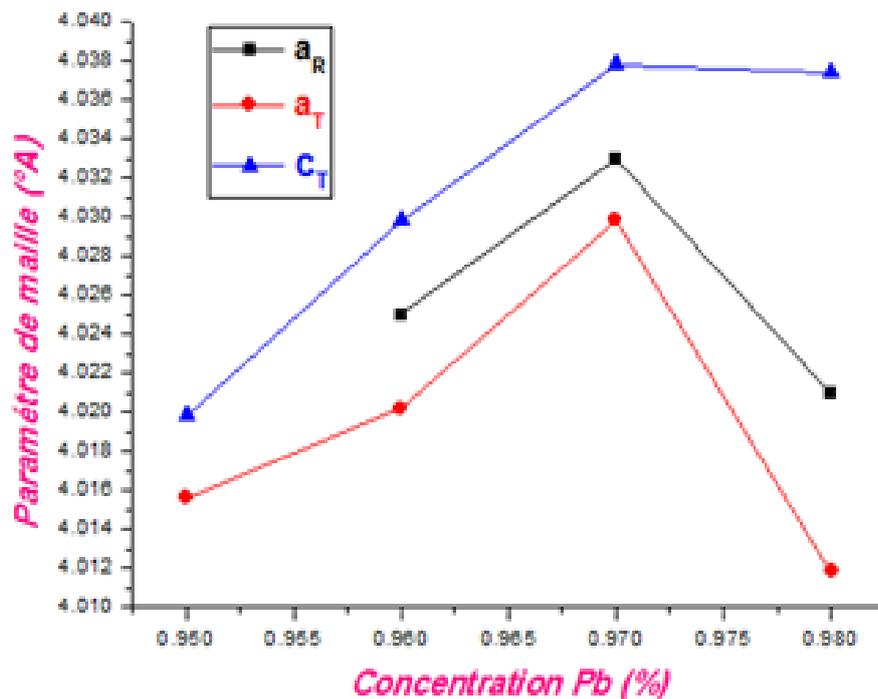
On voit bien que la valeur des paramètres de maille a_R , a_T et c_T et le rapporte c_T/a_T augmentent jusqu'à la température optimale de frittage 1200°C et diminuent à 1230°C.

✓ **Evolution des paramètres de maille des PZT-CMMN en fonction de la composition :**
 A une température fixe à 1200°C, nous avons étudié l'évolution des paramètres de maille de la solution PZT-CMMN en fonction de la composition en Pb (**Figure III.10**).

Les paramètres de maille être défini par l'évolution de la position du pic à l'aide de logiciel X'pert Highscore et Celref (ou X powder). Le tableau III.11 montre les paramètres cristallins de notre échantillon à la température de 1200°C.

Tableau (III.11) : Les paramètres de maille à la température de frittage 1200 °C.

X (%)	paramètres de maille			
	a _T	c _T	a _R	c _T /a _T
95	4.0158	4.0198		1.001
96	4.022	4.030	4.025	1.002
97	4.0301	4.038	4.0332	1.004
98	4.0122	4.0378	4.0213	1.006



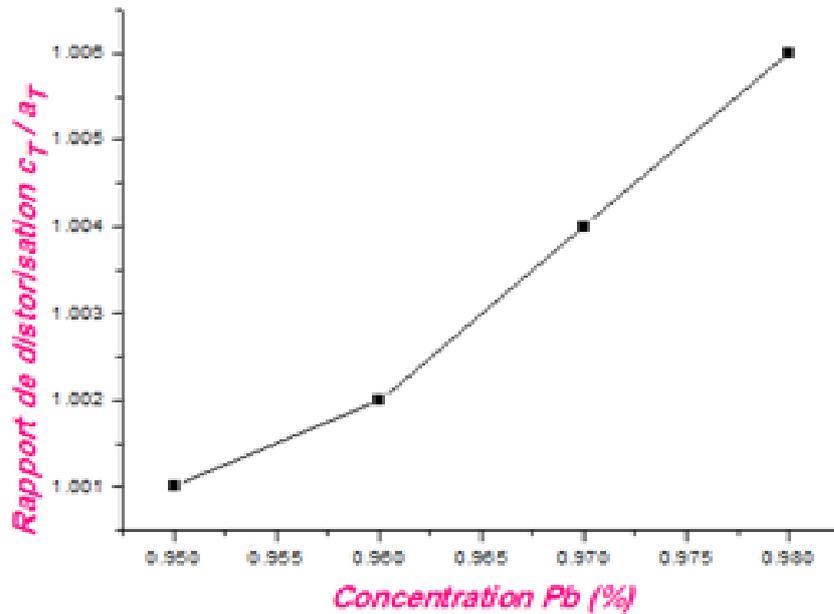
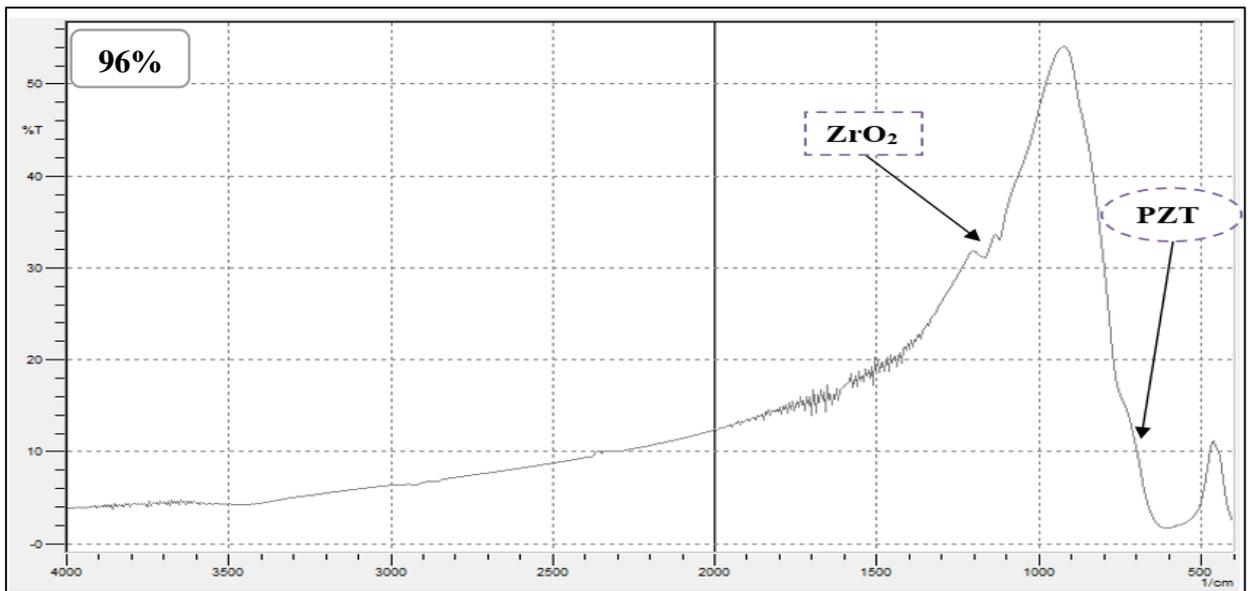
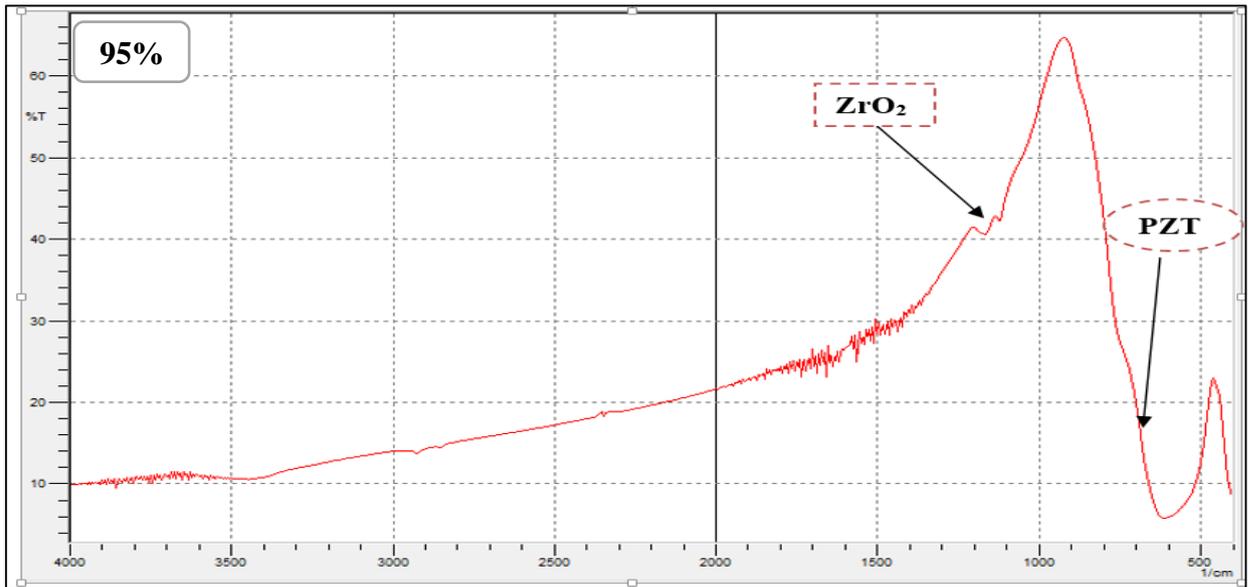


Figure (III.10) : Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction de la composition.

Nous remarquons que les paramètres de maille sont très sensibles à la variation de la composition des dopants. Les trois paramètres a_T , a_R et c_T sont croit jusqu'à dopant 97% et puis diminue. La variation de ces paramètres est reliée à la distorsion de la structure tétragonale-rhomboédrique, défini par le rapport c_T/a_T , qui augment lorsque la concentration des dopants croit.

III.4.2.2. Caractérisation structurale par IR

Dans les solides inorganiques, l'étude des phénomènes d'adsorption en infrarouge permet d'identifier certains groupements, dans notre cas (oxydes) les bondes B-O et O-B-O de la structure ABO_3 [9], apporte des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelle. L'étude par spectroscopie Infrarouge a Transformé de fourrier a été effectuée sur les poudres PZT-CMMN calcinées à 900°C la (**Figure III.11**).



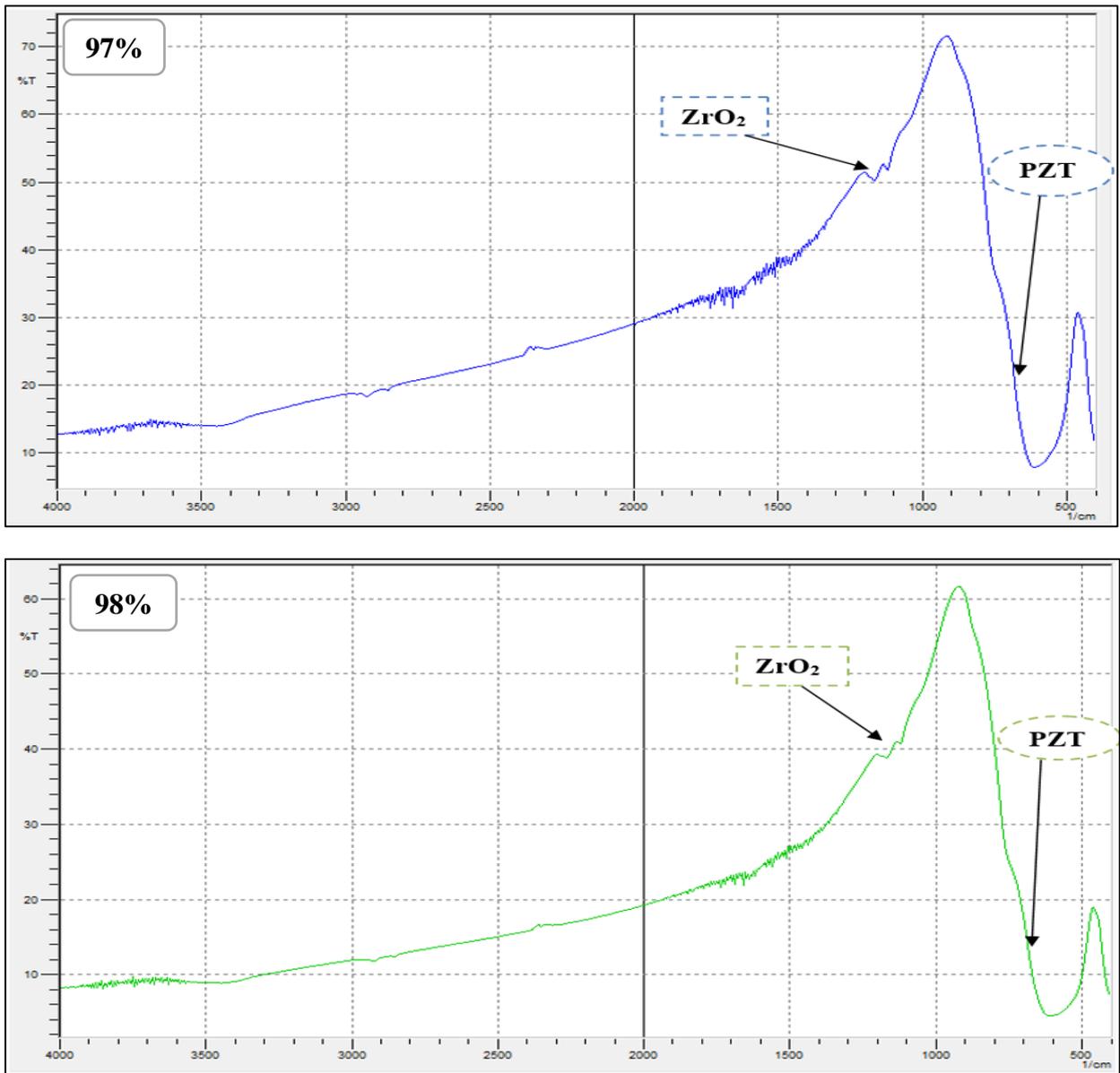


Figure (III.11) : Spectres d'absorption IR de la température de calcination 900°C.

Ce spectre présente deux séries de bandes d'absorption :

1. La bande située à (480-850) cm^{-1} est plus intense, elle est attribuée aux bandes de vibrations de la liaison B-O et O-B-O. elle caractérise la bande d'absorption de la structure pérovskite mais la formation de cette structure elle n'est pas achevée par ce qu'il y a une série de bandes d'absorption :

2. La bande comprise entre (1100-1250) cm^{-1} moins intense, elle correspond aux vibrations de la liaison ZrO_2 .

III.4.2.3. Caractérisation microstructure par MEB

La microscopie électronique à balayage nous permet de voir la dépendance éventuelle, morphologique ou dimensionnelle des grains liés à la température de frittage. Elle permet aussi d'évaluer qualitativement la présence de la porosité et les phases secondaires. La (Figure III.12) présente des micrographes du MEB pour deux échantillons appartenant à la série I à différentes température de frittage.

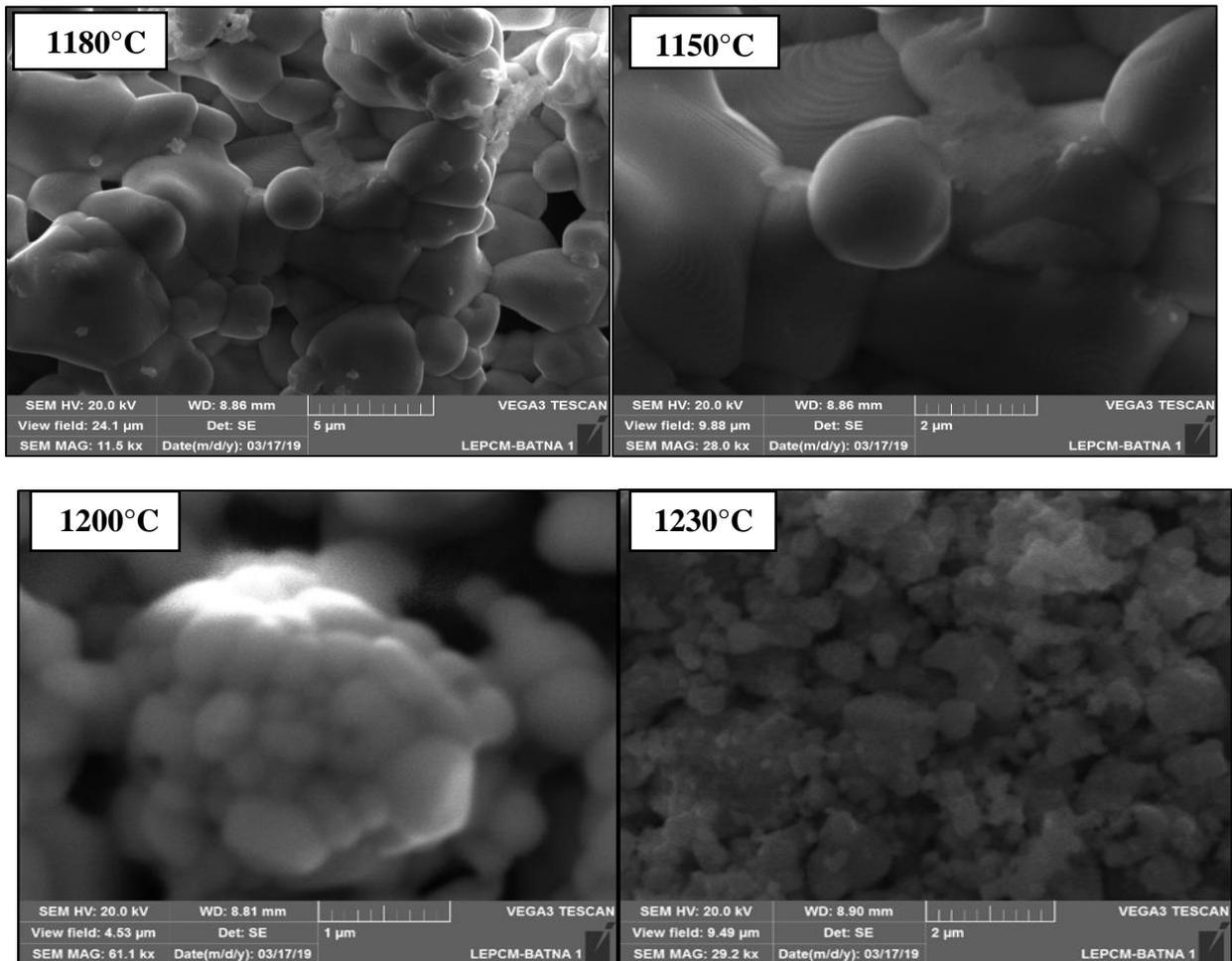


Figure (III.12) : Micrographes du MEB pour l'échantillon 97% à différentes température de frittage.

Pour les deux échantillons dopant 97% à température de frittage 1180°C et 1200°C on observe que la distribution des grains est uniforme sur la totalité de la surface des compositions. La taille moyenne des grains généralement augmente avec l'augmentation de la température de frittage. Sur la totalité de la surface des micrographes on observe :

- La distribution des grains est uniforme.
- Il y a une légère variation en taille moyenne des grains entre [1.61-6,42] μm.

- La présence de la phase secondaire pyrochlore parce qu'elle est remarquable par sa forme pyramidale.

Les observations par microscopie électronique à balayage MEB montrent des céramiques denses et une distribution étroite et homogène des grains dont la taille est de l'ordre de 1.61 μm [9].

La (Figure III.13) décrit l'évolution de la taille moyenne des grains en fonction de la température de frittage.

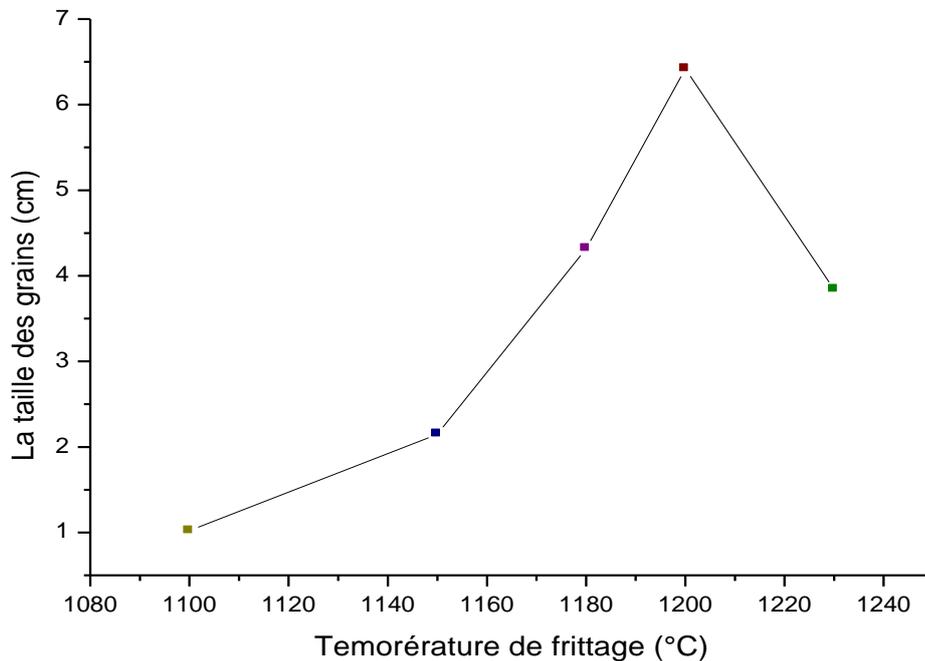


Figure (III.13) : L'évolution de la taille moyenne des grains de l'échantillon 97% à différentes température de frittage.

La taille moyenne des grains augmente avec l'augmentation de la température de frittage. Alors que la taille moyenne des grains était 4.61-6.42 μm . Ce l'était dû à la coexistence des deux phases de ces matériaux.

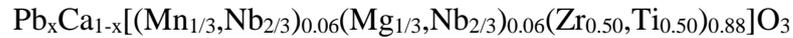
III.5. Conclusion

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

- ✓ La morphologie des céramiques PZT
- ✓ Les analyses DRX

- ✓ Les caractérisations physiques (propriétés diélectriques, piézoélectriques et électromécaniques).

Pour localiser les compositions des céramiques PZT correspondantes à la zone de coexistence des phases tétragonale-rhomboédrique (T+R) dans le système ternaire de formule générale:



Avec : $0.95 < x < 0.98$.

Les structures cristallographiques des céramiques PZT ont été caractérisées par la méthode DRX. A partir de cette méthode nous avons montré la coexistence de la phase tétragonale-rhomboédrique (T+R) pour les trois échantillons :

- ✓ Echantillon « 1 » (98 %).
- ✓ Echantillon « 2 » (97 %).
- ✓ Echantillon « 3 » (96 %).

L'effet de la température de frittage sur la densité et la porosité a été étudié afin d'optimiser de la température de frittage optimale qui correspond à la température 1200 °C.

Références bibliographiques

- [1] **B. V. Hiremath, A. I. Kingon and J. V. Biggers**, « Reaction sequence in the formation Lead Zirconate-Lead Titanate solid solution », *J. Am. Ceram. Soc.* 66, p 790-793, 1983.
- [2] **S. Chandratreya, R. M. Fultrath and J. A. Pask**, « Reaction Mechanisms in the formation of PZT solid solution », *J. Am. Ceram. Soc.* 64, p 422-425, 1981.
- [3] **Sankararao Gattu, Kamala Sujani Dasari, Venkata Ramesh Kocharlakota**. *Structural and Dielectric Properties of Sn Doped Barium Magnesium Zirconium Titanate Perovskite Ceramics*, *World Journal of Condensed Matter Physics*, Vol. 5, pp. 346-352, 2015.
- [4] **Kahoul Fares, Hamzioui Louanes et Boutarfaia Ahmed**. *Synthèse et caractérisation de nouvelles céramiques PZT-SFN*, *International Days of Organometallic Chemistry and Catalysis JICOC*, pp. 58-67, 2012.
- [5] **J. L. Martin, A. Gevrgé**. *Caractérisation expérimentale des matériaux* tome 2 1998.
- [6] **K. Bounab**, *Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT*. Univ. Biskra, Algérie. 2015.
- [7] **Abdelli Romissa Kaouther**. *Synthèse et caractérisation d'un matériau de la structure pérovskites à base plomb. (Mémoire De Master)*. Université Mohamed Khider – Biskra. 2018.
- [8] **Amel Kharief**. *Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}La_xCa_x [(Zr_Y ; Ti_{1-Y})_{0.75}(Sb)_{0.25}] O_3$* . (Mémoire de Magistère). Université de Constantine, Alger. 2012.
- [9] **Houta, Nadia**. *Dispersion de phyllosilicates et processus de frittage de céramiques silicatées*. Diss. Limoges, 2015.

Chapitre IV
études diélectrique de la solution
solide PZT-CMMN

IV. Etude des caractéristiques diélectriques

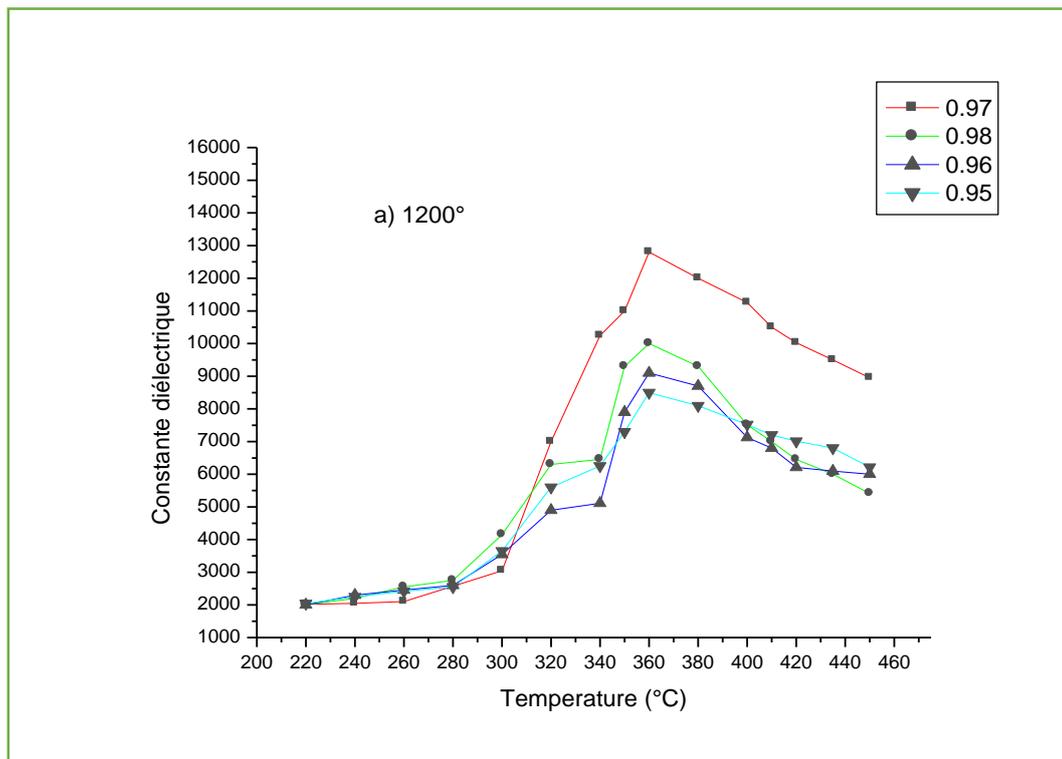
IV.1 : Mesure de la constante diélectrique

IV.1.1 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température

L'étude des composés ferroélectriques de forte constante diélectrique nécessite généralement l'utilisation d'un pont de mesure de capacité du diélectrique, pour une fréquence 1KHz nous faisons des mesures sur un échantillon d'épaisseur 1,1 mm et de diamètre 1,2 cm. Nous faisons des mesures sur un même échantillon en balayant la gamme de température 25 - 450°C. Ces mesures sont faites dans un four programmable lié à un thermocouple numérique qui affiche la température pour chaque valeur de capacité [1].

La constante diélectrique ϵ_r augmente avec l'augmentation de la température dans le domaine ferroélectrique, elle passe par un maximum qui correspond à la température de curie, puis décroît dans la zone où la céramique n'est plus ferroélectrique.

Aux hautes températures, les céramiques perdent tous leurs caractères ferroélectriques (phase de haute symétrie) ; ceci explique la décroissance de la permittivité diélectrique.



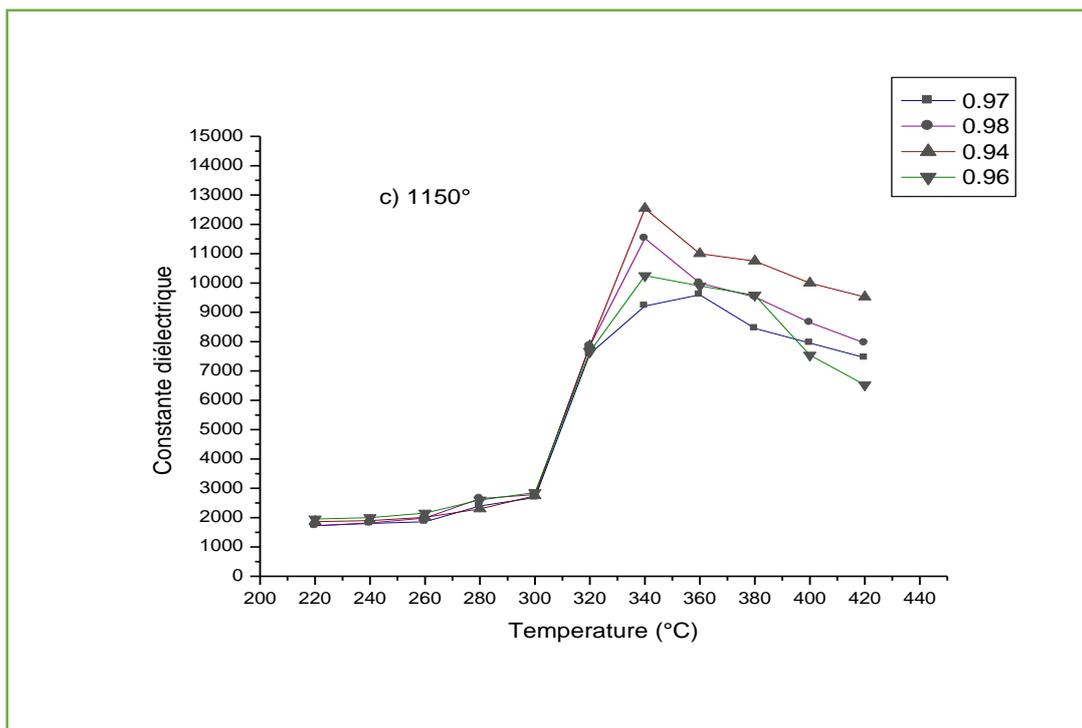
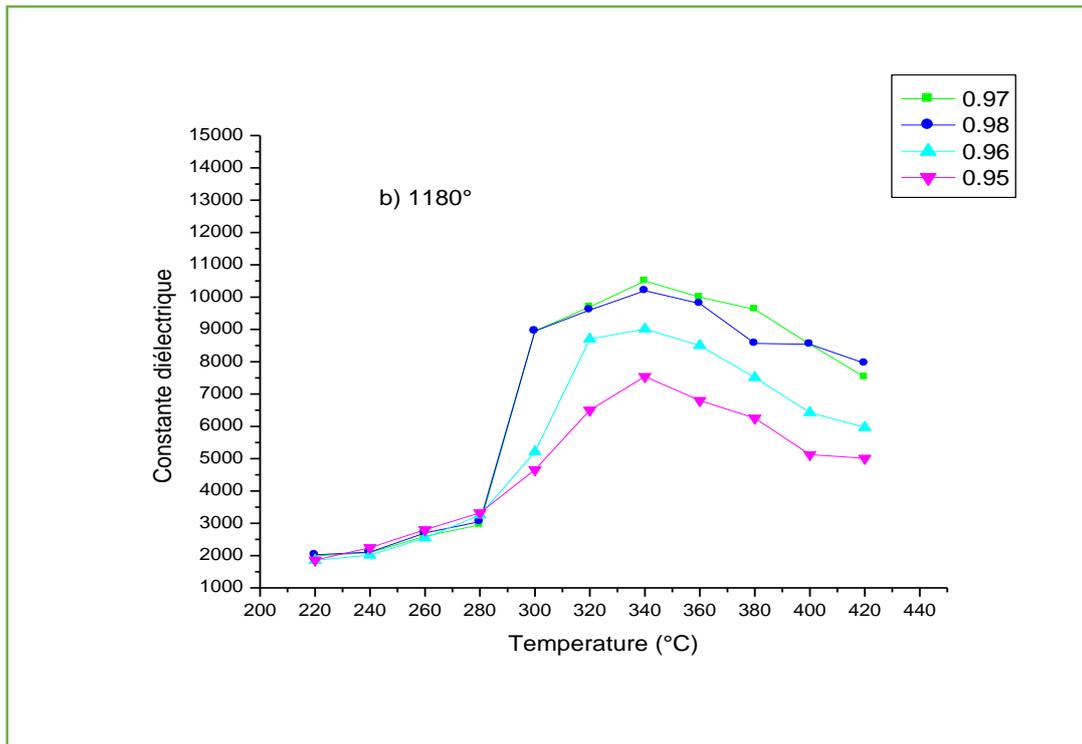


Figure (IV.1) : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons : a) 1200 °C, b) 1180 °C, c) 1150 °C

La courbe $\epsilon_r = f(T)$ de nos matériaux présente une allure classique. La valeur du constant diélectrique croît avec la température dans le domaine de la ferroélectricité. Elle passe par un

maximum à la température de curie, puis décroît dans le domaine où la céramique n'est plus ferroélectrique. Les valeurs de la constante diélectrique et de la température de curie sont respectivement 13253 ; 367°C.

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

Comme nous l'avons signalé au dessus, la température de transition T_C correspond à la valeur maximale de la permittivité diélectrique. A partir des courbes de $\epsilon_r(T)$ et de celle de T_C (Pb %) (Figure IV.2), on constate que les températures de transition des compositions près de la FMP (d'après les résultants des DRX) sont presque de même valeurs : de 367 °C pour les compositions $x = 0.97$

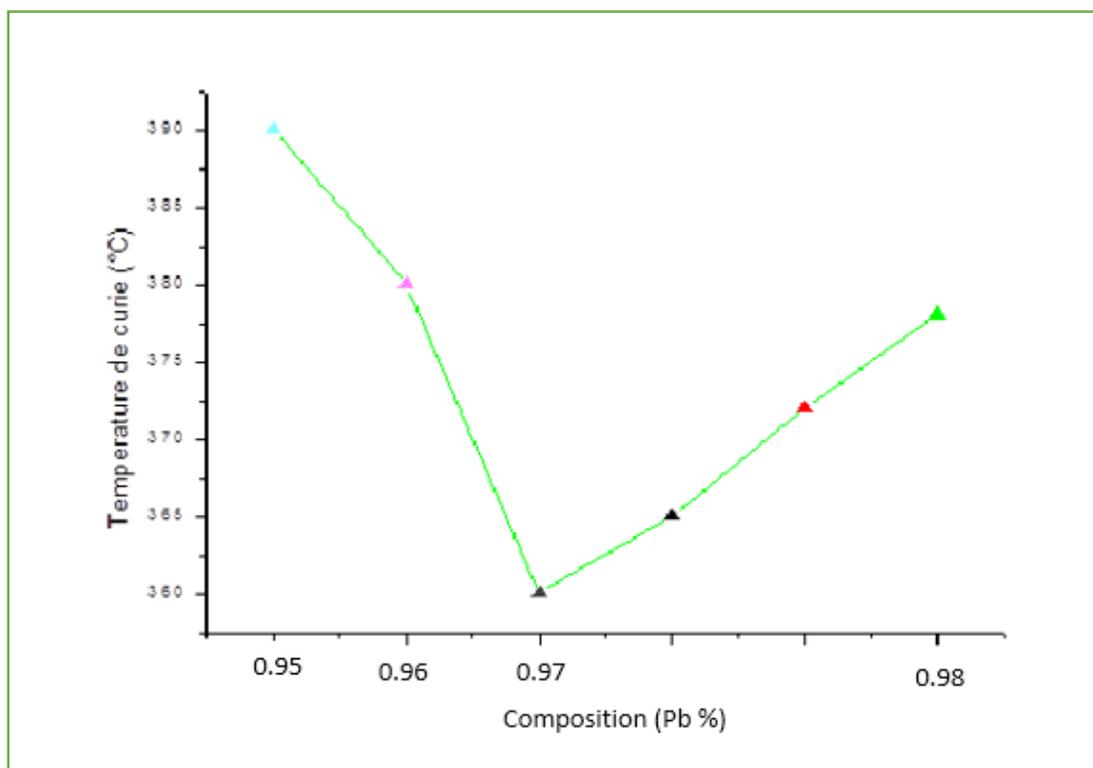


Figure (IV.2) : Evolution de la température de curie en fonction de la composition en Pb %

IV.1.2 : Etude de la constante diélectrique en fonction de la composition en Pb

Le rapport Zr/Ti joue un rôle important sur les propriétés diélectrique des céramiques de type PZT, car au voisinage de la frontière morphotropique de phase, le constant diélectrique devient de plus en plus élevé [2]. La figure (IV.3) présentes la variation de la constante diélectrique en fonction de la composition en Pb aux températures de frittage 1200°C.

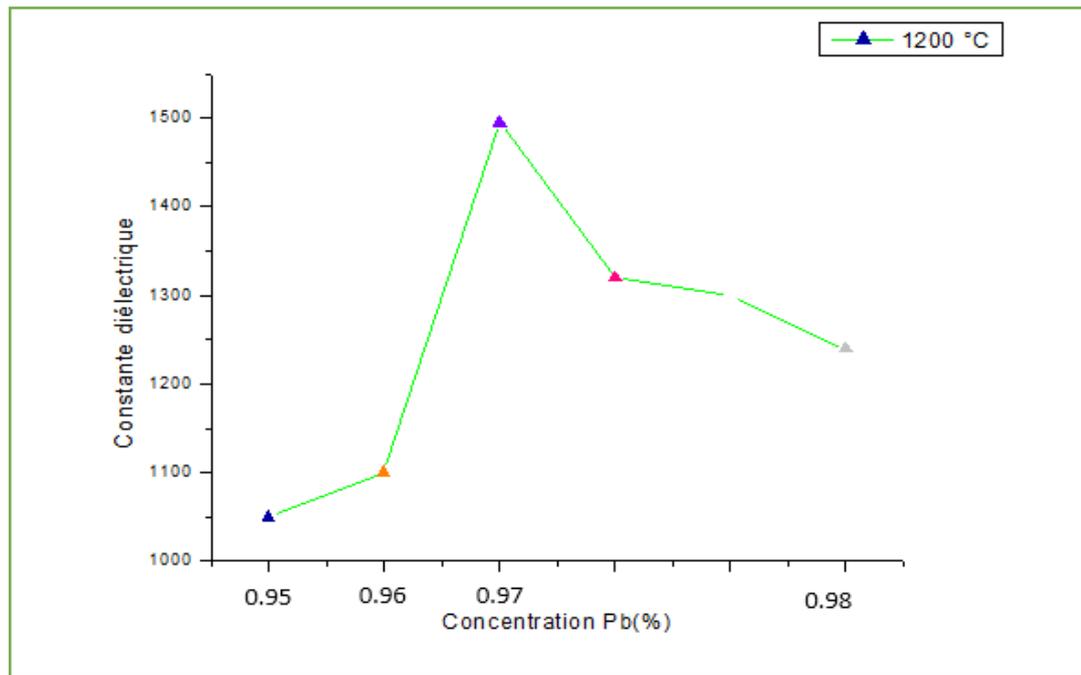


Figure (IV.3) : Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la composition en Pb aux températures de frittage 1200 °C

A la température de frittage 1200 °C, on observe que la constante diélectrique augmente avec la concentration de Pb jusqu'à atteindre l'échantillon N° 3 puis diminue pour les compositions suivantes, la constante diélectrique augmente progressivement avec l'augmentation de la composition et prend un maximum de 1502.23 pour l'échantillon N° 3 (0.97) incluse dans la FMP à la température 1200 °C. Ce maximum d'activité diélectrique peut être expliqué par la présence de plusieurs directions de polarisation spontanée relative à l'existence des deux structures rhomboédrique et tétragonale.

IV.1.3 : Evolution de ϵ_r en fonction de la fréquence

Pour voir l'effet de la fréquence sur la permittivité diélectrique, on présente sur une même figure (IV.4) les courbes relatives aux échantillons (0.96), (0.97) et (0.98) frittés à 1200 °C, dans une gamme de fréquence comprise entre 1 et 100 kHz.

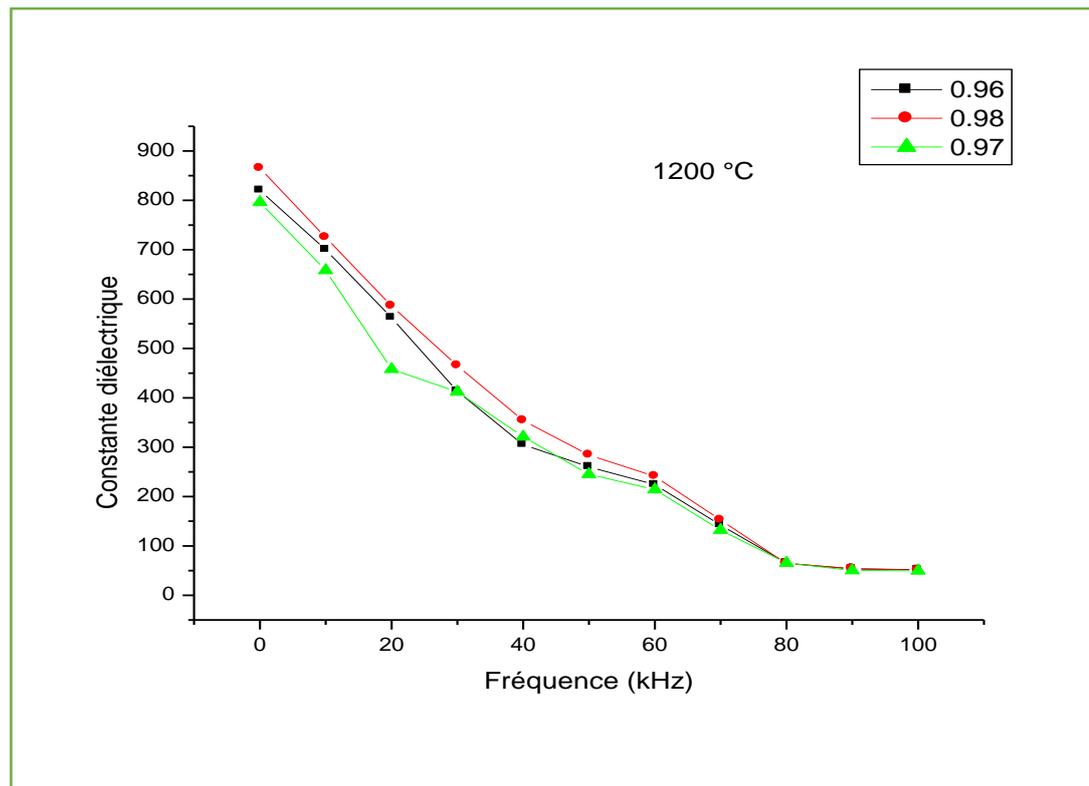


Figure (IV.4) : Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence aux températures de frittage : 1200 °C

Sur les courbes $\epsilon_r = f(F)$, on constate que les différents échantillons gardent les mêmes allures à différentes températures de frittage, c'est-à-dire la constante diélectrique montre une diminution quand la fréquence augmente pour l'ensemble des échantillons.

Certains auteurs [3,4] expliquent la valeur maximale du constant diélectrique à température ambiante et à des valeurs faibles de fréquence des différents types de polarisations.

IV.2 L'angle des pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ (facteur de dissipation)

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

IV.2.1 : Evolution de $\text{tg}\delta$ en fonction de la température

Les figures IV.5 (a),(b),(c) présentent respectivement l'évolution des pertes diélectrique en fonction de la température pour l'ensemble d'échantillons et frittés à différentes températures. Et à une fréquence de mesure constante de 1KHz.

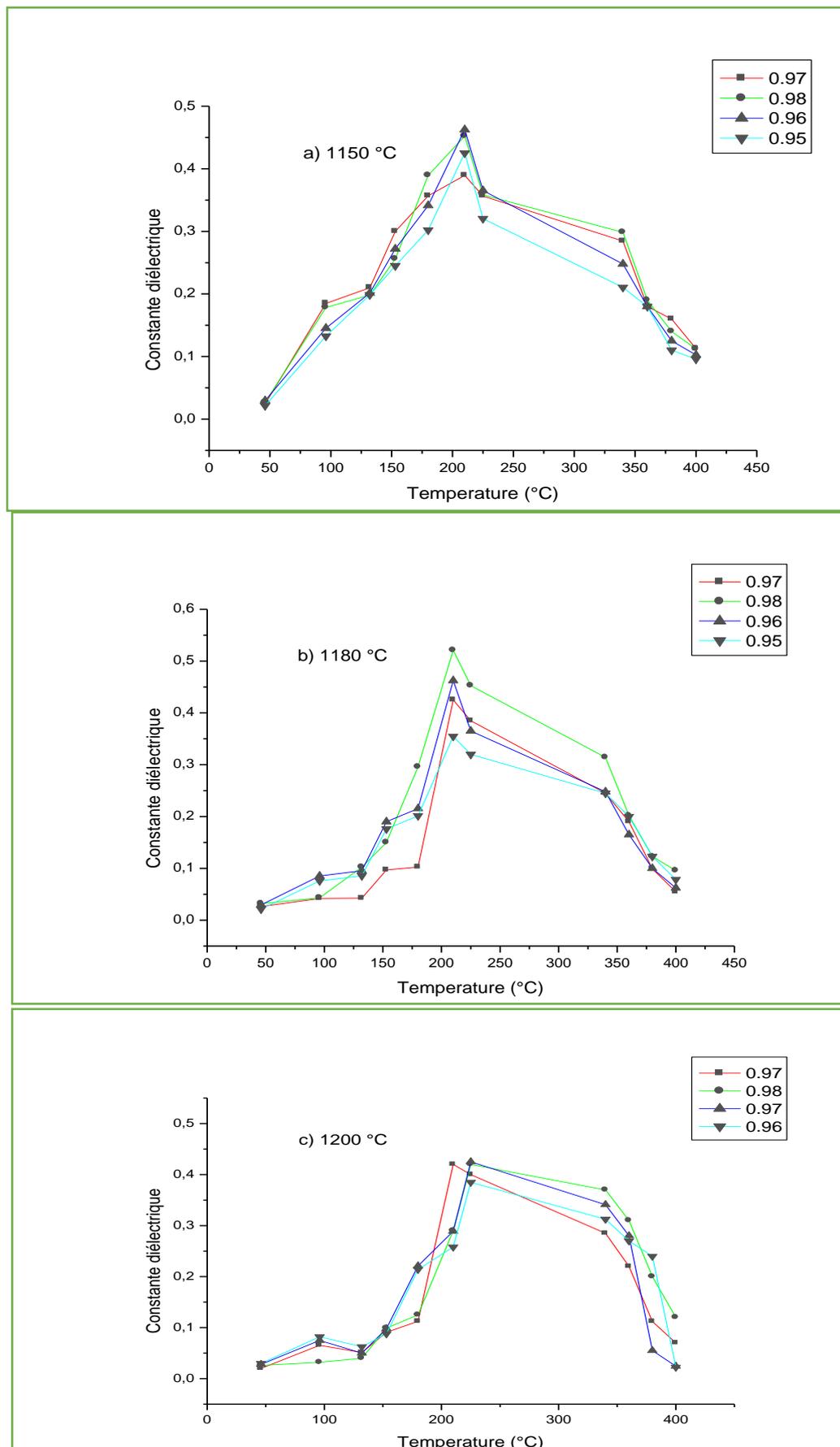


Figure IV.5 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons frittés à: a)1150 °C, b)1180 °C, c)1200 °C.

On peut noter que l'allure de l'ensemble des courbes est similaire à celle obtenue précédemment pour la permittivité diélectrique quelque soit la température de frittage.

L'angle des pertes croît avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur maximale à la température de transition. Ceci traduit un maximum des pertes diélectriques de l'échantillon dues au mouvement des dipolaires. Plus la température augmente, la $\text{tg}\delta$ décroît. Ceci est relié à la transition de phase F-P du matériau.

IV.2.2 : Etude du $\text{tg}\delta$ en fonction de la température de frittage

La figure IV.6 représente la variation de l'angle des pertes en fonction de la température de frittage (1200 °C) relative au PZT-CMMN 0.97.

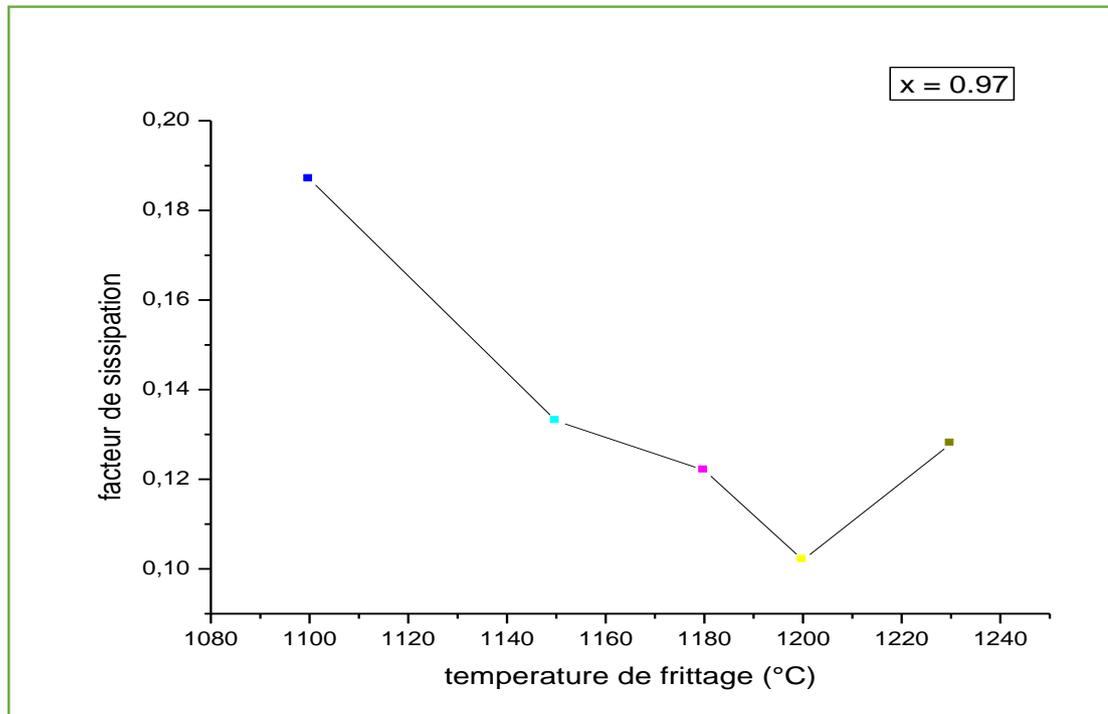


Figure IV.6 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage.

A cette température, l'angle des pertes est presque négligeable pour l'échantillon 0.97 (de l'ordre 0,1025).

IV.2.3 : Etude du $\text{tg}\delta$ en fonction de la composition en Pb

La figure IV.7 montre l'évolution des pertes diélectrique en fonction du taux de Zr pour l'ensemble des échantillons frittés aux différentes températures (1200 °C).

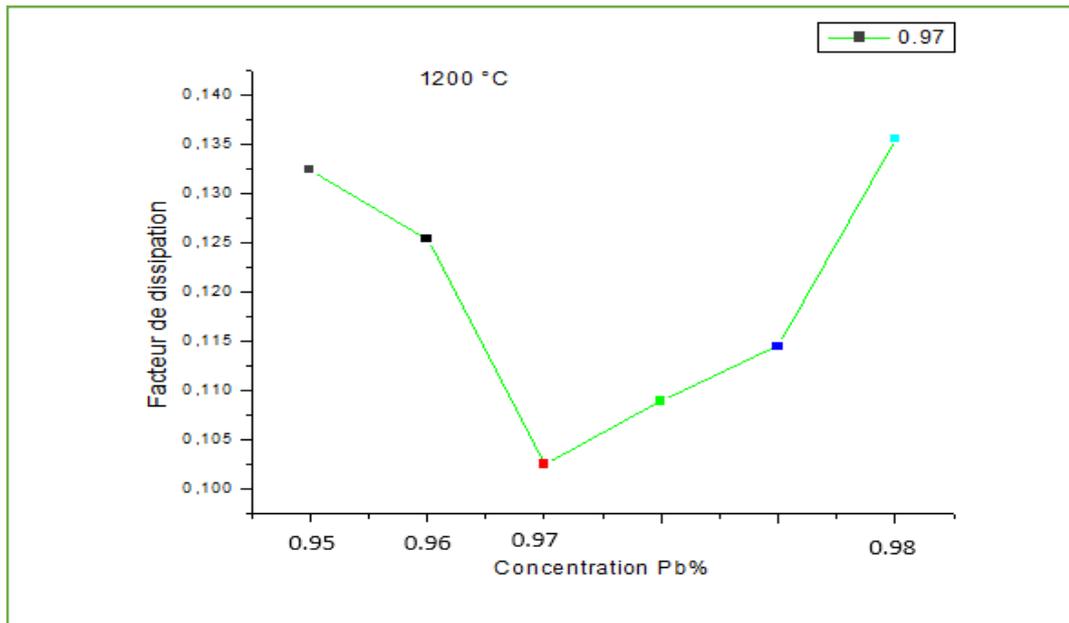


Figure (IV.7) : Variation du facteur de dissipation en fonction de la composition Pb%

Pour la température de frittage 1200 °C, on note une diminution de ces pertes jusqu'à atteindre des valeurs minimales au voisinage de la frontière morphotropique de phase (échantillon N°3). Cette constatation a été observée pour les échantillons frittés à 1200 °C.

IV.2.4 : Etude du facteur de dissipation en fonction de la fréquence

Le résultat tiré à partir de ces courbes est : aux basses fréquences (1 à 100 KHz) les pertes diélectriques sont très importantes qu'aux hautes fréquences, elles deviennent presque négligeables à 250 KHz.

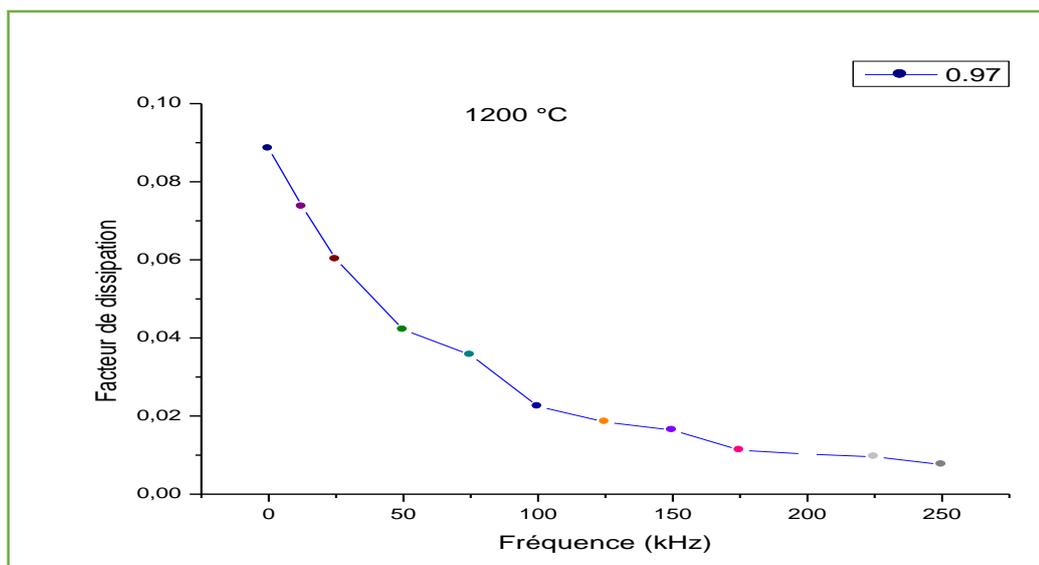


Figure (IV.8) : Evolution de l'angle des pertes diélectrique en fonction de la fréquence

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

IV.3.1 : Etude de la résistivité et la conductibilité en fonction de la température

L'étude de la variation de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température pour l'ensemble échantillons frittés à températures (1200 °C) est représentée sur les figures IV.9 et IV.10.

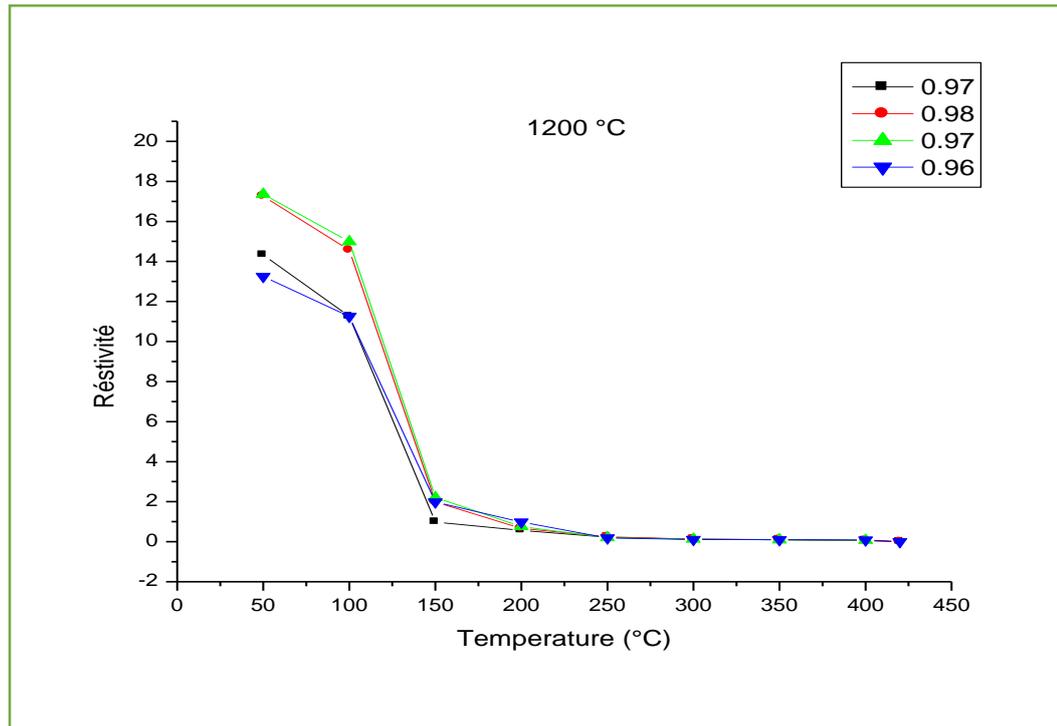


Figure (IV.9) : Variation de la résistivité en fonction de la température : 1200 °C.

Sur les courbes $\rho = f(T)$, on constate que la résistivité des matériaux de type PZT diminue avec l'augmentation de la température, car à haute température l'énergie thermique peut être suffisante pour rompre quelques liaisons ioniques ou covalentes et entraîne une certaine mobilité des ions. Par exemple, la résistivité décroît de plus en plus pour l'échantillon (0.97) à la température de frittage 1200 °C (à 36 °C, $\rho = 17.235 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, à 440 °C, $\rho = 0.00148 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$).

Ceci est dû au non stœchiométrie du matériau après le dopage qui engendre l'apparition des sites vacants (en Pb ou en O). [05] Ces sites vacants augmentent le nombre de charges dans le matériau ce qui décroît la résistivité du matériau.

En revanche, La conductibilité électrique varie en sens inverse de la résistivité, elle croit avec l'augmentation de la température, de frittage 1200 °C à 30 °C $\gamma = 0,1745 \cdot 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, à 440 °C $\gamma = 598,6524 \cdot 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$

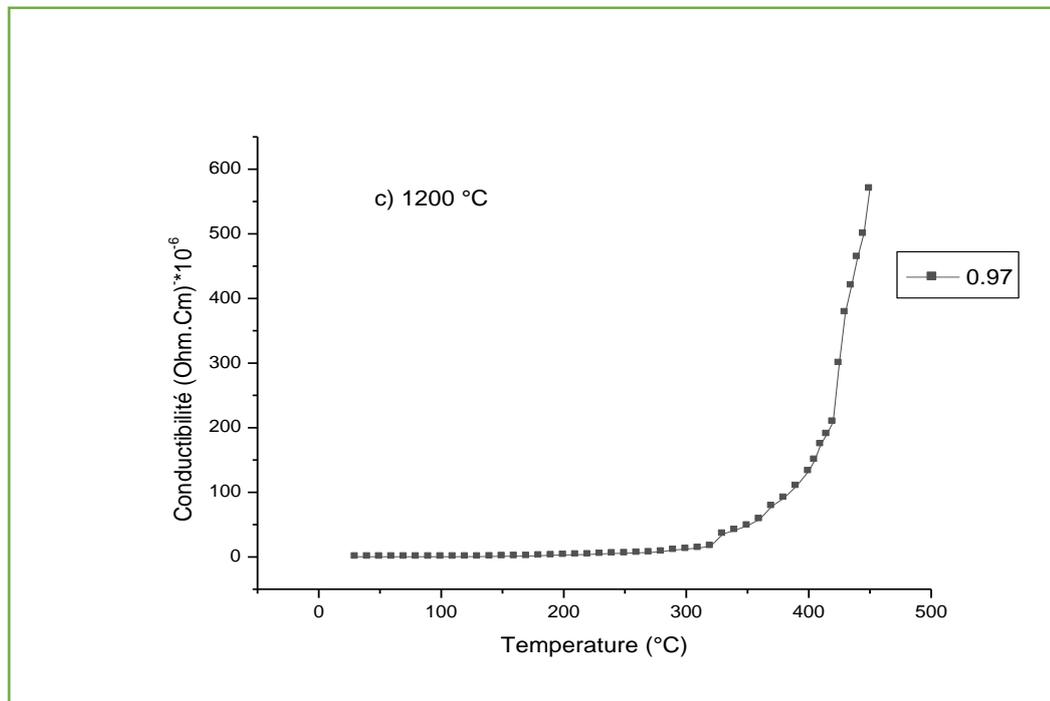


Figure (IV.10) : Variation de la conductibilité en fonction de la température : 1200 °C

IV.4 : La rigidité électrique

La mesure de la rigidité électrique a été faite pour tous nos échantillons, d'environ 11mm de diamètres et 1mm d'épaisseur, en leur appliquant une haute tension qui augmente progressivement (de 0 à 6 kV).

La rigidité électrique de l'ensemble d'échantillons est frittée à 1200 °C varie entre 3,4278 Kv/mm et 6,3541 kV/mm (5.254 kV / mm pour l'échantillon 0.97).

Notons que, la composition PZT-CMMN (0.97) de telle valeur de la rigidité électrique (5.486 kV/mm) permette de l'utiliser dans les condensateurs.

Tous nos résultats obtenus sont en accord avec les travaux obtenus par [06-11].

IV.5 : Conclusion

Les caractéristiques physiques de la nouvelle céramique de système ternaire PZT-CMMN (substitution en site A) et de formule chimique générale

$\text{Pb}_{0.97}\text{Ca}_{0.03}[(\text{Mn}_{1/3},\text{Nb}_{2/3})_{0.06}(\text{Mg}_{1/3},\text{Nb}_{2/3})_{0.06}(\text{Zr}_{0.50},\text{Ti}_{0.50})_{0.88}]\text{O}_3$ ont été étudiées en fonction

de plusieurs facteurs :

- La concentration du Pb ($0.95 \leq x \leq 0.98$).
- La température de frittage.
- La température.
- La fréquence.

Ces caractéristiques ont été réalisées par des méthodes simples, directes mais précises.

D'après les analyses de DRX qui ont identifié les compositions correspondantes à la frontière morphotropique de phase et pour une meilleure composition ont été le support de cette étude : (0.97) ou $x = 0.97$.

Les caractéristiques physiques des compositions frites à 1200 °C (température optimal) ont été évaluées. Les résultats de mesure à la température ambiante sont résumés dans ce tableau ci-dessous.

Grandeur physique	Composition (0.97)
ϵ_r à 25 °C	789.5
ϵ_r à T_c °C	13253.25
T_c (°C)	360
$\text{tg}\delta$ (%)	0.78

Le grand nombre de résultants faibles est obtenu pour la composition :

$\text{Pb}_x\text{Ca}_{1-x}[(\text{Mn}_{1/3},\text{Nb}_{2/3})_{0.06}(\text{Mg}_{1/3},\text{Nb}_{2/3})_{0.06}(\text{Zr}_{0.50},\text{Ti}_{0.50})_{0.88}]\text{O}_3$ avec $x = 0.97$

En fait, leurs propriétés diélectrique remarquables nous laissent présage qu'elles peuvent être utilisé dans des applications pyrométriques en électronique. Cette composition pourra être poursuivie par d'autres études plus profondes.

Références bibliographiques

- [1] **IRE Standards on Piezoelectric crystals** – Measurements of piezoelectric Ceramics, 61 IRE 14. S1. *Proceeding of IRE*, 1961, vol. 49, n°7, pp. 1161-1169
- [2] **EYRAUD, I., EYRAUD, P., CLAUDEL, B.**, Influence of simultaneous heterovalent substitutions in both cationic sites on the ferroelectric properties of PZT type ceramics, *J. Solid State Chem.*, 1984, vol. 53, pp. 266-272.
- [3] **ZUG, B.**, Etude des pertes d'origine piézoélectrique dans les matériaux piézoélectriques et les transducteurs ultrasonores, , Thèse Doct. Ing. Lyon : : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1994, 196 p.
- [4] **CHAMP, P., GONNARD, P.**, Characterization of high power piezoelectric ceramics under high mechanical driving levels, *Proc. Colloque de Physique, tome 51, Vol. 1, Lyon, April 10-13*, 1990, p. c2-621-c2-624
- [5] **HAMZIOUI, Louanes.** EEffet de P2O5 sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la solution solide Pb_{0.98}Ca_{0.02} [(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98} (Cr³⁺_{0.5}, Ta⁵⁺_{0.5})_{0.02}] O₃.. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider–Biskra, 2007
- [6] **Bounab, Karima.** Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT. Diss. chmie, 2015.
- [7] **FRAES, Kahoul.** Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dopé et détermination de la frontière morphotropique (FMP). Diss. Université de Biskra-Mohamed Khider, 2013.
- [8] **Z. He, J.M.R. Zhang, T. Li**, Fabrication and characterization of bilayered Pb (Zr, Ti) O₃ – Based ceramics, *Materials Letters* 56 2002.
- [9] **Z. He, J. Ma, R. Zhang**, Investigation on the microstructure and ferroelectric properties of porous PZT Ceramics. *Ceram. Int.* 30 [2004] 1353-1356.
- [10] **A. Boutarfaia et S.E. Bouaoud** , Tetragonal and Rhombohedral phase co-existence in the system : PbZrO₃-PbTiO₃-Pb (Fe_{1/5}, Ni_{1/5}, Sb_{3/5}) O₃. *Ceram. Int.* 22, 281-286, 1996.
- [11] **Aouragh Abdellatif.** *Effet du rapport Zr/Ti sur les propriétés piézoélectriques dans le système ternaire Pb_{0.98}Sr_{0.02}[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Zr_xTi_{1-x})_{0.88}]O₃ avec Zr/Ti varie entre 0.53 et 0.48. (Mémoire de Magister). Université de Kasdi Merbah – Ouargla. 2012*

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail s'inscrit dans le cadre de l'étude des céramiques piézoélectriques de type PZT et de structure pérovskite ABO_3 . L'intérêt présenté pour les céramiques piézoélectriques de type **PZT** nous a amené à synthétiser de nouveaux matériaux.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique concernant les céramiques et leurs propriétés. Ce matériau qui a ouvert beaucoup de perspectives intéressantes. Suivi du deuxième chapitre qui expose les méthodes d'élaboration de ce matériau.

Pour atteindre notre objectif, l'élaboration et la synthèse de notre céramique par la méthode « dite méthode classique » est mise en place. Elle nécessite relativement peu d'équipement. Un traitement thermique à différentes températures (1100°C, 1150°C, 1180°C, 1200°C et 1230°C) est appliqué sur ces échantillons pour suivre et observer leurs comportements.

Enfin dans les troisième et le quatrième chapitres des techniques d'analyses sont utilisées pour l'indentification morphologique et structurale de ce matériau ces techniques sont la diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie par infrarouge (IR) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Les différentes méthodes d'analyse exploitées ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- ✓ L'analyse IR pour les poudres calcinées à 900 °C montré l'existence d'une bande entre 480 cm^{-1} et 850 cm^{-1} qui est attribuée aux bandes de vibration de la liaison O-B-O. Elle caractérise la bande d'absorption de la structure pérovskite.
- ✓ Les observations par microscopie électronique à balayage MEB montrent des céramiques denses et une distribution étroite et homogène des grains dont la taille est de l'ordre de 1.65 μm – 2.14 μm .
- ✓ La répartition des grains est presque uniforme sur la totalité de la surface de l'échantillon, la taille moyenne des grains augmente avec l'augmentation de la température de frittage et l'augmentation du taux de Ca. Pour former une solution plus dense et presque non poreuse à la température 1200 °C. Pour tous les échantillons, on note qu'aucune phase de parasite comme le pyrochlore n'est observé sur les micrographies du MEB. Cette observation est confirmée par la diffraction des rayons X (DRX).
- ✓ L'étude par diffraction des rayons X a permis de confirmer l'existence de la phase PZT à 900 °C. Les diffractogrammes des différents échantillons frités à 1200°C montrent que la phase

PZT est de structure tétragonale et rhomboédrique. Les paramètres de maille de la phase (T+R) (a_R , a_T , c_T) sont sensibles aux taux de pourcentage de plomb.

- ✓ La composition N° 2 (0.97) est le meilleur lorsqu'elle a une densité plus élevée et une porosité plus faible, la taille moyenne des grains est plus élevée aussi. cela signifie que cette composition est la meilleure.

Les résultats obtenus de l'étude structurale et physique, nous ont permis de faire une corrélation entre la structure de PZT-CMMN et leurs propriétés physiques : en effet, on a pu conclure l'importance d'avoir des compositions de structures biphasiques (T+R), pour avoir de forte réponse : diélectrique (valeur maximale de permittivité diélectrique).

En conclusion, les résultats fiables obtenus pour la composition PZT-CMMN N° 02 (0.97) près de la FMP sont :

- ✓ Une structure uniforme (pas de phase parasite).
- ✓ Un faible Facteur de distorsion de 1.0325.
- ✓ Forte densité de 6.1211 g/cm^3 (96.36 % de la densité théorique).
- ✓ Forte permittivité diélectrique de 13253.45.
- ✓ Forte rigidité diélectrique de 5.586 kV/mm.
- ✓ Faibles pertes diélectriques 0.72 %.

Suite aux résultats trouvés on peut dire que la composition PZT 3% présente une meilleure densification et cela est confirmé par analyse (DRX, IR) d'une part, et mérite l'étude de ces propriétés piézoélectriques et diélectriques pour savoir si elle est adaptée aux applications industrielles d'autre part.

Résumé

Résumé :

L'objectif principal de ce travail repose sur la synthèse, la caractérisation structurale et physique d'un nouveau matériau en céramique de type PZT et de structure pérovskite ABO_3 . Nous sommes intéressés à l'étude du système ternaire

$Pb_xCa_{1-x}[(Mn_{1/3},Nb_{2/3})_{0.06}(Mg_{1/3},Nb_{2/3})_{0.06}(Zr_{0.50},Ti_{0.50})_{0.88}]O_3$ abrégé PZT-CMMN avec $0.98 \leq x \leq 0.95$.

Une substitution en site A a été réalisée afin d'améliorer ses propriétés physiques. Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par la méthode de synthèse par voie solide. Un traitement thermique a été appliqué sur ces compositions à différentes températures : 1100°C, 1150°C, 1180°C, 1200°C et 1230°C successivement dans le but d'optimiser la température de frittage optimale dans laquelle la densité des échantillons est maximale et donc le produit est de meilleures qualités physiques.

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées telles que : la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse IR, et l'étude d'électrique

Mots clés : Pérovskite / PZT // DRX / PZT-CMMN / MEB /Frittage.

Abstract:

The main objective of this work is about synthesis, structural and physical characterization of a new ceramics material PZT of perovskite structure ABO_3 .

We are interested in the study of the ternary system

$Pb_xCa_{1-x}[(Mn_{1/3},Nb_{2/3})_{0.06}(Mg_{1/3},Nb_{2/3})_{0.06}(Zr_{0.50},Ti_{0.50})_{0.88}]O_3$ abridge PZT-CMMN with $0.98 \leq x \leq 0.95$.

As substitution in the site A which was carried out in order to ameliorate its physical properties. The samples selected for this study were prepared by the method of synthesis in a solid way. A thermal treatment was applied to these compositions at different temperatures: 1100°C, 1150°C, 1180°C, 1200°C and 1230°C successively in order to optimize the sintering temperature where the density of ceramics is at maximum (near theoretical density) and therefore the product is better physical quality.

Different techniques of characterization were used such as scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) analysis and IR, and electrical study

Key words: Perovskite / PZT / DRX / PZT-CMMN / MEB / Sintering.

المخلص :

يرتكز الهدف الرئيسي من هذا العمل على اصطناع وتحديد الخصائص البنيوية لسيراميك النقي من نوع PZT ذو بنية البيروفسكيت. اهتمنا بدراسة النظام الثلاثي

$Pb_xCa_{1-x}[(Mn_{1/3},Nb_{2/3})_{0.06}(Mg_{1/3},Nb_{2/3})_{0.06}(Zr_{0.50},Ti_{0.50})_{0.88}]O_3$ يسمى PZT-CMMN حيث $0.98 \leq x \leq 0.95$.

تمت دراستنا بإجراء استبدال في الموقع A من أجل تحسين هذه الخصائص الفيزيائية. تم اصطناع مختلف عينات السيراميك وفق الطريقة الكلاسيكية للاصطناع الحراري للأكاسيد وقد تم تعريضها لدرجات حرارة مختلفة $1100, 1150, 1180, 1200, 1230^\circ$ لتحديد الحرارة المثالية التي عندها تكون كثافة السيراميك عالية وبالتالي تكون خصائصها الفيزيائية جيدة.

طبقت عدة طرق من أجل الدراسة: انعراج للأشعة السينية على المساحيق، المجهر الإلكتروني الماسح، وتحليل البنيوية مثل الجسيمات و دراسة الكهربية

الكلمات المفتاحية : التلييد / PZT / DRX / PZT-CMMN / MEB / بيروفسكيت