



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

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

N° d'ordre :

THESE
Pour Obtenir
Le Diplôme de Doctorat

Option : Chimie des Matériaux

Filière : Chimie
Présentée Par
Messai Bahia

Thème :

Elaboration et caractérisation de céramiques oxyfluorées :
 $\text{Pb}_{1-x} \text{Sr}_x[(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}(\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{0.05}]\text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$

Soutenu le : 16/10/2025

devant la commission d'examen :

Mr. DJANI Fayçal	Professeur	Université de Biskra	Président
Mr. MAKHLOUFI Rachid	MCA	Université de Biskra	Directeur de thèse
Mr. BEN MYA Omar	Professeur	Université d'Oued	Examineur
Mr. CHADLI Abdelhakim	MCA	Université de Biskra	Examineur
Mr. MAKHLOUFI Sofiane	MCA	Université de Djelfa	Examineur
Mr. OMARI Elies	MCA	Université de Biskra	Examineur

REMERCIEMENTS

Avant tous, nous remercions Allah le tout puissant, pour le courage et la patience qu'il nous a offert, afin de réaliser ce travail.

La thèse présentée ici est le résultat du travail effectué au sein de Laboratoire de recherche de Chimie Appliquée de la faculté des sciences exactes de l'université Mohamed Khider Biskra. Dieu merci d'avoir fait de mon parcours d'étude universitaire réussit et riche grâce à des personnes estimables que j'ai rencontrée et que je tiens à les remercier ici.

J'exprime d'abord ma profonde gratitude à Monsieur MAKHLOUFI Rachid, Maître de conférences (A) au département des sciences de la matière, filière chimie à la faculté des sciences exactes de l'Université de Biskra pour avoir encadré et dirigé ce travail avec une grande rigueur scientifique, sa disponibilité, ses conseils et la confiance qu'il m'a accordé pour réaliser ce travail.

Je tiens également à me souvenir et à rendre hommage à mon ancien directeur de recherche, le Pr. Ahmed Boutarfaia, qui n'est malheureusement plus parmi nous (que Dieu repose son âme au paradis).

Je remercie vivement Monsieur Pr. DJANI Fayçal Professeur au département des sciences de la matière, filière chimie à la faculté des sciences exactes de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je lui suis sincèrement reconnaissante pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je remercie Pr. BEN MYA Omar Professeur au Département de Génie des Procédés et de Génie Pétrochimique, Faculté de Technologie, Université d'El-Oued. Je remercie Dr. CHADLI Abdelhakim Maître de conférences (A) au département des sciences de la matière, filière chimie à la faculté des sciences exactes de l'Université de Biskra pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie **Dr. OMARI Ilyas** Maître de conférences (A) au département des sciences de la matière, filière chimie à la faculté des sciences exactes de l'Université de Biskra pour leur temps, leur expertise et leurs précieuses contributions qui ont enrichi cette thèse.

Je remercie **Dr. MAKHLOUFI Sofiane** Maître de conférences (A) au département des sciences de la matière, filière chimie à la faculté SESNV de l'Université de Djelfa pour leur temps, leur expertise et leurs précieuses contributions qui ont enrichi cette thèse.

À mes chers collègues docteurs et doctorants, **Rania Remmani, Aymen ben makhlouf, Rania Charif, Oumnia Racha Selmi et Chaima ben Barika**, dont le partage d'idées, les discussions stimulantes et le soutien mutuel ont rendu ce parcours doctoral plus enrichissant et mémorable. Votre amitié et votre camaraderie ont été un réconfort tout au long de ce voyage académique.

Je remercie également **Pr. SOLTANI Mohamed Toufik**, responsable de laboratoire de recherche physique photonique et nanomatériaux multifonctionnels (LPPNM) de l'université de Biskra pour l'analyse FTIR.

Mes remerciements vont également à **Mr. Ibrahim GASMI**, Ingénieur a laboratoire des rayons X, Université de Biskra pour l'analyse DRX et MEB.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance pour le soutien et les ressources fournis par le **Dr. Mourad NOUIRI** et son laboratoire. L'utilisation de leurs installations ainsi que les caractérisations réalisées dans leur laboratoire ont été déterminantes pour la bonne exécution de mes expériences.

Je remercie aussi Madame **Hayette BENMACHICHE**, chef service du laboratoire de chimie pour sa disponibilité, son aide. Sans oublier de remercier tous les techniciens et ingénieurs de laboratoire de chimie (**Gania, Zahira, Nadia, Yasmina, Dlale, morad et Lamjed**) et de laboratoire de physique Madame **Saida SIGHEROU** chef service du laboratoire de physique et **Abdelatif GAMRI** pour leur aide.

Je tiens également à saluer tous mes collègues rencontrés au cours de ces années passées et qui ont contribué à la bonne ambiance. Enfin, et surtout, j'aimerais remercier tous les membres de ma famille : mes parents, mes frères et mes sœurs, pour leur soutien tout au long de ces années, je remercie toutes personnes qui ont de près ou de loin contribué à ce travail.



DEDICACE

Je dédie ce travail à :

- *Mon cher père ABD ALKADER ; A chaque fois que je me souviens de toi j'ai des larmes aux yeux. De bonne grâce tu étais tout pour nous : Doux père ; Tendre père ; Vénérable père ; Tu resteras toujours pour nous un modèle et un exemple de vie. Merci pour tous ce que tu as fait pour nous.*
- *Ma chère mère ; Nous avons été guidés par ton amour, tes multiples conseils, tes bénédictions et sacrifices.*
- *Mes frères : ABD ALLAH, BRAHIM (Rabi yarhmo), SAIF EDDINE. Et TAKI EDDIN.*
- *Mes très chères sœurs : Naima, Rabiha.*
- *Et tous les collègues.*

BAHIA MESSAI

Résumé

Cette recherche explore la synthèse et la caractérisation électrique du titanate de plomb zirconate modifié par SrF_2 , de formule $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Zr}_{0.43}\text{Ti}_{0.52})(\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{0.05}\text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$, désigné sous le nom de céramiques PZT-SASF. La synthèse a été réalisée par méthode à l'état solide, en se concentrant sur les propriétés proches de la zone de transition morphotropique (FMP). Les échantillons ont été analysés à l'aide de diverses techniques de laboratoire. La formation des phases a été étudiée par diffraction des rayons X sur poudre (DRX). Cette analyse a révélé la coexistence des phases tétragonale et rhomboédrique. L'examen microstructural par microscopie électronique à balayage (MEB) a montré une distribution non uniforme de gros grains et la présence de quelques pores de taille micrométrique. Des mesures d'impédance et de module électrique ont été effectuées dans une gamme de fréquences de 0,1 kHz à 1 MHz et à des températures comprises entre 300 et 700 K. Les résultats ont mis en évidence l'influence de la structure granulaire sur les propriétés capacitatives et résistives. Le diagramme de Nyquist a montré la contribution des grains à la résistance et à la capacité. Un circuit électrique approprié a été utilisé pour l'analyse du circuit équivalent. Des procédures d'ajustement ont été mises en œuvre à toutes les températures afin de déterminer les valeurs de résistance et de capacité des grains. L'incorporation des ions Sr^{2+} sur le site Pb et des ions F^- sur le site O a permis d'améliorer la constante diélectrique à des températures élevées.

Mots clés : Céramiques PZT-SASF ; Synthèse à l'état solide ; Spectroscopie d'impédance ; Constante diélectrique.

Abstract

This research explores the synthesis and electrical characterization of SrF₂-modified lead zirconate titanate $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Zr}_{0.43}\text{Ti}_{0.52})(\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{0.05}\text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$, referred to as PZT-SASF ceramics. The synthesis was completed using solid-state method, focusing on properties near the morphotropic phase boundary (MPB). The samples were analyzed using various laboratory techniques. Phase formation was studied using powder X-ray diffraction (XRD). This analysis revealed the coexistence of tetragonal and rhombohedral phases. Microstructural examination with scanning electron microscopy (SEM) showed a non-uniform distribution of large grains and some micro-sized pores. Impedance and electric modulus measurements were performed over a frequency range of 0.1 kHz to 1 MHz and temperatures from 300 to 700 K. The results demonstrated the influence of grain structure on capacitive and resistive properties. The Nyquist plot revealed how grains contribute to resistance and capacitance. An appropriate electrical circuit was used for equivalent circuit analysis. Fitting procedures were implemented across all temperatures to determine grain resistance and capacitance values. The incorporation of Sr^{2+} ions at the Pb-site and F^- ions at the O-site enhanced the dielectric constant at higher temperatures.

Keywords: PZT-SASF ceramics; Solid-state synthesis; Impedance spectroscopy; Dielectric constant.

الملخص

هذه الدراسة تتناول عملية تصنيع وتوصيف الخواص الكهربائية لمركب تيتانات الزركونات الرصاصية المعدلة بـ SrF_2 ، ذات الصيغة $(\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{0.05}\text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$ $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Zr}_{0.43}\text{Ti}_{0.52})$ ، والتي يُشار إليها باسم سيراميك PZT-SASF. تم إنجاز عملية التصنيع باستخدام طريقة الحالة الصلبة، مع التركيز على الخصائص بالقرب من حدود الطور المورفوتروبي (MPB). تم تحليل العينات باستخدام تقنيات مخبرية متعددة. درست تشكيلات الأطوار باستخدام حيود الأشعة السينية على مسحوق (XRD)، وكشفت هذه التحاليل عن وجود طورين متعايشين هما الطور الرباعي والطور المعيني. أظهر الفحص المجهرى البنيوي باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) توزيعاً غير منتظم لحبيبات كبيرة وبعض المسام المجهرية. أُجريت قياسات المعاوقة والمودول الكهربائي ضمن مجال تردد يتراوح بين 0.1 كيلوهرتز إلى 1 ميغاهرتز ودرجات حرارة من 300 إلى 700 كلفن. أظهرت النتائج تأثير بنية الحبيبات على الخصائص السعوية و المقاومة. وكشف مخطط نيكويست (Nyquist) عن كيفية مساهمة الحبيبات في المقاومة والسعة. استُخدم دائرة كهربائية مناسبة لتحليل الدارة المكافئة، وتم تنفيذ عمليات ملائمة للبيانات عبر جميع درجات الحرارة لتحديد قيم مقاومة وسعة الحبيبات. عزز دمج أيونات Sr^{+2} في موقع الرصاص (Pb) وأيونات F^- في موقع الأوكسجين (O) من الثابت العازل عند درجات الحرارة العالية.

الكلمات المفتاحية: سيراميك PZT-SASF؛ تصنيع بالحالة الصلبة؛ مطيافية الممانعة؛ الثابت العازل.

SOMMAIRE

SOMMAIRE :

Remerciement	
Dédicace	
Sommaire	i
Liste des figures.....	vi
Liste des tableaux.....	x
Liste des Abréviations et symboles	xii
Liste des publications et conférences.....	xiii
Introduction Générale	1

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction	9
I.2. Définitions et notions fondamentales.....	9
I.3. Propriétés physiques des matériaux céramiques.....	11
I.3.1. La piézoélectricité.....	11
I.3.1.1. Définition	11
I.3.1.2. La symétrie macroscopique.....	13
I.3.1.3. Classification et application des matériaux piézoélectriques	15
I.3.2. La pyroélectricité	16
I.3.3. La ferroélectricité.....	17
I.3.3.1. Classification des matériaux ferroélectriques.....	17
I.3.3.1.1. Propriétés des ferroélectriques « durs » et « doux »	18
I.3.3.1.2. Propriété des matériaux ferroélectriques classiques et relaxeurs	19
I.3.3.1.2.1. les propriétés diélectriques	19
Permittivité et Pertes diélectriques	19
L'évolution thermique du constante diélectrique relatif ϵ_r' à fréquence constante	21
L'évolution thermique du constant diélectrique relatif réel à fréquences croissantes	23

I.4. Les céramiques ferroélectriques à structure pérovskite (PZT)	26
I.4.1. Les zircono-titanate de plomb (PZT)	28
I. 4.1.1. Introduction.....	28
I. 4.1.2. Structure	28
I.4.1.2.1. Les structures pérovskites simples	30
I.4.1.2.2. Les structures pérovskites complexes	30
I.4.2. Condition de stabilité de la structure pérovskite.....	30
I.4.2.1. Condition d'électro neutralité :	30
I.4.2.2. Condition géométrique.....	31
I.4.2.3. Condition stœchiométrique	31
I.4 .3. Solution solide de PZT	32
I.4. 3.1. Diagramme de phase des solutions solides de PbZrO_3 et PbTiO_3	32
I.4.3.2. Effet du dopage sur les propriétés des matériaux PZT	33
I.4.3.2.1. Dopants isovalents	34
I.4.3.2.2. Dopants donneurs.....	35
I. 4.3.2.3. Dopants accepteurs	36
Références bibliographiques	39

CHAPITRE II : ETUDE EXPERIMENTALE

II.1. Introduction	45
II.2. Méthode céramique	45
II.3. Mode de préparation des échantillon.....	47
II.3.1. Produits de départ	47
II.3.2. Précurseurs	47
II.3.2.1. Oxyde de plomb(II) (PbO).....	47
II.3.2.2. Dioxyde de zirconium (ZrO_2).....	49

II.3.2.3. Dioxyde de titane (TiO_2).....	49
II.3.3. Dopants	49
II.3.3.1. Al_2O_3	50
II.3.3.2. Sb_2O_5	50
II.3.3.3. SrF_2	51
II.4 .Processus d'élaboration	52
II.4.1. Mélangeage et broyage	54
II.4.2. Traitement thermique (calcination)	55
II.4.3. Second broyage	56
II.4.4. Mise en forme	56
II.4.5. Frittage	56
II.5 .Techniques de caractérisation	59
II.5.1. La diffraction de rayons X (DRX)	59
II.5.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	63
II.5.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	64
II.5.4. Densité	66
II.5.5. Mesure par spectroscopie d'impédance	67
Références bibliographiques	69

CHAPITRE III : PROPRIETES STRUCTURALES ET MICROSTRUCTURALES DES CERAMIQUES A BASE DE PZT

III.1. Introduction	74
III. 2. Synthèse	74
III.2.1 Matières premières (Produits de départ)	74
III.2.2. Choix de Composition	75
III.3. Résultats et discussion	77

III.3.1. Analyse par diffraction des rayons X des poudres PZT-SASF faible dopage calcinées	77
III.3.2. Frontière de Phase Morphotropique (MPB)	82
III.3.3. Facteur de Tolérance	86
III.3.4. Analyse par spectrométrie infrarouge (FTIR)	88
III.3.5. Densité	90
III.3.5.1 Effet de la température sur la densité	91
III.3.5.2 Effet de la substitution du strontium sur la densité	93
III.3.6. Analyse par MEB	94
III.3.6.1. Effet de la substitution du strontium sur la taille moyenne des grains.....	97
III.4. Conclusion.....	98
References bibliographiques	99

**CHAPITRE IV : ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DE LA
SOLUTION SOLIDE PZTSASF AU VOISINAGE DE LA FRONTIERE
MORPHOTROPIQUE DE PHASE.**

IV.1. Introduction	103
IV. 2. Caractéristiques diélectriques	103
IV.2.1. Analyse par spectroscopie d'impédance	103
IV.2.2. Analyse de Nyquist	106
IV.2.3. Permittivité relative.....	107
IV.2.4. Températures de Curie	110
IV.2.5. La tangente de perte diélectrique	112
IV.2.6. Conductivité électrique	116
IV.3. Conclusion	120
References bibliographiques	121

SOMMAIRE

CONCLUSION GENERALE	125
ANNEXE	126

LISTE DES FIGURES:

Figure	page
Figure I.1: Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores.	10
Figure I.2: Effet piézoélectrique directe.	12
Figure I.3: Effet piézoélectrique inverse.	13
Figure I.4: Relations entre les différentes classes cristallines et les propriétés électriques.	14
Figure I.5: Cycle d'hystérésis d'un matériaux ferroélectrique.	15
Figure I.6: Représentation schématique d'un condensateur.	19
Figure I.7: Evolution de l'inverse de la permittivité diélectrique en fonction de la température.	23
Figure I.8: Variation de ϵ'_r en fonction de la température à différentes fréquences ω dans le cas d'un ferroélectrique classique (a) ou relaxeur (b).	24
Figure I.9 : Schéma d'une transition type ordre- désordre dans un ferroélectrique.	25
Figure I.10: Les classes principales des céramiques piézoélectriques.	27
Figure I.11: Structure de la pérovskite.	29
Figure I.12: Diagramme de phase du $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$.	33
Figure I.13 : Défauts créés dans le réseau du PZT après la substitution par des ions donneurs (a) ou accepteurs (b).	38
Figure II.1 : Illustration schématique de l'importance du broyage dans l'homogénéisation du mélange réactionnel et de son rôle dans l'accroissement des surfaces d'échange.	46
Figure II.2 : Mortier et pilon (a) en porcelaine et (b) en verre, utilisés pour le broyage manuel des poudres.	46

Figure II.3 : Les étapes de préparation et de caractérisation de la solution solide.	53
Figure II.4 : Les étapes de broyage.	54
Figure II.5 : Poudre calcinée dans un four programmable.	55
Figure II.6 : Schéma des cycles de calcination.	56
Figure II.7 : (a) : La presse utilisée pour la préparation des pastilles, (b) : Les échantillons sous forme pastilles avant le frittage.	56
Figure II.8 : Les mécanismes de transfert de matières durant le frittage.	58
Figure II.9 : Dispositif de frittage.	59
Figure II.10 : Schéma représentant l'application de la loi de Bragg.	60
Figure II.11 : Schéma d'un diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano.	61
Figure. II.12 : Diffractomètre de rayons X (DRX) Rigaku Mini Flex 600.	63
Figure. II. 13 : Microscope Electronique à Balayage MEB (TESCAN VEGA3).	64
Figure. II. 14 : Le spectrophotomètre de marque PerkinElmer FT-IR Spectrum Two.	65
Figure II.15 : Un palmer électronique.	67
Figure II. 16 : Schéma du dispositif de mesure des grandeurs diélectriques en fonction de la température et la fréquence.	68
Figure III.1 : Les étapes de synthèse de PZT- SASF par la méthode céramique.	76
Figure III.2 : Diffractogramme de la composition PZT-SA avec $x = 0$.	77
Figure III.3 : Diffractogramme de la composition PZT-SASF avec $x = 0.02$.	78
Figure III.4 : Diffractogramme de la composition PZT-SASF avec $x = 0.04$.	78
Figure III.5 : Diffractogramme de la composition PZT-SASF avec $x = 0.06$.	79

Figure III.6 : Diffractogramme de la composition PZT-SASF avec $x = 0.08$.	79
Figure III.7 : Diffractogramme de la composition PZT-SASF avec $x = 0.1$.	80
Figure .III.8 : Les Diagrammes de rayons X pour tous échantillons PZT-SASF calcinées à 1000 et 1100°C.	81
Figure III.9 : Diffractogramme XRD des échantillons $Pb_{1-x}Sr_x [(Zr_{0.52}, Ti_{0.43}) (Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}] O_{3-x}F_{2x}$.	81
Figure III.10 : Déconvolution des pics simulés dans la plage angulaire 2θ comprise entre 42° et 46° , accompagnée de l'estimation des fractions volumiques des phases tétragonale (T) et rhomboédrique (R) du composé $Pb_{1-x}Sr_x(Zr_{0.52}Ti_{0.43}(Al_{0.5}Sb_{0.5})_{0.05})O_{3-x}F_{2x}$.	85
Figure III.11 : Evolution des fractions de phases R (rhomboédrique) et T (tétragonale) en fonction de la teneur en Sr.	86
Figure III.12 : Évolution du facteur de tolérance τ en fonction de la teneur en strontium (x) dans le composé $Pb_{1-x}Sr_x (Zr_{0.52}Ti_{0.43}(Al_{0.5}Sb_{0.5})_{0.05}) O_{3-x}F_{2x}$.	88
Figure III.13 : Spectre d'absorption IR pour les différentes compositions ($x=0$, $x=0.2$, $x=0.4$, $x=0.6$, $x=0.8$ et $x=1$) $Pb_{1-x}Sr_x [(Zr_{0.52}, Ti_{0.43}) (Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}] O_{3-x}F_{2x}$ après la calcination.	89
Figure III.14 : Influence de la température de frittage sur la densité des céramiques $Pb_{1-x}Sr_x(Zr_{0.52}Ti_{0.43}(Al_{0.5}Sb_{0.5})_{0.05})O_{3-x}F_{2x}$.	92
Figure III.15 : Variation de la densité des céramiques $Pb_{1-x}Sr_x (Zr_{0.52}Ti_{0.43}(Al_{0.5}Sb_{0.5})_{0.05}) O_{3-x}F_{2x}$ en fonction du taux de substitution du strontium, fritté à $1250^\circ C$.	93
Figure III.16 : Les micrographes de PZT SASF $x= 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ et 0.1 .	96
Figure III.17 : La taille moyenne des grains de $Pb_{1-x}Sr_x (Zr_{0.52}Ti_{0.43} (Al_{0.5} Sb_{0.5})_{0.05}) O_{3-x}F_{2x}$.	97
Figure III.18 : La taille moyenne des grains en fonction de la substitution du strontium.	97

Figure IV. 1 : Variation de la partie réelle de l'impédance (Z') en fonction de la fréquence et de la température pour toutes les compositions PZT-SASF.	104
Figure IV.2 : Variation de la composante imaginaire de l'impédance (Z'') en fonction de la fréquence et de la température pour différentes compositions de PZT-SASF.	105
Figure IV.3 : Diagrammes de Nyquist des céramiques PZT-SASF.	106
Figure IV.4 : Variation de la permittivité relative (ϵ_r) en fonction de la température à différentes fréquences pour les céramiques PZT-SASF.	109
Figure IV.5 : Variation des températures de Curie (T_C) des céramiques PZT-SASF.	110
Figure IV.6 : Dépendance de la température de Curie (T_C) en fonction de la teneur en SrF_2 pour les céramiques PZT-SASF.	111
Figure IV.7 : Variation de la tangente de perte en fonction de la fréquence pour les céramiques PZT-SASF.	114
Figure IV.8 : Variation de la conductivité en fonction de la fréquence à différentes températures pour les céramiques PZT-SASF.	116
Figure IV.9 : Variation de $\ln(\sigma_{dc}/T)$ en fonction de $10^4/T$ pour les céramiques PZT-SASF.	118

LISTE DES TABLEAUX:

Tableau	Page
Tableau I.1 : Applications des matériaux piézoélectriques.	16
Tableau I.2 : Les éléments de comparaison entre les matériaux ferroélectriques classiques et relaxeurs.	26
Tableau I.3 : Effets comparatifs des dopants dans le PZT.	37
Tableau II.1 : Caractéristiques des produits de départ.	47
Tableau II.2 : Fiche technique de l'oxyde de plomb (PbO).	48
Tableau II.3 : Fiche technique du dioxyde de zirconium (ZrO ₂).	48
Tableau II.4 : Fiche technique du dioxyde de zirconium (TiO ₂).	49
Tableau II.5 : Fiche technique de l'oxyde d'aluminium (Al ₂ O ₃).	50
Tableau II. 6 : Fiche technique du pentoxyde d'antimoine (Sb ₂ O ₅).	51
Tableau II.7 : Fiche technique du pentoxyde d'antimoine (SrF ₂).	51
Tableau III.1 : Nature et pureté des produits utilisés dans nos synthèses.	75
Tableau III. 2 : Compositions choisies pour notre étude.	75
Tableau III. 3 : Région de coexistence des phases Tétragonale – Rhomboédrique avec l'indexation des plans correspondants.	83
Tableau III.4 : Valeurs du facteur de tolérance τ pour les échantillons Pb _{1-x} Sr _x (Zr _{0.52} Ti _{0.43} (Al _{0.5} Sb _{0.5}) _{0.05}) O _{3-x} F _{2x} .	87

LISTE DES TABLEAUX

Tableau IV.1 : Valeurs de l'énergie d'activation E_a pour les céramiques PZT-SASF.	119
---	------------

Liste des abréviations et symboles

- **A** : Surface du disque céramique
- **Å** : Angstrum
- **AC** : Courant alternatif
- **C** : Capacité (Farad)
- **C₀** : Capacité de charge libre
- **C_p** : Capacité en parallèle
- **d** : Densité.
- **D_C** : Courant continu
- **DRX** : Diffraction des rayons X
- **e** : Epaisseur
- **ε** : permittivité
- **ε₀** : permittivité de vide
- **ε_r** : permittivité relative
- **FE** : Ferroélectrique
- **FMP** : frontières morphotropique de phase
- **FTIR** : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
- **MEB** : Microscopie électronique à balayage
- **PE** : Pyroélectrique
- **PZT** : Titano-zirconate du plomb $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$
- **PZTAS** : $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}(\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{0.05})\text{O}_3$
- **PZTSASF** : $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}(\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{0.05})\text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$
- **T_C** : Température de Curie

- **$\text{tg}\delta_{\text{RT}}$** : Tangente de perte diélectrique à température ambiante
- **$\text{tg}\delta_{\text{TC}}$** : Tangente de perte diélectrique à la température de Curie
- **T_m** : Température maximale qui correspond à une permittivité maximale (dans un relaxer).
- **Z'** : Partie réelle de l'impédance
- **Z''** : Partie imaginaire de l'impédance
- **δ** : l'angle de perte diélectrique
- **ρ** : résistivité
- **σ** : conductivité électrique
- **σ_{AC}** : Conductivité en courant alternatif
- **σ_{DC}** : Conductivité en courant continu
- **Φ** : diamètre
- **ω** : Fréquence angulaire

LISTE DES PUBLICATIONS

- ✓ **B. Messai**, R. Makhoulfi, A. Keziz et al. "Integrated study of morphology, structure, and dielectric behavior in PZT-SASF ceramics at the morphotropic phase boundary," Ceram. Int., 2025.
- ✓ A. Benmakhlouf, R. Makhoulfi, A. Boutarfaia, **B. Messai** et al. "The effect of Barium substitution on the structural and dielectric properties of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}(\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{0.05})\text{O}_3$ ceramics at the morphotropic phase boundary," J. Ovonic Res., vol. 19, no. 3, 2023.
- ✓ R. Remmani, R. Makhoulfi, A. Boutarfaia, M. Roumani, AR. Canales, **B. Messai**. (2021). Traitement des eaux souterraines d'Ilizi par la gomme d'acacia (élimination de la pollution organique). Journal Algérien des Régions Arides, 14(2).
- ✓ R. Makhoulfi, S. Hachani, A. Fettah, **B. Messai**, (2022). Wet Chemical Synthesis of $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ Used as an Effective Photocatalyst for Methylene Blue and Crystal Violet Degradation under Visible Light Irradiation. Journal Annales de Chimie - Science des Matériaux (acsm), Vol. 46, No. 2, April, 2022, pp. 69-74.

Participation aux conférences

- ☑ R. Remmani, A. Boutarfaia, M. Miladi, M. Mesnoua, M. Roumani, **B. Messai**. Optimisation des conditions de préparation pour activer carbone des pierres de datte (Phoenix Dactylifera L.) par activation chimique à l'aide de la méthodologie de surface de réponse. Affiche présentée à : à la **1ère conférence internationale** sur l'énergie durable et les matériaux avancés (IC-SEAM'21), Université de Ouargla ; avril 2021 ; Ouargla, Algérie.
- ☑ R. Remmani, R. Makhoulfi, N. Bouzidi, M. Miladi, **B. Messai**. Élimination des colorants toxiques par l'argile Mchounche : équilibre, cinétique et études thermodynamiques. Présenté à : Présentation orale au **Colloque Maghrébin** sur l'Eau et l'Environnement dans les Zones Arides et Semi-Arides (CMEEZASA'2021), Université de Biskra ; mars 2021 ; Biskra, Algérie.
- ☑ **B. Messai**, R. Makhoulfi, A. Boutarfaia, The structural refinement of PZT by the Rietveld method (full prof). Affiche présentée à : Présentation d'affiches à la **1ère conférence**

internationale sur l'énergie durable et les matériaux avancés (IC-SEAM'21), Université de Ouargla ; avril 2021 ; Ouargla, Algérie.

- ☑ **B. Messai**, R. Makhloufi. Elaboration and characterization of oxyfluorinated ceramics of PZT. Présenté à : Présentation d'affiches à la **2^{ème} Symposium International** sur la Chimie des Matériaux, 16-20 May 2021, Boumerdes- Algérie Affiliation : Université M'Hamed Bougara de Boumerdes.
- ☑ **B. Messai**, R. Makhloufi. Synthesis and Structural refinement of SrF_2 and BaF_2 fluorides by the Riveted method (full prof). Présenté à : Présentation d'affiches à la **2^{ème} Symposium International** sur la Chimie des Matériaux, 16-20 May 2021, Boumerdes- Algérie Affiliation : Université M'Hamed Bougara de Boumerdes.
- ☑ **B. Messai**, R. Makhloufi, W. Tair, Z. Zekri, A. Benmakhlouf. Synthèse et étude de l'activité photocatalytique de Sb_2S_3 pour le traitement des eaux usées destinées à l'irrigation agricole. Présenté à Présentation d'affiches à la **1^{er} Séminaire National** En Sciences Agronomiques : Recherche A Vision Économique En Sciences Agronomiques. : 15-16 Juin 2021, Université de M'Sila Affiliation : Université de M'sila.
- ☑ **B. Messai**, R. Makhloufi. Effet de la substitution du plomb par le strontium sur la structure perovskite des solutions solides : $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x (\text{Zr}_{0,52}, \text{Ti}_{0,43} \text{Al}_{0,025}\text{Sb}_{0,025})\text{O}_3$ Présenté à : Présentation orale au **1st International Congress** of Physics. 17 August 2021 Ankara, Turkey.
- ☑ **B. Messai**, R. Makhloufi. Synthesis and characterization of fluoroperovskite type compositions PZT : $(1-x) \text{PZT} - x\text{SrF}_2$. Présenté à: Présentation orale au **The first International Conference** on Thin Films & Nanotechnology: Knowledge, Leadership, and Commercialization (ICTN-KLC). 24-26 August 2021, Delhi, India, Affiliation : Indian Institute of Technology Delhi.
- ☑ **B. Messai**, R. Makhloufi, W. Tair, Z. Zekri, A. Benmakhlouf. Synthesis and study of the photocatalytic activity of Sb_2O_3 for the treatment of wastewater intended for agricultural irrigation. Présenté à : Présentation d'affiches à la **Séminaire National** sur le Traitement de la Biocorrosion par les Biotechnologies et la Chimie Verte (SNTBBCV). 15 Septembre 2021, Boumerdes- Algérie Affiliation : Université M'Hamed Bougara de Boumerdes.
- ☑ **B. Messai**, R. Makhloufi. Synthesis and characterization of fluoroperovskite KZnF_3 compound. Présenté à : Présentation orale au **The 9th Jordan International** Chemical Engineering Conference (JICHEC9). 12-14 octobre 2021, Jordan.

- ☑ **B. Messai**, R. Makhloufi. H. Naoia .Structural refinement of CaF_2 and MgF_2 fluorides by the Rietveld method. Présenté à: Présentation de Poster au **The 9th Jordan International Chemical Engineering Conference (JICHEC9)**. 12-14 octobre 2021, Jordan.
- ☑ A. Benmakhlouf, R. Makhloufi, W. Tair, **B. Messai**. Synthesis and characterization of Sb_2O_3 and study of their photocatalytic activity. Présenté à : Présentation de Poster au **The 9th Jordan International Chemical Engineering Conference (JICHEC9)**.12-14 octobre 2021, Jordan.
- ☑ **B. Messai**, R. Makhloufi. Synthesis and characterization of compounds of the fluoroperovskite KMgF_3 . Présenté à : Présentation orale au **the first International Conference on Energy, Thermo-fluids and Materials Engineering, ICETME** , 01 Janvier 2022. Algeria.
- ☑ **B. Messai**, R. Makhloufi. A. Benmakhlouf. Synthesis and characterization of $\text{NiO} - \text{K}_3\text{NiF}_6$ composite by solid-state method Présenté à: Présentation orale au the **1st international conference on chemical matters and environment preservation IC-CMEP'22**. 09-10 March 2022, Ouargla, Algeria.
- ☑ **B. Messai**, R. Makhloufi. A. Benmakhlouf. Reaction of MgCl_2 with KF at high temperature in atmospheric environment. Présenté à: Présentation orale au the **1st International Conference on Materials Sciences and Technology (MatScience-2022)**m December 2022. Abbes Laghrour- Khenchela University, Algeria.
- ☑ **B. Messai**, R. Makhloufi. A. Benmakhlouf. Structural and Electrical Characteristics of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Zr}_{0.43}\text{Ti}_{0.52})(\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{0.05}\text{O}_3$. Ceramic near the Morphotropic Phase Boundary. Présenté à: Présentation orale au the **3rd International Hasankeyf Scientific Research And Innovation Congress**. December 2022, BATMAN / TURKEY.
- ☑ **B. Messai**, R. Makhloufi. Structural and Electrical Characteristics of $\text{Pb}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}(\text{Zr}_{0.43}\text{Ti}_{0.52})(\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{0.05}\text{O}_3$. Ceramic. Présenté à: Présentation orale au **The 4th. International Antalya Scientific Research and Innovative Studies Congress**. May 2023. Antalya, Turkiye.
- ☑ A. Ben Makhlouf, R. Makhloufi, A. Boutarfaia, **B. Messai**, Evolutions of the BaF_2 substituent on crystal structure in oxyfluoride ceramicstype $\text{PZT} : \text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43})(\text{Al}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})_{0.05}\text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$. Présenté à : Présentation de Poster au **1st International Webinar on Biological and Chemical Engineering**. Saad Dahlab University, Blida-1, Algeria.
- ☑ A. Ben Makhlouf, R. Makhloufi, Z. Zekri, **B. Messai**, Importance of the relationship between synthetic methods and the photocatalytic activity of Sb_2O_3 . Présenté à : Présentation de Poster au the **1st International Conference of Environmental Biotechnology and Biodiversity (ICEBB 2021)**. December 2021, Algeria.

- ☑ **B. Messai**, R. Makhloufi. Synthesis and Impedance Analysis of $\text{Sr}^{2+}/\text{F}^{-}$ Co-Doped PZT Ceramics Across the Morphotropic Phase Boundary, Présenté à: Présentation orale au **6th International Conference** on Engineering and Applied Natural Sciences on June 23-24 in 2025 in Konya, Turkey.
- ☑ **B. Messai**, R. Makhloufi. Influence of Solid-State Reaction Parameters on the Microstructure and Dielectric Properties of $\text{Pb}_{0.94}\text{Sr}_{0.06} [(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}) (\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{0.05}] \text{O}_{2.94} \text{F}_{5.88}$ Ceramics, Présenté à: Présentation orale au **5th International Conference** on Scientific and Innovative Studies ICSIS 2025 July 15 – 16 in 2025 at Konya/Turkey.
- ☑ **B. Messai**, R. Makhloufi. Microstructural and Dielectric Analysis of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x [(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}) (\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{0.05}] \text{O}_{3-x} \text{F}_{2x}$ Ceramics Across MPB Region Présenté à: Présentation orale au **5th International Conference** on Scientific and Innovative Studies ICSIS 2025 July 15 – 16 in 2025 at Konya/Turkey.
- ☑ **B. Messai**, R. Makhloufi. STRUCTURAL AND ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF SRF_2 -MODIFIED PZT CERAMICS NEAR THE MORPHOTROPIC PHASE BOUNDARY Présenté à: Présentation orale au **5th International Conference** on Scientific and Innovative Studies ICSIS 2025 July 15 – 16 in 2025 at Konya/Turkey.

INTRODUCTION

GENERALE



Introduction générale

Les céramiques à base de titano-zirconate de plomb (PZT), dont la formule chimique est $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, ont suscité un vif intérêt au cours des quatre dernières décennies. Ceci est principalement dû à leurs remarquables propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques. Les céramiques PZT présentent une structure pérovskite, essentielle à leurs propriétés fonctionnelles [1-3]. Selon sa composition, le PZT peut exister sous différentes phases, comme la phase tétragonale (avec une réponse piézoélectrique plus élevée) ou la phase rhomboédrique. La zone de limite de phase morphotrope (FMP), où coexistent les phases tétragonale et rhomboédrique, est particulièrement intéressante car elle améliore les propriétés piézoélectriques grâce à une plus grande variabilité de l'orientation du matériau. De ce fait, ces matériaux trouvent de nombreuses applications dans divers domaines, notamment la fabrication de modulateurs, la production de condensateurs, les capteurs infrarouges, les obturateurs optiques, les nanogénérateurs et bien d'autres [4-6].

Les propriétés des céramiques PZT peuvent être efficacement modifiées par l'incorporation de cations dopants aux sites A et B. Trois principaux types de dopants peuvent être introduits dans la matrice PZT, chacun ayant une fonction spécifique. Le premier type est celui des dopants isovalents, qui impliquent la substitution partielle des ions Pb^{2+} , Ti^{4+} et Zr^{4+} par d'autres cations possédant des valences chimiques et des rayons ioniques similaires. Cette substitution vise à abaisser le point de Curie et à augmenter la permittivité du matériau. Le second type est celui des dopants doux, qui impliquent la substitution d'ions tels que Sb^{3+} , Bi^{3+} , Nd^{3+} et La^{3+} [7-16]. Ces dopants ont été choisis pour améliorer le coefficient de couplage piézoélectrique, la permittivité relative et la résistivité des céramiques PZT. L'introduction de ces ions permet d'améliorer les performances globales du matériau en termes de propriétés piézoélectriques et diélectriques. Enfin, le troisième type est celui des dopants durs, qui comprennent des ions tels que Co^{3+} , Sc^{3+} , K^+ , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Cr^{3+} et In^{3+} [17-23]. Ces dopants sont utilisés pour augmenter la dureté des céramiques PZT. En remplaçant certains ions par ces équivalents plus durs, la résistance mécanique et la durabilité du matériau peuvent être améliorées.

De nombreux rapports scientifiques ont démontré de manière constante que les céramiques PZT situées près de la limite de phase morphotrope (FMP) présentent une réponse diélectrique remarquable et une constante de couplage électromécanique élevée. La FMP désigne la région où se produit une transition de phase entre les phases ferroélectriques tétragonale et rhomboédrique, transition qui peut être induite par ajustement de la composition ou application d'une pression mécanique. Les chercheurs ont consacré une attention particulière à l'étude de cette limite de phase, car elle représente un point critique où le matériau présente des propriétés optimales pour diverses applications. Les dopants jouent un rôle crucial dans le déplacement des limites de la FMP vers la droite ou vers la gauche. La localisation de la limite de phase morphotropique peut être influencée, ce qui entraîne des modifications des propriétés du matériau. Malgré des efforts considérables consacrés à la compréhension de la nature et de la composition de cette limite, des désaccords importants subsistent entre les chercheurs [24].

L'objectif de la présente étude était de synthétiser des céramiques $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x (\text{Zr}_{0,43}\text{Ti}_{0,52}) (\text{Al}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_{0,05}\text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$, dites PZT-SASF, par voie solide, en incorporant Sr^{+2} et F^- comme agents de substitution. Des techniques de caractérisation complètes, notamment la DRX, le MEB, la FTIR et l'analyse électrique, ont été utilisées pour étudier les échantillons synthétisés, afin d'optimiser leurs caractéristiques d'impédance (résistive) et de module (capacitif). En analysant ces propriétés, l'étude visait à approfondir notre compréhension des céramiques PZT synthétisées et de leur potentiel pour diverses applications dans des domaines tels que l'électronique, les capteurs, les actionneurs et les dispositifs de récupération d'énergie.

Cette thèse se compose, après une introduction générale, de quatre chapitres :

Le chapitre I, est consacré à une présentation générale sur la piézoélectricité ainsi qu'à une revue bibliographique sur le comportement des céramiques type PZT sous fortes sollicitations.

Le chapitre II, est consacré à la présentation des techniques expérimentales pour l'élaboration des échantillons par voie classique de synthèse à l'état solide ; la caractérisation structurale par diffraction des rayons X sur poudre et les différentes techniques expérimentales pour les caractérisations physiques.

Le chapitre III, est consacré à les caractéristiques structurales et microstructurales des céramiques synthétisées ont été interprétées, y compris les résultats de la DRX, les spectres FTIR et les images MEB. De plus, ce chapitre a présenté le facteur de tolérance, les paramètres de maille et la densité des échantillons céramiques.

Le dernier chapitre, s'est concentré sur la spectroscopie d'impédance, en examinant spécifiquement les parties imaginaires et réelles de l'impédance à travers les diagrammes de Nyquist. L'influence de la température, de la fréquence et de la substitution du strontium sur diverses propriétés électriques, telles que la permittivité diélectrique et la conductivité alternative (AC), a été étudiée et discutée de manière approfondie.

Enfin, nous clôturons ce mémoire par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats essentiels de notre travail de recherche.

Références bibliographiques

- [1] Ma, Y., Zhao, M., Wang, L., Zhang, D., Zhang, M., Li, Z., ... & Yan, Y. (2024). Improving performances of PZT-PMS-PMT ceramics through rational tuning of Al³⁺-ion doping. *Ceramics International*, 50(18), 32830-32840.
- [2] Amin, R., Samantaray, K., Rini, E. G., Bhaumik, I., & Sen, S. (2021). Grain and grain boundary contributions to AC conductivity in ferroelectric Ba_{0.75}Pb_{0.25}Ti_{1-x}Zr_xO₃ ceramics. *Ceramics International*, 47(9), 13118-13128.
- [3] Augustine, P., Miryala, M., Samanta, S., Naik, S. P. K., Sethupathi, K., Murakami, M., & Rao, M. R. (2020). Modulations in relaxor nature due to Sr²⁺ doping in 0.68 PMN-0.32 PT ceramic. *Ceramics International*, 46(5), 5658-5664.
- [4] Ma, Y., Zhao, M., Zhang, D., Li, Z., Zhang, M., Jin, L., & Yan, Y. (2023). Enhanced piezoelectricity in Pb (Zr_{0.48}Ti_{0.52}) O₃-Pb (Mn_{1/3}Sb_{2/3}) O₃-Pb (Mg_{1/3}Ta_{2/3}) O₃ ceramics through the synergistic effect of defect engineering and lattice distortion. *Journal of Alloys and Compounds*, 967, 171779.
- [5] Auromun, K., Panda, I., Das, S., Sahoo, R. R., & Choudhary, R. N. P. (2021). Effect of zinc substitution on structural, dielectric, and electrical characteristics of Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O₃ ceramics. *Physica status solidi (b)*, 258(10), 2100102.
- [6] Benmakhlouf, A., Makhloufi, R., Boutarfaia, A., Messai, B., Hadji, F., & Nouri, M. (2023). The effect of Barium substitution on the structural and dielectric properties of Pb_{1-x}Ba_x(Zr_{0.52}Ti_{0.43}(Al_{0.5}Sb_{0.5})_{0.05})O₃ ceramics at the morphotropic phase boundary. *Journal of Ovonic Research*, 19(3).
- [7] Dutta, S., Choudhary, R. N. P., & Sinha, P. K. (2004). Studies on structural, electrical and electromechanical properties of Sb³⁺-modified PLZT. *Materials Science and Engineering: B*, 113(3), 215-223.
- [8] Babu, T. A., Ramesh, K. V., Reddy, V. R., & Sastry, D. L. (2018). Structural and dielectric studies of excessive Bi³⁺ containing perovskite PZT and pyrochlore biphasic ceramics. *Materials Science and Engineering : B*, 228, 175-182.
- [9] Garg, A., & Goel, T. C. (1999). Mechanical and electrical properties of PZT ceramics (Zr: Ti= 0.40: 0.60) related to Nd³⁺ Addition. *Materials Science and Engineering : B*, 60(2), 128-132.

- [10] Pdungsap, L., Udomkan, N., Boonyuen, S., & Winotai, P. (2005). Optimized conditions for fabrication of La-dopant in PZT ceramics. *Sensors and Actuators A: Physical*, 122(2), 250-256.
- [11] Wu, X., Wu, X., Luo, L., Zheng, Q., & Lin, D. (2015). Enhanced multiferroic property in Co₂O₃-added BiFeO₃–BaTiO₃ ceramics. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 123(1442), 972-977.
- [12] Bhattarai, M. K., Mishra, K. K., Instan, A. A., Bastakoti, B. P., & Katiyar, R. S. (2019). Enhanced energy storage density in Sc³⁺ substituted Pb (Zr_{0.53}Ti_{0.47}) O₃ nanoscale films by pulse laser deposition technique. *Applied Surface Science*, 490, 451-459.
- [13] Hizebry, A., El Attaoui, H., Saâdaoui, M., Chevalier, J., & Fantozzi, G. (2007). Effect of Nb and K doping on the crack propagation behaviour of lead zirconate titanate ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(2-3), 557-560.
- [14] Garcia, J. E., Pérez, R., Albareda, A., & Eiras, J. A. (2007). Non-linear dielectric and piezoelectric response in undoped and Nb⁵⁺ or Fe³⁺ doped PZT ceramic system. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(13-15), 4029-4032.
- [15] Craciun, F., Dimitriu, E., Vasile, B. S., Negrila, C. C., Trusca, R., Birjega, R., & Cernea, M. (2020). The enhancement mechanism of dielectric properties of Pb (Zr, Ti) O₃ via (Mg²⁺, Sb³⁺) incorporation for supercapacitors. *Materials Today Chemistry*, 18, 100350.
- [16] He, L. X., Gao, M., Li, C. E., Zhu, W. M., & Yan, H. X. (2001). Effects of Cr₂O₃ addition on the piezoelectric properties and microstructure of PbZr_xTi_y(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x-y}O₃ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(6), 703-709.
- [17] Xiang, P. H., Dong, X. L., Feng, C. D., Chen, H., & Wang, Y. L. (2003). Microstructure and mechanical properties of small amounts of In₂O₃ reinforced Pb (Zr_xTi_{1-x}) O₃ ceramics. *Materials research bulletin*, 38(7), 1147-1154.
- [18] Kumar, N., Shukla, A., Kumar, N., Agarwal, R., Choudhary, R. N. P. (2021), Eco-friendly Bi(Ni_{2/5}Ti_{2/5}Fe_{1/5})O₃ nanoceramics: Synthesis, dielectric and impedance studies. *Ceramics International*, 47 (15), 22147-22154.
- [19] Thansanga, L. , Shukla, A. , Kumar, N. , Choudhary, R. N. P. (2021), Studies of structural, electrical and ferroelectric characteristics of gadolinium and yttrium modified bismuth ferrite. *Materials Chemistry and Physics*, 263, 124359.

- [20] Kumar, N., Shukla, A., Choudhary, R. N. P. (2018), Structural, dielectric, electrical and magnetic characteristics of lead-free multiferroic: $\text{Bi}(\text{Cd}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3\text{--BiFeO}_3$ solid solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 747, 895-904.
- [21] Kumar, N., Shukla, A., Kumar, N., Choudhary, R. N. P., Kumar, A. (2018), Structural, electrical, and multiferroic characteristics of lead-free multiferroic: $\text{Bi}(\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3\text{--BiFeO}_3$ solid solution. *RSC Advances*, 8 (64), 36939-36950.
- [22] Kumar, N., Shukla, A., Kumar, N., Sahoo, S., Hajra, S., Choudhary, R. N. P. (2018), Structural, electrical and ferroelectric characteristics of $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{O}_3$. *Ceramics International*, 44 (17), 21330-21337.
- [23] Shukla, A., Kumar, N., Behera, C., Choudhary, R. N. P. (2016), Structural and electrical characteristics of (Co, Ti) modified BiFeO_3 . *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 7115-7123.
- [24] Messai, B., Makhloufi, R., Keziz, A., Benmakhlouf, A., Nouiri, M., & Taha, T. A. M. (2025). Integrated study of morphology, structure, and dielectric behavior in PZT-SASF ceramics at the morphotropic phase boundary. *Ceramics International*.

CHAPITRE I :

Etude Bibliographie



I.1. Introduction

Dans ce chapitre nous commençons d'abord par rappeler les définitions fondamentales, des caractéristiques et des propriétés des céramiques de type PZT. De plus, elle explorera la méthode de synthèse employée pour l'élaboration de ce type de céramiques et discutera de leurs avantages dans différents domaines d'application. La compréhension de ces aspects fondamentaux est essentielle pour faire progresser la recherche et le développement dans le domaine des céramiques PZT.

Pour appréhender la nature des céramiques PZT, il est nécessaire d'établir une base en définissant les termes clés. Par exemple, la piézoélectricité fait référence à la capacité de certains matériaux à générer une charge électrique en réponse à une pression mécanique appliquée, tandis que la d'électricité concerne la capacité d'un matériau à stocker et à libérer de l'énergie électrique. La ferroélectricité, quant à elle, décrit la polarisation spontanée réversible exhibée par certains matériaux sous l'effet d'un champ électrique externe.

En explorant de manière exhaustive les définitions fondamentales, les caractéristiques et les avantages des céramiques de type PZT, cette section bibliographique vise à fournir une base solide pour les chapitres suivants de cette thèse. Les connaissances recueillies à partir de cette revue serviront de fondement aux investigations et analyses pratiques menées, contribuant ainsi à la compréhension globale et à l'avancement des céramiques PZT dans divers domaines d'application.

I.2. Définitions et notions fondamentales

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

Le terme générique de céramique recouvre des domaines aussi divers et variés que celui des céramiques traditionnelles (tuiles, briques, carreaux,...) ou que celui des céramiques dites

techniques à application thermomécaniques ou électroniques (c'est bien entendu ce dernier domaine qui nous intéresse plus particulièrement). [2]

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

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

La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés entre eux par des joints des grains comme illustré en **figure I. 1**. [6].

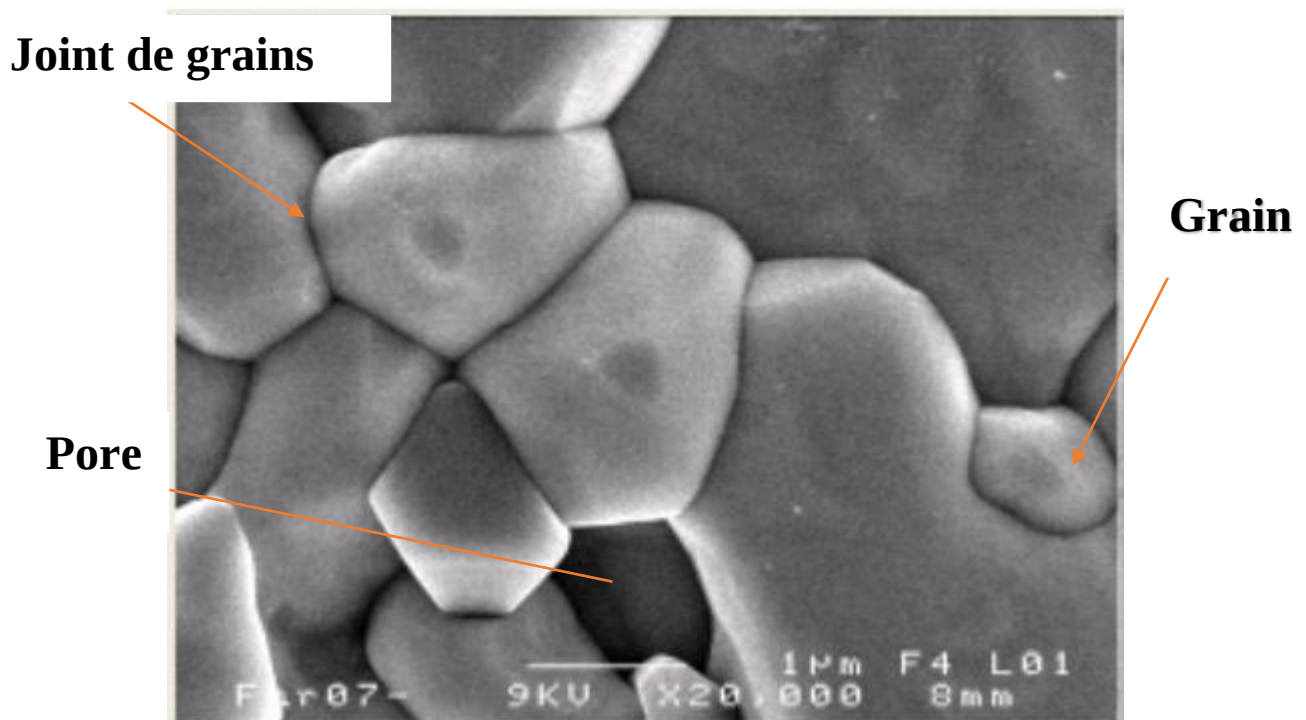


Figure I.1: Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores. [6].

Depuis près de 40 ans, les céramiques Zircono-Titanate de plomb de formule générale $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) sont étudiées et massivement utilisées comme matériaux actifs dans de nombreuses applications industrielles (condensateurs électriques, écouteurs, microphones, les générateurs d'impulsions, les capteurs et les actionneurs) en raison de leurs excellentes propriétés piézoélectriques, diélectriques, électromécaniques, remarquables et de leurs cout très bas.

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

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

I.3. Propriétés physiques des matériaux céramiques

La piézoélectricité, la pyroélectricité et la ferroélectricité sont connues depuis de nombreuses années. Le phénomène électrique résultant de l'action d'une contrainte mécanique sur certains cristaux a été observé qualitativement pour la première fois en 1817 par l'abbé René Just Haüy [11].

I.3.1. La piézoélectricité

I.3.1.1. Définition

On appelle piézoélectricité, la propriété que possèdent certains matériaux (cristaux, céramiques, polymères ou composites) à pouvoir transformer une énergie électrique en une énergie mécanique.

L'effet piézoélectrique [12] direct a été mis en évidence par Pierre et Jacques Curie en 1880 [13]. Cet effet se produit pour certains matériaux dont la réponse à l'application d'une contrainte mécanique est sous forme d'une polarisation électrique (**Figure I.2**).

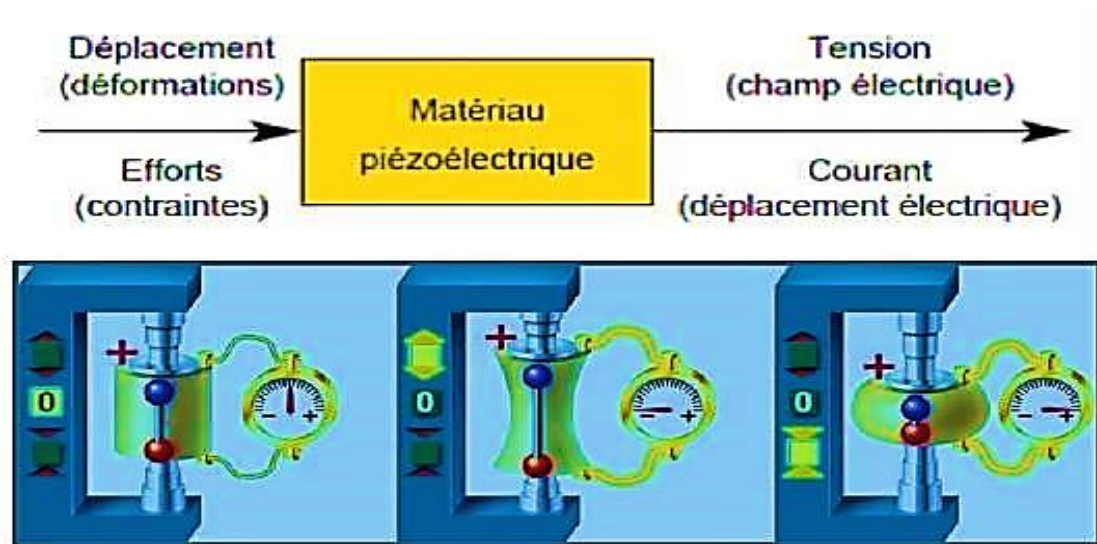


Figure I.2 : Effet piézoélectrique directe.

L'effet piézoélectrique inverse est caractérisé par déformation (expansion ou contraction) suite à l'application d'un champ électrique, dont la nature dépend de la direction du champ électrique (**Figure I.3**). Il a fallu attendre 1946 pour que Cady propose une définition précise liant propriétés piézoélectriques et symétrie cristalline :

« Polarisation électrique produite par des contraintes mécaniques dans les cristaux se rapportent à certaines classes, la polarisation étant proportionnelle à la contrainte, et changeante de signe avec la contrainte électrique » [14].

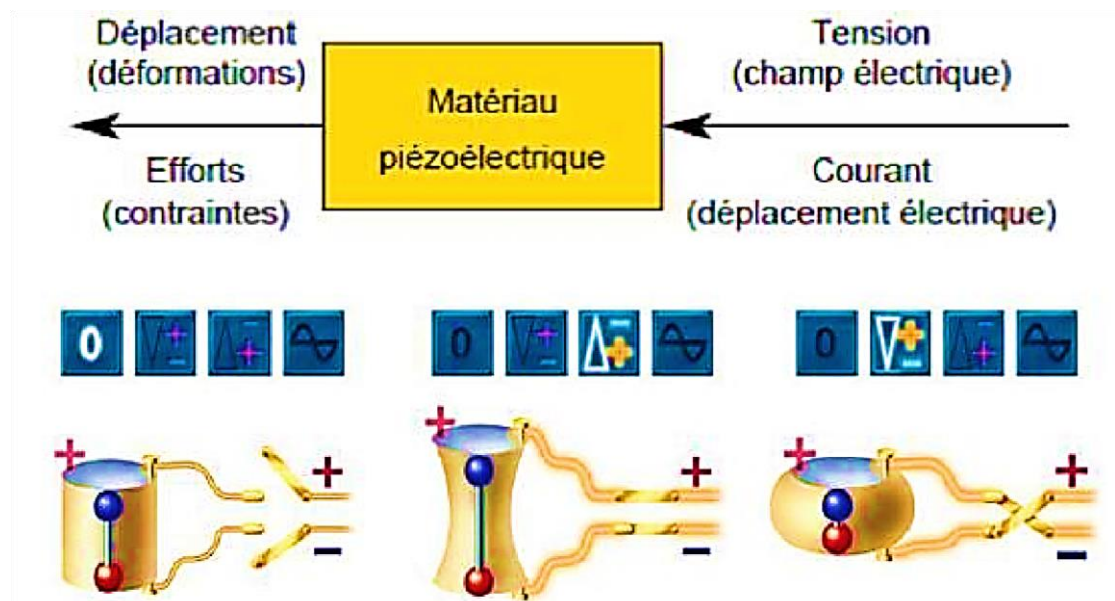


Figure I.3 : Effet piézoélectrique inverse.

I.3.1.2. La symétrie macroscopique

La symétrie macroscopique d'un cristal appartient à l'un des 32 groupes ponctuels parmi lesquels 11 sont centrosymétriques et 21 non centrosymétriques. Parmi les 21 classes non centrosymétriques, 20 permettent un effet piézoélectrique (**figure I.4**).

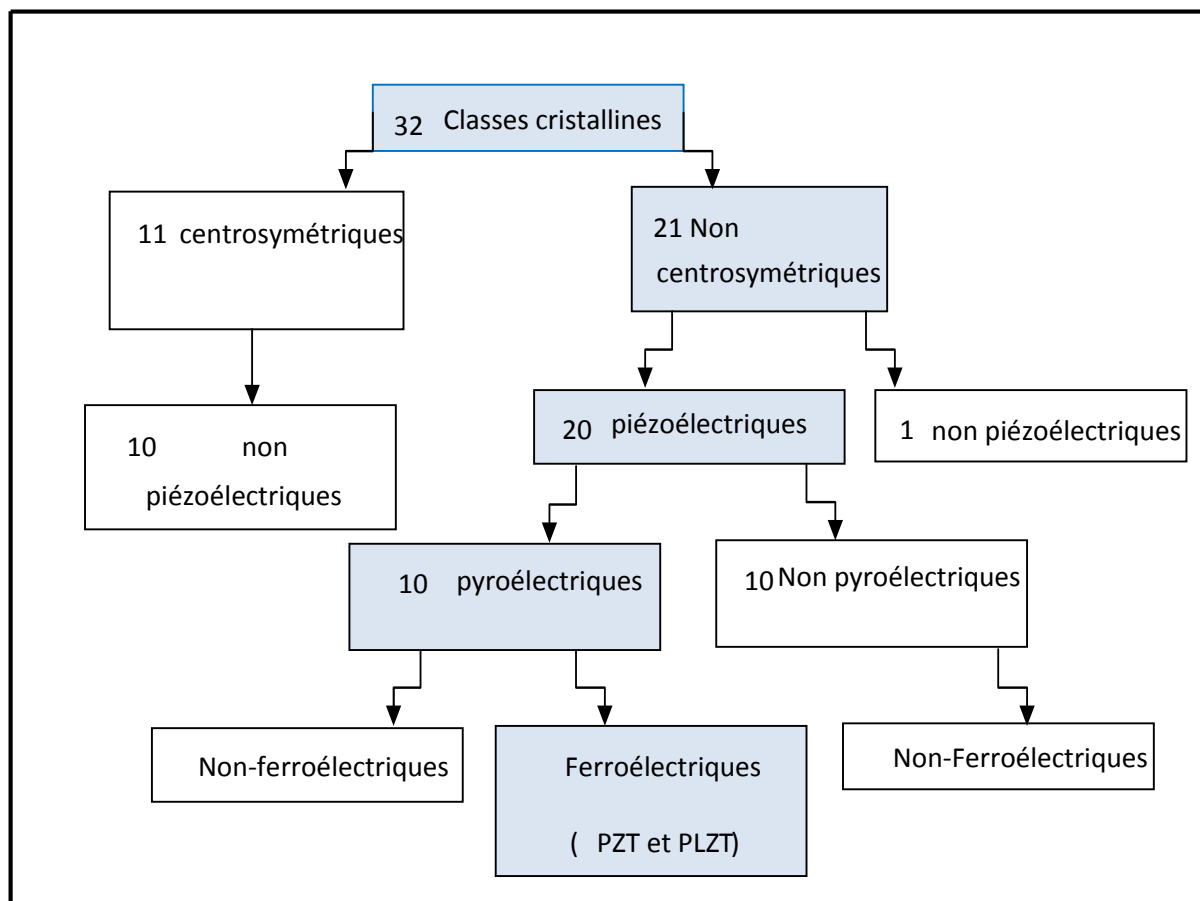


Figure I.4 : Relations entre les différentes classes cristallines et les propriétés électriques.

Les matériaux ferroélectriques constituent un sous-groupe des matériaux pyroélectriques. Ce sont des isolants présentant une polarisation macroscopique spontanée, susceptible d’être inversée sous l’action d’un champ électrique externe $\vec{E}$. La présence de cette polarisation spontanée, ainsi que sa réorientation sous l’effet d’un champ, sont des critères fondamentaux pour classer un matériau parmi les ferroélectriques [15, 16].

Chez ces matériaux, l’évolution de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué se manifeste par un cycle d’hystérésis caractéristique (Figure 1.5) [16].

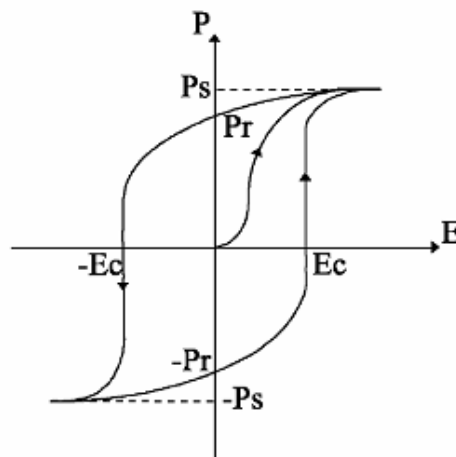


Figure I.5 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique [17].

On définit ainsi certaines grandeurs caractéristiques :

P_M : la polarisation maximale est la valeur de la polarisation dans le matériau, quand ce dernier est soumis à un champ électrique saturant.

P_R^+ et P_R^- : les polarisations rémanentes sont les valeurs de la polarisation en champ nul, elles correspondent aux intersections du cycle d'hystérésis avec l'axe des ordonnées.

E_C^+ et E_C^- : les champs coercitifs sont les valeurs minimales du champ électrique à appliquer pour renverser la polarisation du matériau, ils correspondent aux intersections du cycle d'hystérésis avec l'axe des abscisses.

I.3.1.3. Classification et application des matériaux piézoélectriques

Il est possible de distinguer trois grandes classes d'application des matériaux piézoélectriques selon qu'il s'agisse de l'effet piézoélectrique direct et /ou inverse qui est mis en jeu (tableau I.1). [18]

Tableau I.1: Applications des matériaux piézoélectriques [7]

Applications basées sur l'effet piézoélectrique direct	Applications basées sur l'effet piézoélectrique inverse	Applications basées sur les deux effets
Générateurs d'impulsion haute tension : -allumage des gaz -briquets , -allumage des explosifs	Transducteurs ultrasonores de puissance: -nettoyage ultrasonore, -perçage et soudage par ultrasons , -projecteur sonar en acoustique sous –marine	Transducteurs ultrasonores de faible puissance : -contrôle non destructif , -diagnostic médical, -lignes à retard .
Capteurs -microphones ,hydrophones -accéléromètres , -jauges de dureté de contraintes, -télécommande .	Dispositifs de positionnement -contrôle des petits mouvements en mécanique , -actuateurs pour le positionnement des miroirs .	Filtres électromécaniques

I.3.2. La pyroélectricité

Parmi les cristaux piézoélectriques, certains peuvent présenter une polarisation électrique même en l'absence de contrainte mécanique ou de champ électrique externe ; ces cristaux sont appelés pyroélectriques. Dans ces matériaux, la température influence leur moment dipolaire permanent.

Parmi les 20 classes de cristaux piézoélectriques, seules les 10 possédant un axe polaire sont pyroélectriques. L'existence d'un axe polaire unique empêche la présence de combinaisons d'éléments de symétrie susceptibles d'inverser la direction d'un dipôle [19, 20].

I.3.3. La ferroélectricité

La ferroélectricité est longtemps restée une curiosité scientifique sans véritables perspectives d'application. Toutefois, la découverte de nombreux nouveaux matériaux au milieu du XX^e siècle, tels que le BaTiO₃, et plus particulièrement la solution solide Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), mise en évidence par Jaffe, Roth et Marzullo [21], a permis d'apporter de nombreuses réponses théoriques au phénomène de la ferroélectricité et d'ouvrir la voie à un large éventail d'applications.

La majorité des cristaux pyroélectriques présentent une polarisation spontanée P_s à une certaine température. Il est possible d'inverser la direction de cette polarisation P_s en appliquant un champ électrique externe. Ces cristaux sont appelés cristaux ferroélectriques [22]. Cette définition aurait été formulée pour la première fois en 1952 par H. Megaw [23] et A. von Hippel [24].

I.3.3.1. Classification des matériaux ferroélectriques

Les matériaux ferroélectriques se distinguent par la présence d'une température critique, appelée température de Curie (T_C), à laquelle se produit une transition de phase structurale marquant la disparition de la polarisation spontanée. Au-delà de cette température, le matériau adopte un comportement similaire à celui d'un diélectrique linéaire. Ainsi, T_C sépare l'état ferroélectrique ($T < T_C$) de l'état paraélectrique ($T > T_C$) [25].

La classification des ferroélectriques peut être abordée selon deux critères principaux :

- Selon la réponse de la polarisation au champ électrique appliqué : on distingue les ferroélectriques « **durs** », caractérisés par une faible mobilité des parois de domaines, et les ferroélectriques « **doux** », présentant une mobilité plus élevée.
- Selon la dépendance vis-à-vis de la température et de la fréquence : on distingue les ferroélectriques **relaxeurs**, dont les propriétés diélectriques varient fortement avec la température et la fréquence, et les ferroélectriques **classiques**, aux comportements plus stables

I.3.3.1.1. Propriétés des ferroélectriques « durs » et « doux »

Les matériaux ferroélectriques dits « **durs** » se caractérisent par une polarisation rémanente élevée, qui se maintient sur de longues échelles de temps après l'application d'un champ électrique. Leur cycle d'hystérésis est généralement bien défini, avec une forme quasi « carrée », traduisant une polarisation de saturation nettement observable. Ce comportement est typique de certains cristaux comme le BaTiO_3 ou le PZT avec une composition 20/80. On retrouve également ces propriétés dans certaines céramiques dopées, qui manifestent un comportement typique des ferroélectriques durs. Ces matériaux sont capables de mémoriser leur état de polarisation pendant de longues durées, ce qui en fait des candidats privilégiés pour des applications telles que les mémoires ferroélectriques non volatiles (FRAM – Ferroelectric Random Access Memory).

À l'inverse, les ferroélectriques dits « **doux** » présentent une décharge plus rapide de leur polarisation rémanente, ce qui les rend moins stables dans le temps par rapport aux matériaux durs [11].

I.3.3.1.2. Propriété des matériaux ferroélectriques classiques et relaxeurs

I.3.3.1.2.1. les propriétés diélectriques

➤ Permittivité et Pertes diélectriques

La permittivité diélectrique (ou constante diélectrique) d'un matériau est définie comme le produit de la permittivité du vide (ϵ_0) et de la permittivité relative (ϵ_r) du matériau, selon l'équation suivante :

$$\epsilon = \epsilon_0 * \epsilon_r$$

Où :

$$\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$$

Cette constante caractérise la capacité d'un matériau à se polariser en réponse à un champ électrique et peut être déterminée par des mesures électriques de type capacitif. En se basant sur le modèle du condensateur plan (voir **Figure I.5**), la capacité C mesurée dépend linéairement de la permittivité du matériau ainsi que de ses paramètres géométriques, à savoir l'épaisseur d et les surfaces des électrodes S , selon la relation suivante :

$$C = \varepsilon * \frac{S}{d}$$

Cette équation constitue une base couramment utilisée pour l'évaluation de la constante diélectrique des matériaux à partir d'expériences pratiques [26].

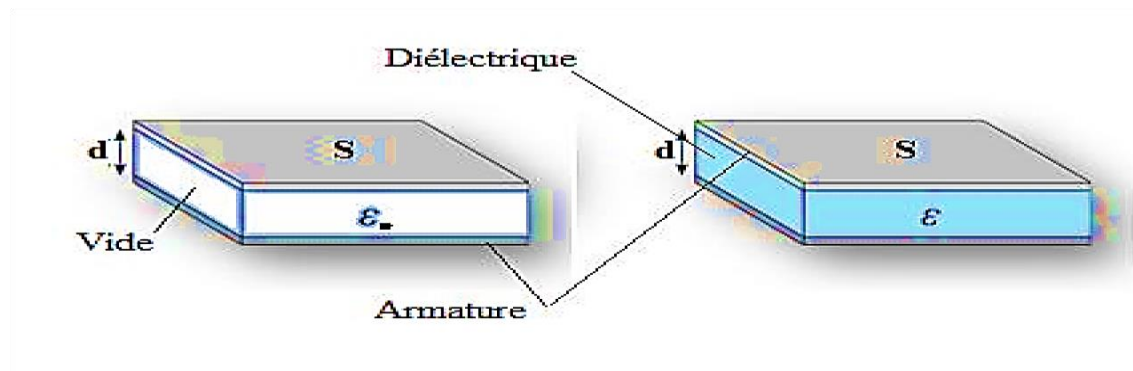


Figure I.6 : Représentation schématique d'un condensateur.

Lorsqu'un matériau diélectrique est soumis à un champ électrique alternatif, une partie de l'énergie électrique est dissipée sous forme de chaleur. Cette dissipation est caractérisée par un coefficient de pertes diélectriques (souvent exprimé en pourcentage), défini comme le rapport entre l'énergie dissipée et l'énergie totale fournie au matériau [26].

L'énergie dissipée, notée E_{diss} , provient du travail électrique absorbé par le matériau lors d'un cycle, et s'exprime par la relation suivante :

$$E_{\text{diss}} = \pi * \varepsilon_0 * \varepsilon'' * E^2 * V$$

Où :

- ★ ϵ_0 : permittivité du vide.
- ★ ϵ'' : partie imaginaire de la permittivité complexe (liée aux pertes).
- ★ E : amplitude du champ électrique.
- ★ V : volume du diélectrique.

L'énergie totale fournie, dans le cas d'un condensateur de capacité C soumis à une tension U , est donnée par :

$$E_{\text{Totale}} = \frac{1}{2} CU^2 = \frac{1}{2} \epsilon_0 \cdot \epsilon' \cdot E^2 \cdot V$$

Où

ϵ' est la partie réelle de la permittivité complexe.

Le coefficient de pertes diélectriques (ou tangente de pertes) est alors exprimé par :

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{E_{\text{diss}}}{E_{\text{Totale}}}$$

Il est important de noter que la permittivité diélectrique (réelle et imaginaire) dépend de plusieurs paramètres, notamment :

- ★ la fréquence du champ électrique appliqué.
- ★ L'amplitude du champ.
- ★ La température.
- ★ et d'autres facteurs liés à la microstructure du matériau [27].

➤ **L'évolution thermique du constante diélectrique relatif ϵ_r' à fréquence constante**

L'évolution thermique de la constante diélectrique relative réelle ϵ_r' , mesurée à fréquence constante, montre une variation significative à proximité de la température de Curie T_C . En effet, à cette température critique, ϵ_r' présente une discontinuité brutale, souvent traduite par un maximum dans le domaine paraélectrique.

Dans ce domaine, la variation de ϵ_r' avec la température suit en général la loi de Curie-Weiss, exprimée par :

$$\epsilon_r' = \frac{C}{T - T_0}$$

Ou:

- ★ C : est la constante de Curie.
- ★ T_0 : est la température de Curie-Weiss.

Pour des températures $T > T_0$, la contribution de T_0 devient négligeable devant T, et la relation peut être simplifiée en :

$$\epsilon_r' = \frac{C}{T}$$

Types de transitions de phase ferroélectriques

La nature de la transition de phase entre les états paraélectrique et ferroélectrique dépend de la relation entre T_C (température réelle de transition) et T_0 . Deux cas se distinguent :

- **Transition du premier ordre :**
 - ★ La variation de ϵ_r' et de la polarisation P est discontinue.
 - ★ $T_0 < T_C$.
 - ★ Un saut brusque de la permittivité est observé (voir **Figure I.7.a**).

- **Transition du second ordre :**

- ✦ La variation de ϵ_r' et P est continue.
- ✦ $T_0 = T_C$.
- ✦ La permittivité atteint un maximum progressif (voir **Figure I.7.b**) [28].

Interprétation par la théorie de Landau

La théorie de Landau des transitions de phase apporte un cadre thermodynamique à cette analyse. Elle repose sur l'introduction d'un paramètre d'ordre η , nul dans la phase haute température (paraélectrique) et non nul dans la phase basse température (ferroélectrique). Dans le cas des ferroélectriques, ce paramètre d'ordre correspond à la polarisation spontanée, soit :

$$\eta = P$$

La transition est ainsi liée à une rupture de symétrie du cristal lors du passage de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique [29- 32].

Modèle dynamique de Cochran et Anderson

En complément de l'approche thermodynamique, la théorie de Cochran (et reprise par Anderson) traite la transition ferroélectrique d'un point de vue dynamique du réseau cristallin. Elle l'associe à une instabilité structurale, caractérisée par l'adoucissement progressif d'une fréquence vibratoire de mode réseau (phonon mou). Lorsque cette fréquence tend vers zéro, la transition de phase est amorcée [33- 35].

A T_C , la compensation entre interactions élastique à courte distance et coulombienne à longue portée provoque une grande instabilité du réseau.

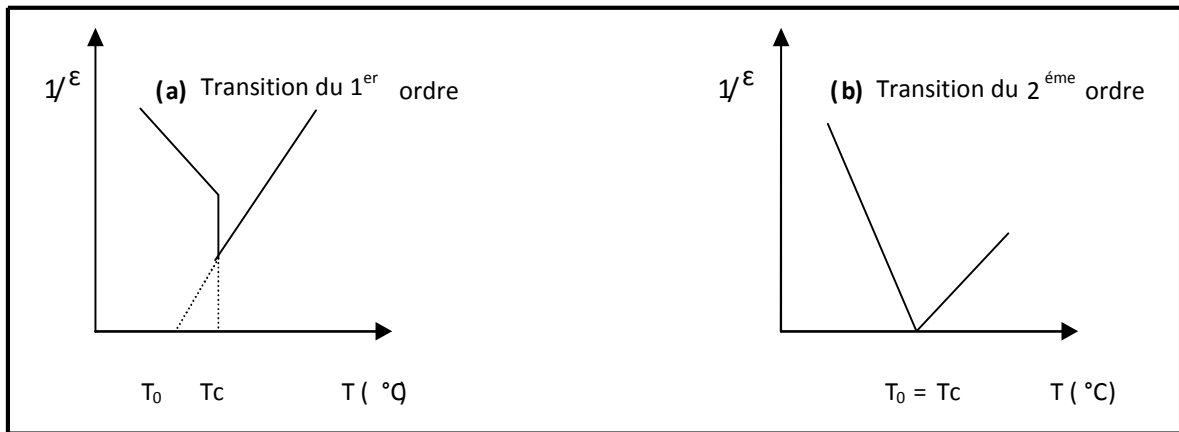


Figure.I.7 : Evolution de l'inverse de la permittivité diélectrique en fonction de la température.

Dans ce cas-là, la variation de la permittivité en fonction de la température est décrite par la loi suivante [25].

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T - T_m)^y}{C} \quad 1 < y < 2$$

- ★ ε_m : Permittivité au maximum de la courbe.
- ★ T_m : Température au maximum de la courbe.
- ★ C : Constante.

➤ L'évolution thermique du constant diélectrique relatif réel à fréquences croissantes

Les ferroélectriques classiques, à la chauffe, ne présentent aucune variation de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence (elle peut être faible dans le cas d'une dispersion). La valeur de T_C est donc indépendante de la fréquence (**Figure 1.8 (a)**).

Par contre, les ferroélectriques relaxeurs présentent une transition de phase diffuse. La température de maximum de la permittivité (ε'_r) se déplace vers les plus hautes températures

lorsque la fréquence augmente (**Figure I.8(b)**). Cette température ne correspond donc plus à la température de Curie, le terme T_m (température de maximum de permittivité) est dès lors plus approprié. Le comportement en fréquence peut être décrit dans la phase, ferroélectrique comme une relaxation [25].

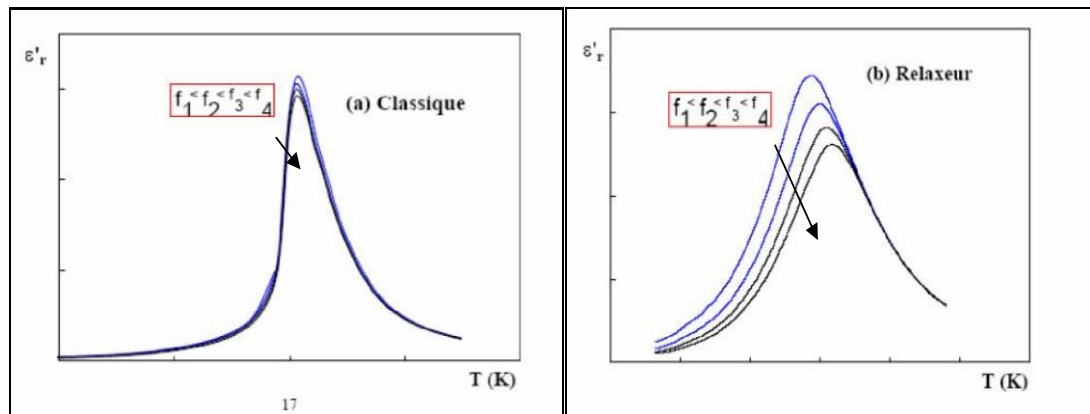


Figure I.8 : Variation de ϵ'_r en fonction de la température à différentes fréquences dans le cas d'un ferroélectrique classique **(a)** ou relaxeur **(b)** [35].

L'effet de relaxation diélectrique est donc lié à un certain désordre structural (**Figure I.9**). Il est intéressant de souligner que tous les relaxeurs présentent une substitution chimique, aliovalente comme ($\text{Mg}^{2+}/\text{Nb}^{5+}$) dans $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ou isovalente comme ($\text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$) dans $\text{PbLa}(\text{Zr}, \text{Ti})$ [25].

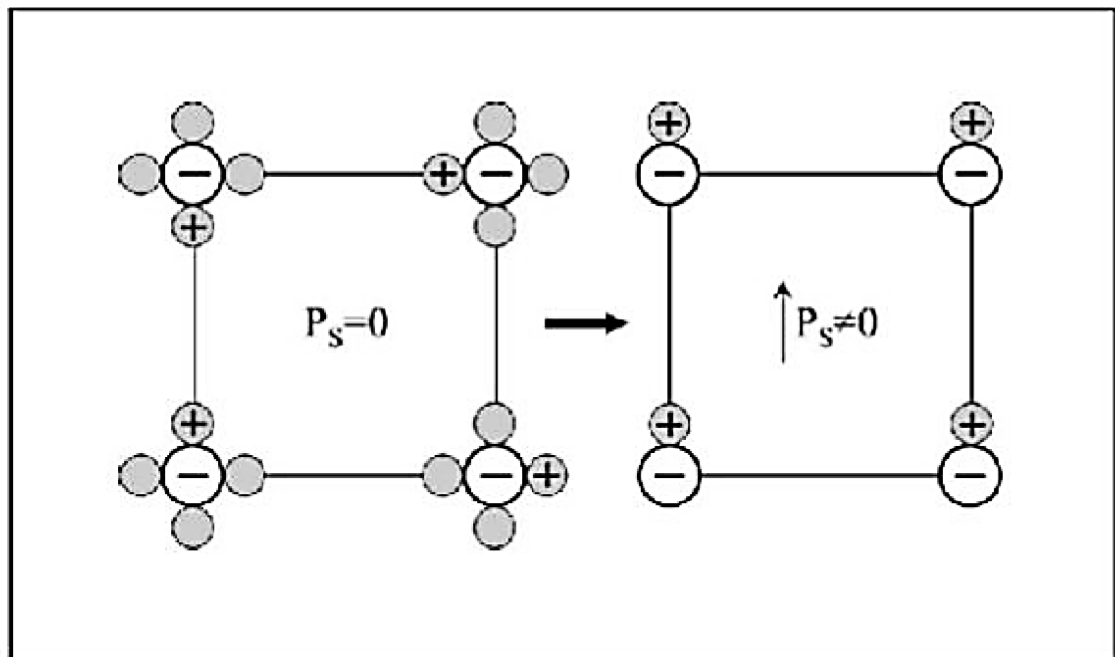


Figure I.9 : Schéma d'une transition type ordre-désordre dans un ferroélectrique. A $T > T_c$ (gauche), les cations (+) sont répartis aléatoirement sur les quatre sites équivalents, alors qu'à $T < T_c$ (droite) les cations se placent tous sur le même site.

En fin, on peut présenter quelques éléments de comparaison entre les matériaux ferroélectriques classiques et relaxeurs dans le **Tableau I.2** suivant.

Tableau I.2 : Les éléments de comparaison entre les matériaux ferroélectriques classiques et relaxeurs [40]

	F. Classique	F. Relaxeur
Occupation du site octaédrique		Au moins deux cations Différents
Transition FE- PE	Abrute	Diffuse
Dépendance de ε en fréquence		ε décroît si la fréquence croît
Dépendance de T_c ou T_m avec la fréquence	T_c indépendante de la fréquence	T_m augmente si la fréquence croît
Variation de ε en fonction de la température dans la phase PE	$\varepsilon = f\left(\frac{1}{T - T_c}\right)$	Ecart par Curie-Weiss

I.4. Les céramiques ferroélectriques à structure pérovskite (PZT)

L'étude du comportement ferroélectrique des matériaux a réellement débuté dans les années 1940 [36] mais certains de ces matériaux étaient déjà connus quelques décades auparavant : le sel de Rochelle en 1921 [37] et le phosphate de potassium [38] en 1935 sont deux exemples qui ont été très étudiés.

Aujourd'hui les matériaux piézoélectriques et ferroélectriques classiques ou relaxeurs sont toujours très étudiés, particulièrement sous la structure pérovskite, comme les composés de type BZT ($\text{BaTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$) et les titano-zirconates de plomb PZT ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) qui sont principalement utilisés comme générateurs d'impulsion, transducteurs ultrasonores, capteurs, actionneurs, dispositifs de positionnement ou moteurs piézoélectriques, condensateurs,

La Figure I. 10 donne les différentes classes des matériaux connues.

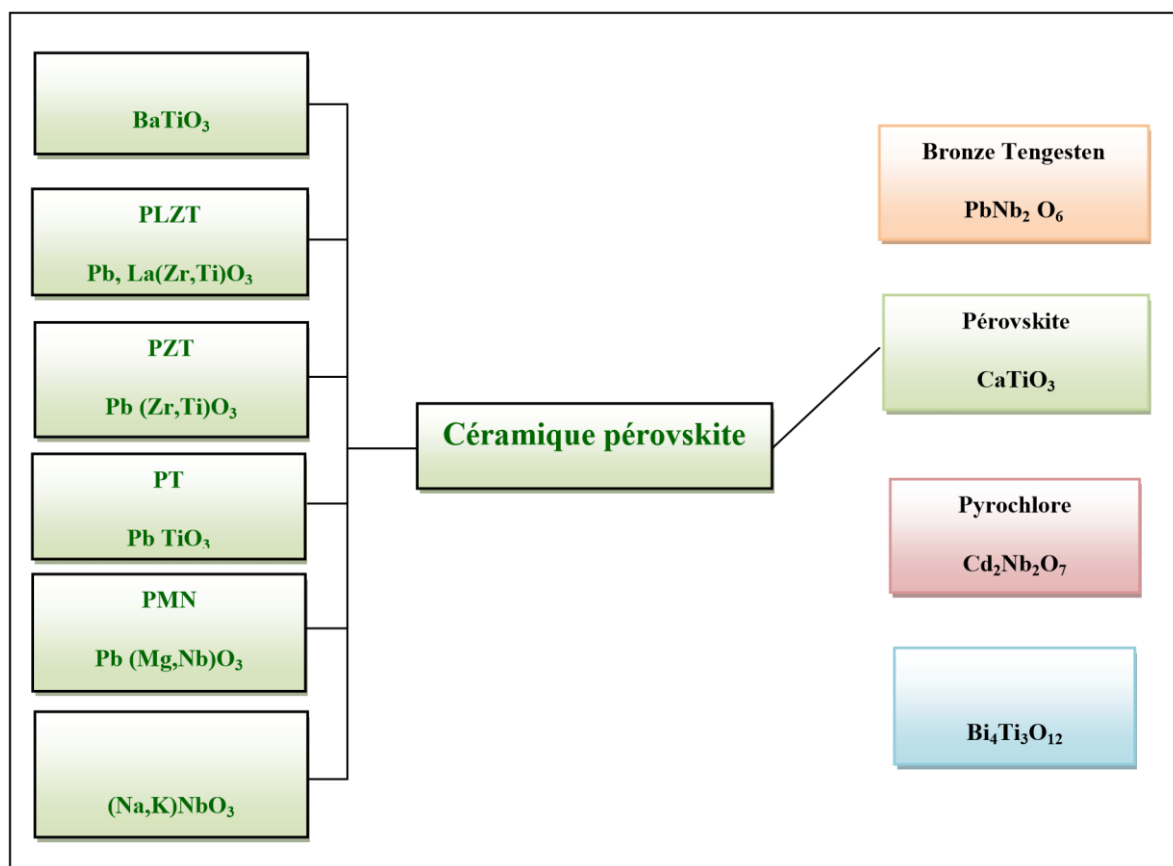


Figure I.10 : Les classes principales des céramiques piézoélectriques [39].

Les zircono-titanates de plomb de structure pérovskite $\text{Pb (Zr Ti}_{1-x}\text{) O}_3$ dites PZT, ont été élaborés dès 1952 par le groupe de chercheurs Y/ Takagi, G. Shirane et E. Sawaguchi à l'université de technologie Tokyo- Japan, mais leurs excellentes propriétés piézoélectriques et coefficient de couplage électromécaniques ont été mise en évidence par Jaffe, Roth et Manzello [21].

I.4.1. Les zircono-titanate de plomb (PZT)

I. 4.1.1. Introduction

Parmi les matériaux ferroélectriques se trouve la famille des structures pérovskites. Il existe notamment les matériaux ferroélectriques à base de zirconate titanate de Plomb de formule chimique de forme $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ appelée plus communément PZT, les premiers matériaux ont été élaborés en 1954, des excellentes propriétés piézoélectriques de ces céramiques ont été mise en évidence par Jaffe, Roth et Mazello [41,42]. Aujourd'hui les PZT entrent dans la fabrication de nombreux transducteurs ferroélectriques. En effet, parce que plus performant, ils ont remplacé dans de nombreux cas les céramiques de titanate de baryum BaTiO_3 [43].

I. 4.1.2. Structure

Le Zircono-Titanate de Plomb PZT possède une structure semblable à la structure de CaTiO_3 , donc elles sont apparentées à la pérovskite. 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 égale 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 égale à 6).
- ✓ O est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B).
- ✓ Les atomes A occupent les sommets des cubes.
- ✓ Les atomes B occupent les centres des cubes.
- ✓ Les atomes d'oxygène O occupent les faces des cubes [11].

La figure I.11 est une représentation de la maille pérovskite PZT, essentielle à leurs propriétés fonctionnelles, Selon sa composition. Le PZT peut exister sous différentes phases,

comme la phase Tetragonal ou la phase rhomboédrique. La zone de limite de phase morphotropique (FMP), où coexistent les phases Tetragonal et rhomboédrique. Dans ce système, l'ion B se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygènes BO_6 . Ces derniers sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6 .

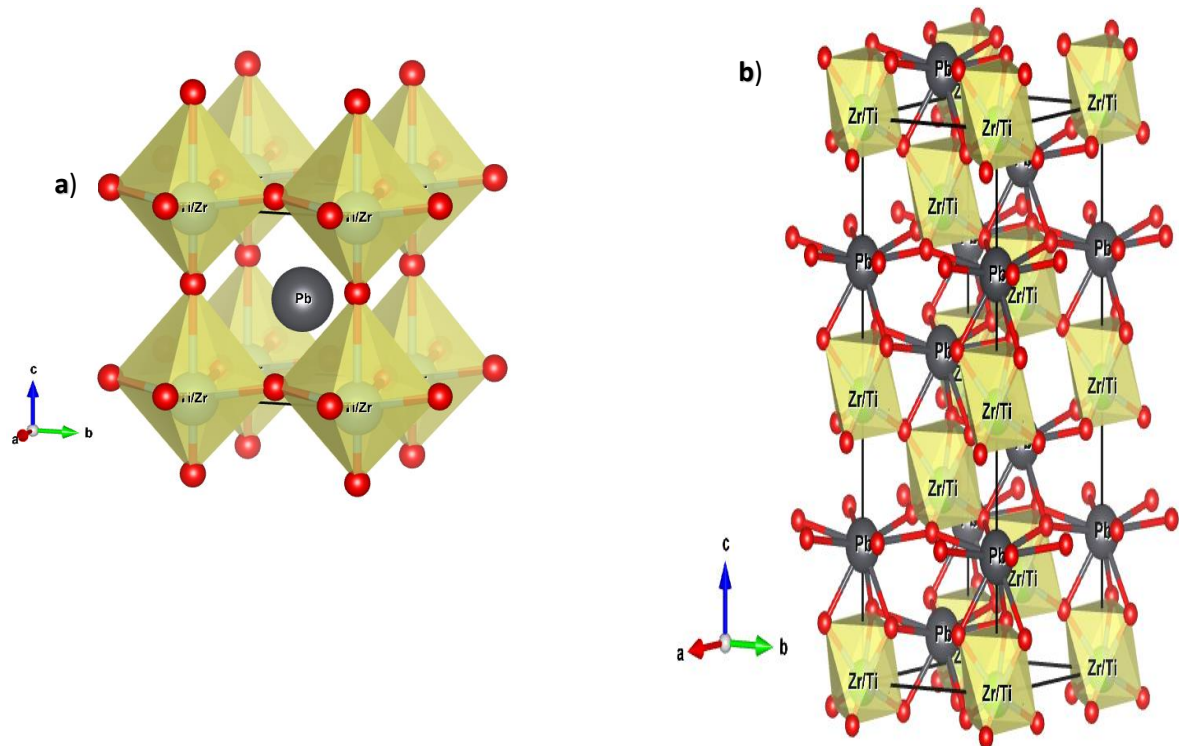


Figure I.11 : Structure de la pérovskite **a)** phase Tetragonal et **b)** phase Rhomboédrique.

Le rayon ionique de l'ion A est toujours supérieur à celui de l'ion B, dans le cas des PZT :

A : $\text{Pb}^{2+} = 0,132 \text{ nm}$, **B** : Ti^{4+} ou $\text{Zr}^{4+} = 0,068 \text{ nm}$ et $0,08 \text{ nm}$ respectivement.

Il existe deux catégories de pérovskite en fonction de types d'atomes qui occupent les sites A et B :

I.4.1.2.1. Les structures pérovskites simples

Ce sont les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome comme : $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $NaTaO_3$, $PbTiO_3$...

I.4.1.2.2. Les structures pérovskites complexes

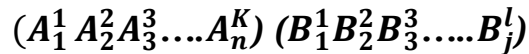
Ce sont les structures ABO_3 dont l'un des deux sites A et B est occupé par deux types d'atomes comme : $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$, $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$... [44].

I.4.2. Condition de stabilité de la structure pérovskite

Pour qu'un composé de formule générale $(A_1A_2A_3....A_n) (B_1B_2B_3.....B_m) O_3$, dont la plus simple est ABO_3 , possède la structure pérovskite, il doit satisfaire trois types de conditions :

I.4.2.1. Condition d'électro neutralité

Soit le composé de structure pérovskite suivant : [45]



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

$$\sum_{i=1}^K X_{Ai} n_{Ai} + \sum_{j=1}^l X_{Bj} n_{Bj} = 6$$

Avec :

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

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

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

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

I.4.2.2. Condition géométrique

Des déformations ont pu être parfois observées dans la structure de type pérovskite en effet la nature de cette structure dépend de la taille respective des cations A et de l'anion. Par exemple, lorsque le rayon ionique du gros cation est inférieur à celui de l'anion, la structure se déforme afin de diminuer la coordination de ce cation et par la même, stabiliser une phase déformée [46]. Donc la stabilité de la pérovskite déformée dépend d'un facteur de tolérance attribué à Goldschmidt :

$$t = \frac{\overline{R_A} + R_O}{\sqrt{2}(\overline{R_B} + R_O)}$$

Avec :

$$\overline{R_A} = \sum_{i=1}^k X_{Ai} \cdot R_{Ai} : \text{moyenne des rayons des ions A}$$

$$\overline{R_B} = \sum_{j=1}^L X_{Bj} \cdot R_{Bj} : \text{moyenne des rayons des ions B}$$

Il est avantageux que les cations A et B soient en contact avec les anions O²⁻ pour former une structure stable.

Donc, la structure est d'autant plus stable que le facteur t se rapproche de l'unité, en plus lorsque $t > 1$ la phase ferroélectrique sera stable par contre si $t < 1$ la phase anti ferroélectrique devient la plus stable [47]. Le rayon de l'ion B dans l'intervalle de [0.6-0.7] Å, semble être une condition favorable pour produire la ferroélectricité.

I.4.2.3. Condition stœchiométrique

$$\sum_{i=1}^k X_{Ai} = 1 \text{ avec } 0 \leq X_{Ai} \leq 1$$

$$\sum_{j=1}^l X_{Bj} = 1 \text{ avec } 0 \leq X_{Bj} \leq 1$$

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

I.4. 3.1. Diagramme de phase des solutions solides de PbZrO_3 et PbTiO_3

Au-dessus de la température de Curie, c'est dans la phase cubique que le PZT cristallise, en dessus de cette température T_c , différentes structures deviennent possibles en fonction du rapport de Zr et de Ti. Nous pouvons classer ces structures en fonction du taux zirconium noté « X » dans la formule générique : $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

$X > 0.55$ c'est le domaine riche en zirconium et la phase de cristallisation présente une structure rhomboédrique. Le PZT possède un moment dipolaire permanent.

$X < 0.45$ c'est le domaine riche en titane et cette fois la phase de cristallisation présente une structure tétragonale (quadratique).

$0.45 < X < 0.55$ c'est un mélange des deux structures et c'est pour cette raison que cette phase se nomme morphotropique. C'est dans cet intervalle que les propriétés piézoélectriques du PZT sont les meilleurs [49].

La Figure I.12 donne le diagramme de phase du PZT en fonction du pourcentage de titanate de plomb en solution solide dans le zirconate de plomb, les deux étant miscibles en toute proportion.

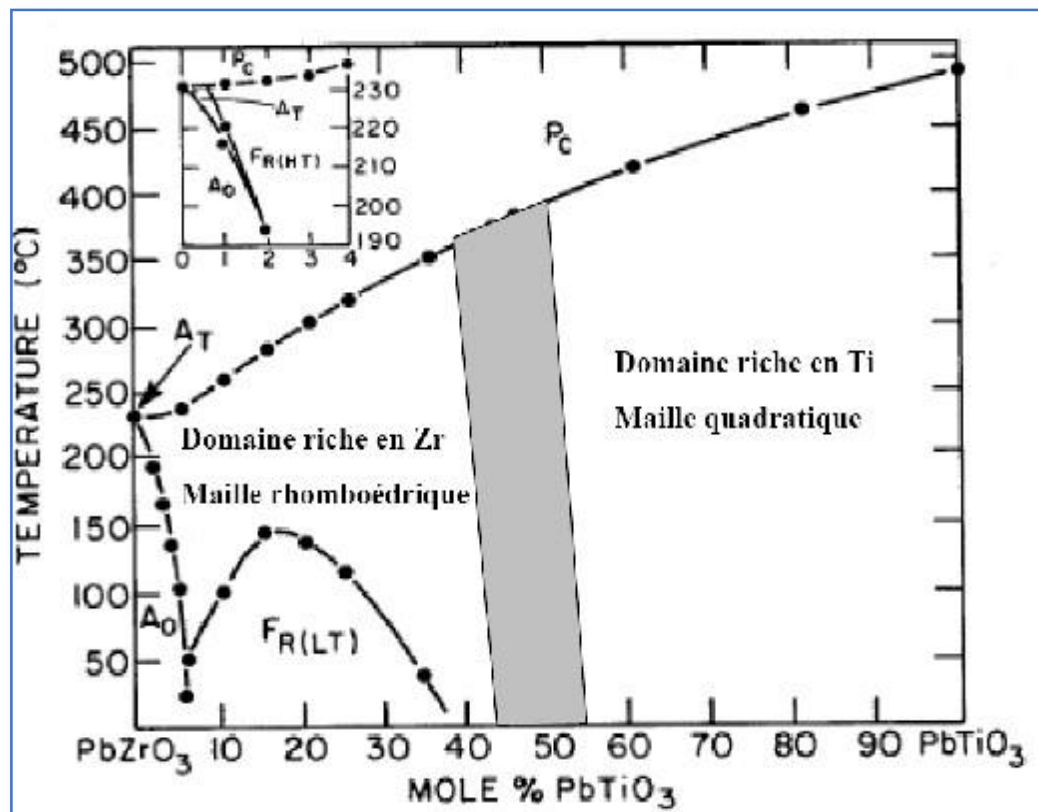


Figure I.12: Diagramme de phase du $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ la zone grise est la zone morphotropique.

I.4.3.2. Effet du dopage sur les propriétés des matériaux PZT

En chimie du solide, pour modifier ou améliorer les propriétés des matériaux et atteindre la réponse optimale, on ajuste ou on ajoute un additif qui correspond à l'élément chimique du matériau ; on parle alors de dopage du matériau. Un dopant est une petite quantité d'élément introduite dans le matériau en l'incorporant dans le réseau cristallin du composé chimique, ce qui peut améliorer les propriétés électriques initiales. Dans le cas du PZT de formule générale

$\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, il est généralement modifié par l'ajout d'un ou plusieurs cations remplaçant le Pb^{2+} dans le site A ou le couple $(\text{Zr}^{4+}/\text{Ti}^{4+})$ dans le site B.

On distingue essentiellement trois types de dopants généralement utilisés dans la modification de la composition du PZT : **les dopants isovalents, les dopants accepteurs et les dopants donneurs**[50-52].

I.4.3.2.1. Dopants isovalents

Ce sont des dopants de valence égale à celle de l'ion substitué, tels que Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} pouvant se substituer au site A, et Ce^{4+} et Sn^{4+} au site B. L'effet de ce type de dopants peut augmenter la permittivité diélectrique du PZT et diminuer la température de Curie.

De même, on peut substituer l'ion oxygène par l'ion fluor (ce qui est le cas dans notre étude), en associant une substitution cationique par un ion de valence inférieure, ce qui permet d'obtenir des matériaux avec un facteur de qualité mécanique élevé (Q), présentant une grande stabilité du d_{33} sous contrainte uniaxiale. Il est également possible d'avoir des substitutions multiples par plusieurs ions instables à valence multiple ou plusieurs ions à valence stable.

L'influence globale sur les propriétés dépend de la concentration et de la valence de chaque ion.

Ces dopants peuvent augmenter:

- *Le caractère ionique du réseau.
- *La stabilité de la structure.
- *La permittivité (ϵ).

Et peuvent aussi réduire la température de Curie (T_c).

I.4.3.2.2. Dopants donneurs

Les dopants donneurs sont des cations de valence supérieure à celle de l'ion substitué. On peut citer La^{3+} , Nd^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} dans le site A et Nb^{5+} , Sb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} dans le site B. Les matériaux PZT obtenus sont dits "souples" car ils sont facilement polarisables.

Les lacunes cationiques telles que les lacunes Pb^{2+} dans le site A compensent l'excès de charge positive apporté par les dopants donneurs, où un changement de valence de Ti^{4+} vers Ti^{3+} peut également se produire. Ces céramiques peuvent être utilisées dans des actionneurs et transducteurs à faible puissance (contrôle non destructif, échographie médicale, dispositifs de positionnement, etc.).

Les propriétés augmentées par les dopants donneurs sont:

- *La permittivité diélectrique.
- *Les pertes diélectriques.
- *Les coefficients de couplage.

Et il y a une diminution de:

- *Facteur de qualité mécanique.
- *Champ coercitif.
- *Conductivité et point de Curie.

I. 4.3.2.3. Dopants accepteurs

Les dopants accepteurs sont des cations de valence inférieure à celle de l'ion substitué. Ils rendent les matériaux PZT “durs” car ils se dépolarisent difficilement sous l'action d'une contrainte.

Les dopants accepteurs induisent la formation de lacunes d'oxygène (**Figure I.13**), entraînant une contraction du réseau. Il a été observé que l'application du champ réduit le mouvement des parois de domaine, mais leurs caractéristiques restent stables sous un champ élevé.

Ce type de dopant augmente:

- *Le facteur de qualité mécanique.
- *Le champ coercitif.
- *La conductivité.

Et entraîne une diminution de:

- *La permittivité.
- *Les pertes diélectriques.
- *Les coefficients de couplage.

Tableau I.3. Effets comparatifs des dopants dans le PZT

Type de dopants	Exemples (Site A / Site B)	Effets principaux	↑ Propriétés	↓ Propriétés
Isovalents	A : Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} B : Ce^{4+} , Sn^{4+} Subst. $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{F}^-$	Stabilité structurale, modification des paramètres de maille	Caractère ionique Stabilité ϵ	Tc
Donneurs	A : La^{3+} , Nd^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} B : Nb^{5+} , Sb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+}	Création de lacunes Pb^{2+} , matériaux « souples », forte polarisabilité	ϵ $\text{tg}\delta$ Coeff. de couplage	Qm Ec σ Tc
Accepteurs	Ex. : Fe^{3+} , Mn^{2+}	Création de lacunes O^{2-} , matériaux « durs », contraction du réseau	Qm Ec σ	ϵ $\text{tg}\delta$ Coeff. de couplage

Légende :

ϵ = permittivité diélectrique

$\text{tg}\delta$ = pertes diélectriques

Qm = facteur de qualité mécanique.

Ec = champ coercitif.

σ = conductivité.

Tc = température de Curie.

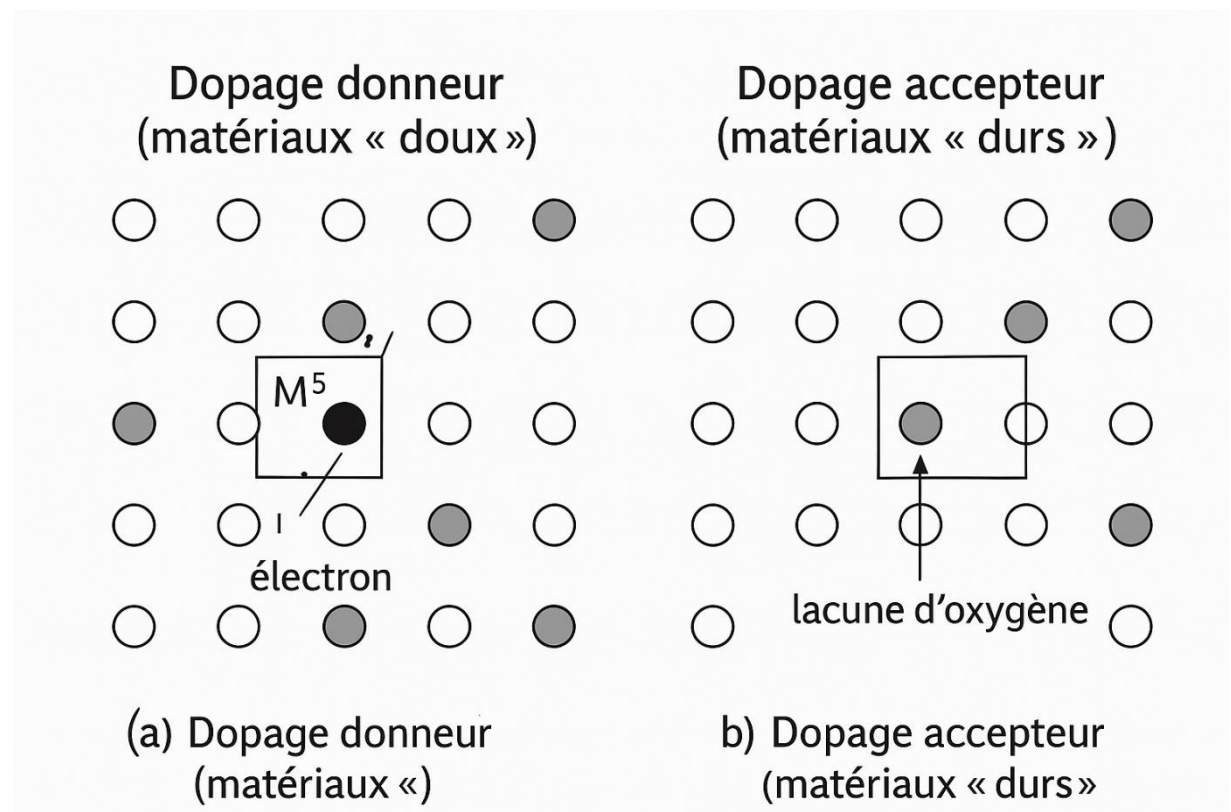


Figure I.13 : Défauts créés dans le réseau du PZT après la substitution par des ions donneurs (a) ou accepteurs (b). [53]

Références bibliographiques

- [1] Liebus, S. (2003). Couches minces ferroélectriques appliquées aux dispositifs microondes accordables en fréquence (Doctoral dissertation, Limoges).
- [2] Lainer, F., VALETTE-WURSTHEN, A., & KLEIN, T. (2014). Prospective des métiers et des qualifications Quelle démarche suivre à l'échelon régional.
- [3] Chaouki, M. B., Ahmed, M. B., M'hamed, M. B., & Chahrazed, M. B. «Synthèse, étude structural et caractérisations des céramiques PZT de type pérovskite.
- [4] Soares, M. R., Senos, A. M. R., & Mantas, P. Q. (2000). Phase coexistence region and dielectric properties of PZT ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(3), 321-334.
- [5] Qin, D., Wang, N., You, X. G., Zhang, A. D., Chen, X. G., & Liu, Y. (2022). Collagen-based biocomposites inspired by bone hierarchical structures for advanced bone regeneration: ongoing research and perspectives. *Biomaterials Science*, 10(2), 318-353.
- [6] Singh, A. P., Mishra, S. K., Pandey, D., Prasad, C. D., & Lal, R. (1993). Low-temperature synthesis of chemically homogeneous lead zirconate titanate (PZT) powders by a semi-wet method. *Journal of materials science*, 28(18), 5050-5055.
- [7] MEKLID, A. (2011). étude de la transition de phase de la solution solide de céramiques piézoélectrique dans le système ternaire $:(0.80-x) \text{ Pb } (\text{Cr}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5}) \text{ O}_{3-x} \text{ PbTiO}_3\text{-}0.20 \text{ PbZrO}_3$ (Doctoral dissertation, Université De Kasdi Merbah Ouargla).
- [8] Boutarfaia, A., & Bouaoud, S. E. (1996). Tetragonal and rhombohedral phase co-existence in the system: $\text{PbZrO}_3 \square \text{ PbTiO}_3 \square \text{ Pb } (\text{Fe}_{15}, \text{Ni}_{15}, \text{Sb}_{35}) \text{ O}_3$. *Ceramics International*, 22(4), 281-286.
- [9] Curie, J., & Curie, P. (1880). Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémiedres à faces inclinées. *Bulletin de minéralogie*, 3(4), 90-93.
- [10] Boucher, E. (2002). Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).
- [11] Meura, K. A. B. (2012). Réalisation des couches minces PMN-PT dans la technologie MEMS pour les applications hyperfréquences (Doctoral dissertation, Université Paris Sud-Paris XI).

- [12] Smith, R. C. (2005). Smart material systems: model development. Society for Industrial and Applied Mathematics.
- [13] Cady, W. G. (2018). Piezoelectricity: volume two: an introduction to the theory and applications of electromechanical phenomena in crystals. Courier Dover Publications.
- [14] Lines, M. E., & Glass, A. M. (2001). Principles and applications of ferroelectrics and related materials. Oxford university press.
- [15] Jaffe, B. E. R. N. A. R. D., Cook, W. R., & Jaffe, H. J. P. C. (1971). The piezoelectric effect in ceramics. Piezoelectric ceramics, 7-21.
- [16] Haertling, G. H. (1999). Ferroelectric ceramics: history and technology. Journal of the American Ceramic Society, 82(4), 797-818.
- [17] Benayad, A. (2005). Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique: élaboration, caractérisation et application (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).
- [18] Sarraute, S. (1995). Pb5Al3F19: Relationships between structures, ferroic properties and phase transitions.
- [19] Joo, G. T. (1986). Nouvelles phases ferroélectriques non stoechiométriques de type perovskite ou LiTaO3 (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).
- [20] BOURSON, P. P., GOUTAUDIER, P. C., HAJJI, P. L., SAYOURI, P. S., MASAIF, P. N., AILLERIE, P. M., ... & ABDI, P. F. Synthèse et Caractérisation des Matériaux PT: Mg et LN: Mg et LN: Mg/Ho en vue de Fabrication de Fibres Cristallines.
- [21] Jaffe, B., Roth, R. S., & Marzullo, S. (1954). Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics. Journal of Applied Physics, 25(6), 809-810.
- [22] Lucato, S. (2002). Constraint-induced crack initiation and crack growth at electrode edges in piezoelectric ceramics (Doctoral dissertation, Hessische Landes-und Hochschulbibliothek Darmstadt).
- [23] Megaw, H. D. (1952). Origin of ferroelectricity in barium titanate and other perovskite-type crystals. Acta Crystallographica, 5(6), 739-749.
- [24] Von Hippel, A. (1952). Piezoelectricity, ferroelectricity, and crystal structure. Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei, 133(1), 158-173.

- [25] Aydi, A. (2005). Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $\text{MSnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M= Ba, Ca) (Doctoral dissertation, Université de Bordeaux I; Faculté des Sciences de Sfax).
- [26] Huber, C. (2003). Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).
- [27] Conti, S., & Weikard, U. (2004). Interaction between free boundaries and domain walls in ferroelastics. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 41(3), 413-420.
- [28] Hamza, L. I. D. J. I. C. I. (2011). étude, élaboration et caractérisation des céramiques piézoélectriques (Doctoral dissertation, Thèse de doctorat, Constantine).
- [29] Desu, S. B., & Yoo, I. K. (1993). Electrochemical models of failure in oxide perovskites. *Integrated ferroelectrics*, 3(4), 365-376.
- [30] Boccara, N. (1976). Symétries brisées : théorie des transitions avec paramètre d'ordre. (No Title).
- [31] Duclere, J. R. (2002). Croissance épitaxiale par ablation laser et caractérisations de couches minces du matériau ferroélectrique $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (Doctoral dissertation, Rennes 1).
- [32] Kittel, C., Poumellec, M., Mégy, R., & Dupas, C. (1993). *Physique de l'état solide*. Dunod.
- [33] Skanavi, G. I. (1949). *Physics of dielectrics*. GITTL, Moscow-Leningrad.
- [34] Cochran, W. (1959). Crystal stability and the theory of ferroelectricity. *Physical Review Letters*, 3(9), 412.
- [35] Aifoun, R. (2017). Etude des propriétés diélectriques de la composition BCTZ dopée (Doctoral dissertation, UMMTO).
- [36] Subbarao, E. C. (1973). Ferroelectric and antiferroelectric materials. *Ferroelectrics*, 5(1), 267-280.
- [37] Mager, H., Litterst, M., Klubertz, S., Haridas, S. V., Shyshov, O., von Delius, M., & Kemerink, M. (2025). A supramolecular ferroelectric with two sublattices and polarization dependent conductivity. *arXiv preprint arXiv:2507.11309*.

- [38] Zhang, Y., Sun, J., Perdew, J. P., & Wu, X. (2017). Comparative first-principles studies of prototypical ferroelectric materials by LDA, GGA, and SCAN meta-GGA. *Physical Review B*, 96(3), 035143.
- [39] Mercadelli, E. (2010). Multilaminati piezoelettrici a gradiente funzionale.
- [40] Menasra, H. (2015). Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: $\text{Pb}0.95(\text{La}1-z, \text{Biz})0.05[(\text{Zr}0.6, \text{Ti}0.4)0.95(\text{Mn}1/3, \text{Sb}2/3)0.05]\text{O}3$ (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider Biskra).
- [41] Fang, M., Rajput, S., Dai, Z., Ji, Y., Hao, Y., & Ren, X. (2019). Understanding the mechanism of thermal-stable high-performance piezoelectricity. *Acta Materialia*, 169, 155-161.
- [42] Schneider, T. (2006). Élaboration, étude et analyse par spectroscopie m-lines de guides d'ondes composites multicouches (Doctoral dissertation, Nantes).
- [43] Ghalmi, Z. (2006). Contribution au développement d'un capteur ultrasonique pour mesurer l'épaisseur de la glace. Université du Québec à Chicoutimi.
- [44] Cady, W. G. (2018). Piezoelectricity: volume two: an introduction to the theory and applications of electromechanical phenomena in crystals. Courier Dover Publications.
- [45] Laulhé, C. (2007). Structure locale dans un ferroélectrique relaxeur : $\text{BaTi}(1-x)\text{Zr}(x)\text{O}3$ (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG).
- [46] Haertling, G. H. (1999). Ferroelectric ceramics: history and technology. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(4), 797-818.
- [47] Boucher, E. (2002). Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).
- [48] Jaffe, W. R. (1971). Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. J
- [49] Jaffe, B. C., & Cook, J. (1971). WR and Jaffe, H. *Piezoelectric Ceramics*. *Nonmetallic Solid: Series of Monographs*, (3), 53-57.
- [50] Berlincourt, D. (1992). Piezoelectric ceramic compositional development. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 91(5), 3034-3040.

- [51] Sahoo, B., & Panda, P. K. (2013). Effect of lanthanum, neodymium on piezoelectric, dielectric and ferroelectric properties of PZT. *Journal of Advanced Ceramics*, 2(1), 37-41.
- [52] Panda, P. K., & Sahoo, B. (2015). PZT to lead free piezo ceramics: a review. *Ferroelectrics*, 474(1), 128-143.
- [53] Kobor, D. (2005). Synthèse, dopage et caractérisation de monocristaux ferroélectriques type PZN-PT par la méthode du flux (Doctoral dissertation, PhD thesis, INSA Lyon).

CHAPITRE II :

ETUDE

EXPERIMENTALE



II.1. Introduction

Le mot céramique désigne essentiellement les poteries, porcelaines, briques. Il représente actuellement l'ensemble des matériaux inorganiques non métallique [1]. Les céramiques sont à base d'oxydes (Al_2O_3 , ZrO_2 , CaO , TiO_2 ,...etc.) ou des composés chimiques comme SiC , WC ,...etc. Ce sont des matériaux qui conduisent à des températures supérieurs à 900°C à la formation d'un solide macroscopique homogène [2]. La structure et la microstructure sont définies lors du cycle d'élaboration, qui transforme des matières premières le plus souvent pulvérulentes en un matériau dense.

II.2. Méthode céramique

La méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides pour les faire réagir et former le produit désiré. Cette méthode est le procédé industriel le plus largement employé puisque elle est très économique, plus directe et les moyens utilisés peu-couteux [3] mais elle présente quelques inconvénients [3- 9] :

- Elle met en jeu de haute température qui nécessite des 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 dépendent largement du cycle thermique.
- L'hétérogénéité de composition du produit final.

Afin d'éviter ces inconvénients et synthétiser un produit avec la composition désirée, il est donc important que les matériaux de départ soient bien broyés pour réduire la taille des particules et qu'il soit très bien mélangés pour avoir une surface de contact maximum et réduire la distance de diffusion des réactifs, 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 [10].

La figure II.1 illustre schématiquement cet effet, plus la taille des grains est petite, plus la surface d'échange (de diffusion) entre eux est grande à volume constant. Les deux précurseurs A (noir) et B (blanc) en quantités égales sont séparés par une interface de longueur L , puis à chaque étape on divise en deux morceaux égaux chaque bloc. On observe

au fur et à mesure des quatre étapes que la répartition des deux précurseurs dans le volume s'homogénéise et que la surface de contact entre eux augmente.

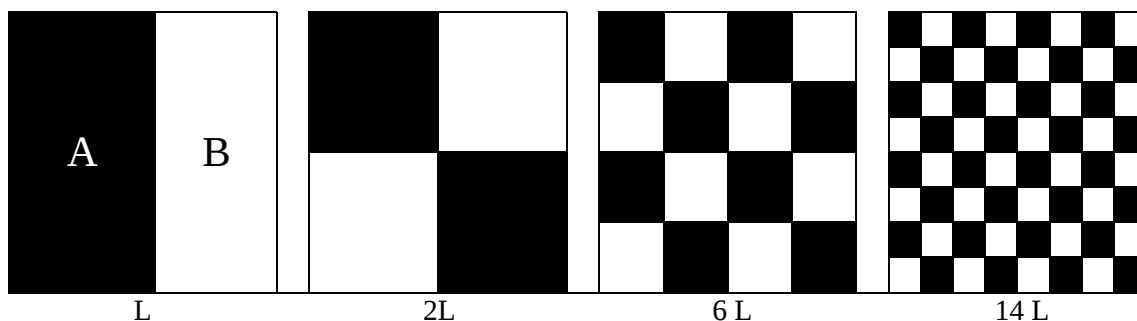


Figure II.1 : Illustration schématique de l'importance du broyage dans l'homogénéisation du mélange réactionnel et de son rôle dans l'accroissement des surfaces d'échange.

La synthèse par voie sèche (ou solide) se déroule selon un schéma type (**figure II.1**). Les précurseurs solides sont mélangés et broyés dans les conditions stœchiométriques du composé que l'on veut préparer. Le broyage se fait à l'aide d'un broyeur mécanique ou manuellement dans un mortier constitué par un matériau dur pour éviter l'abrasion par les précurseurs. On utilise souvent un mortier en porcelaine ou en verre (**la figure II.2**) mais il est préférable d'utiliser, malgré cher, un mortier en agate, minéral naturel de la famille du quartz constitué majoritairement de silice et de haute dureté (environ 7 sur l'échelle de Mohs).

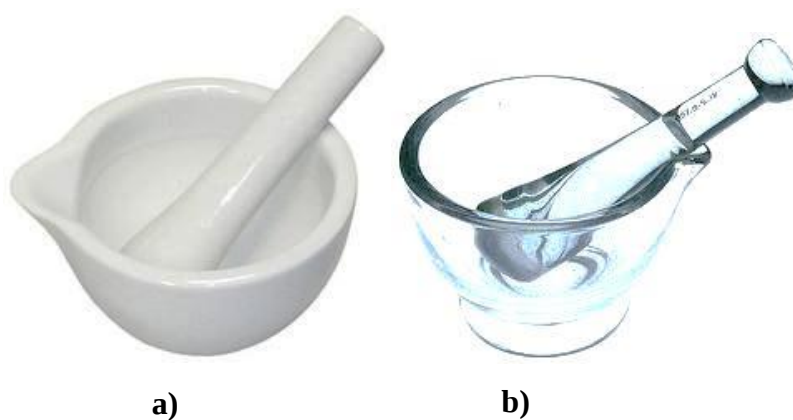


Figure II.2 : Mortier et pilon a) en porcelaine et b) en verre, utilisés pour le broyage manuel des poudres.

II.3. Mode de préparation des échantillons

II.3.1. Produits de départ

Les oxydes de base sont des poudres commerciales, dont les puretés données par les Fournisseurs sont donnés dans **le tableau II.1**

Tableau II.1 : Caractéristiques des produits de départ.

Produits	M_x (g/mol)	Pureté %
PbO	223,20	99
SrCO₃	147.63	99
ZrO₂	123,222	99
TiO₂	79,87	99
Al₂O₃	101,96	99
Sb₂O₅	323,5	99,998

II.3.2. Précurseurs

Les composants fondamentaux utilisés dans la synthèse de ces matériaux sont généralement des oxydes métalliques, tels que l'oxyde de plomb(II) (PbO), le dioxyde de zirconium (ZrO₂) et le dioxyde de titane (TiO₂).

II.3.2.1. Oxyde de plomb(II) (PbO)

L'oxyde de plomb(II), également appelé monoxyde de plomb, est un composé inorganique constitué de plomb et d'oxygène, de formule chimique PbO. Il se présente généralement sous forme de poudre jaune ou brun-rougeâtre et est couramment utilisé comme précurseur dans la fabrication des céramiques de type PZT (zirconate-titanate de plomb).

Sur le plan industriel, le PbO est obtenu par grillage du plomb métallique en présence d'oxygène. Ce procédé d'oxydation thermique permet de produire du monoxyde de plomb,

qui peut ensuite être réduit en plomb métallique à l'aide de carbone ou d'un autre agent réducteur.

Le tableau ci-dessous présente les spécifications techniques de l'oxyde de plomb(II) :

Tableau II.2 : Fiche technique de l'oxyde de plomb (PbO).

Propriété	Valeur
Formule chimique	PbO
Masse molaire	223,20 g/mol
Numéro CAS	1317-36-8
Apparence	Jaune
Point de fusion	888 °C
Point d'ébullition	1470 °C
Solubilité	Insoluble dans l'eau, soluble dans les acides
Densité	9,53 g/cm ³

II.3.2.2. Dioxyde de zirconium (ZrO₂)

Le dioxyde de zirconium, également connu sous le nom de zircone, est un oxyde cristallin blanc du zirconium. Il est principalement produit de manière synthétique pour diverses applications industrielles, notamment dans les céramiques, les matériaux réfractaires et les revêtements à haute performance [11].

Tableau II.3 : Fiche technique du dioxyde de zirconium (ZrO₂)

Propriété	Valeur
Formule chimique	ZrO ₂
Masse molaire	123,22 g/mol
Numéro CAS	13463-67-7
Apparence	Poudre blanche
Pureté	99 %
Point d'ébullition	4000 °C
Point de fusion	2715 °C
Solubilité	Insoluble dans l'eau et les solvants organiques
Densité	5,68 g/cm ³

II.3.2.3 Dioxyde de titane (TiO_2)

Le dioxyde de titane, également connu sous le nom de TiO_2 , est un minéral naturellement présent dans la nature, de formule chimique TiO_2 . Il est largement utilisé dans divers secteurs industriels, notamment les cosmétiques, l'agroalimentaire et l'électronique, en raison de ses propriétés uniques telles que sa grande capacité d'absorption des UV et son activité photocatalytique. Sur le plan structural, le dioxyde de titane est constitué d'atomes de titane et d'oxygène disposés dans un réseau cristallin [12].

Tableau II.4 : Fiche technique du dioxyde de zirconium (TiO_2)

Propriété	Valeur
Formule chimique	TiO_2
Masse molaire	79.9 g/mol
Numéro CAS	13463-67-7
Apparence	Appearance White powder
Pureté	99%
Point de fusion	1843°C
Solubilité	Insoluble dans l'eau et les solvants organiques
Densité	3.9 g/cm ³

II.3.3. Dopants

Plusieurs études [13, 14] ont rapporté que l'effet de substitution, qu'il soit au site A et/ou B, constitue une méthode efficace pour améliorer les propriétés diélectriques. Les dopants peuvent être classés en trois catégories [15, 16] :

- ✦ Les dopants isovalents tels que Ba^{2+} [17] et Sr^{2+} [18],
- ✦ Les dopants donneurs comme Sb^{5+} [19],
- ✦ Les dopants accepteurs tels qu' Al^{3+} [20].

La catégorie qui nous intéresse particulièrement est celle des dopants isovalents (Sr^{2+}) en raison de leur influence sur les propriétés diélectriques. Ces dopants permettent notamment de réduire la température de Curie, d'augmenter la constante diélectrique [19] et d'éviter la formation de phases pyrochlores dans la structure pérovskite [21].

C'est ce qui a conduit plusieurs recherches à s'intéresser à l'effet de la substitution du baryum sur les propriétés diélectriques des céramiques PZT [17, 22, 23]. Xiucai Wang et al. [24] ont constaté que le dopage par l'ion Ba^{2+} dans les céramiques PZT entraîne un effet très intéressant sur les propriétés diélectriques, avec une baisse de la température de Curie de 85 à 48 °C. Des résultats similaires ont été obtenus par Dipti et al. [25] et Neha et al. [16] lors de l'incorporation d'ions Ba^{2+} dans le système PZT.

II.3.3.1. Al_2O_3

L' Al_2O_3 , également connu sous le nom d'oxyde d'aluminium ou alumine, est un composé chimique de formule Al_2O_3 . Il s'agit de l'un des matériaux les plus utilisés dans le domaine de la céramique et des applications à haute température, en raison de son point de fusion élevé [26].

Tableau II.5 : Fiche technique de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3)

Propriété	Valeur
Formule chimique	Al_2O_3
Masse molaire	101,96 g/mol
Numéro CAS	1344-28-1
Apparence	Poudre blanche
Point de fusion	2072 °C
Point d'ébullition	2977 °C
Solubilité	Insoluble dans l'eau
Densité	3,95 g/cm ³
Pureté	≥ 99 %

II.3.3.2. Sb_2O_5 :

Le pentoxyde d'antimoine (Sb_2O_5) est un oxyde de l'antimoine couramment utilisé dans le domaine des céramiques. Il possède une masse molaire de 323,52 g/mol et un point de fusion de 380 °C. Le Sb_2O_5 est notamment employé dans la fabrication du verre et des céramiques en tant qu'agent d'affinage, permettant d'améliorer la transparence du matériau [27].

Tableau II.6 : Fiche technique du pentoxyde d'antimoine (Sb_2O_5)

Propriété	Valeur
Formule chimique	Sb_2O_5
Masse molaire	323,52 g/mol
Numéro CAS	1314-60-9
Apparence	Poudre jaune
Point de fusion	380 °C
Solubilité	Insoluble dans l'eau, soluble dans les acides concentrés
Utilisation principale	Agent d'affinage dans la fabrication du verre et des céramiques

II.3.3.3 SrF_2 :

Le fluorure de strontium (SrF_2) est un composé inorganique constitué de strontium et de fluor. Ce matériau est utilisé dans divers domaines, notamment en optique et en céramique, en raison de sa transparence aux rayonnements infrarouges et de sa bonne stabilité thermique. Dans le contexte des céramiques dopées, SrF_2 peut agir comme dopant isovalent pour améliorer certaines propriétés diélectriques.

Tableau II.7 : Fiche technique du pentoxyde d'antimoine (SrF_2)

Propriété	Valeur
Formule chimique	SrF_2
Masse molaire	125,62 g/mol
Numéro CAS	7783-48-4
Apparence	Cristaux blancs ou poudre blanche
Point de fusion	1473 °C
Solubilité	Faiblement soluble dans l'eau, soluble dans les acides
Utilisation principale	Matériau optique, dopant dans les céramiques
Densité	4,24 g/cm ³

II.4 .Processus d'élaboration

La préparation des échantillons constitue une étape cruciale dans la caractérisation des matériaux, en particulier dans le domaine de la recherche sur les matériaux céramiques. La qualité des résultats de caractérisation dépend en grande partie de la qualité des échantillons préparées. Ainsi, la synthèse des échantillons doit être réalisée avec soin afin d'obtenir des matériaux homogènes et reproductibles.

La fabrication des céramiques se fait en plusieurs étapes comme en peut voir sur l'organigramme de **la Figure II.3**.

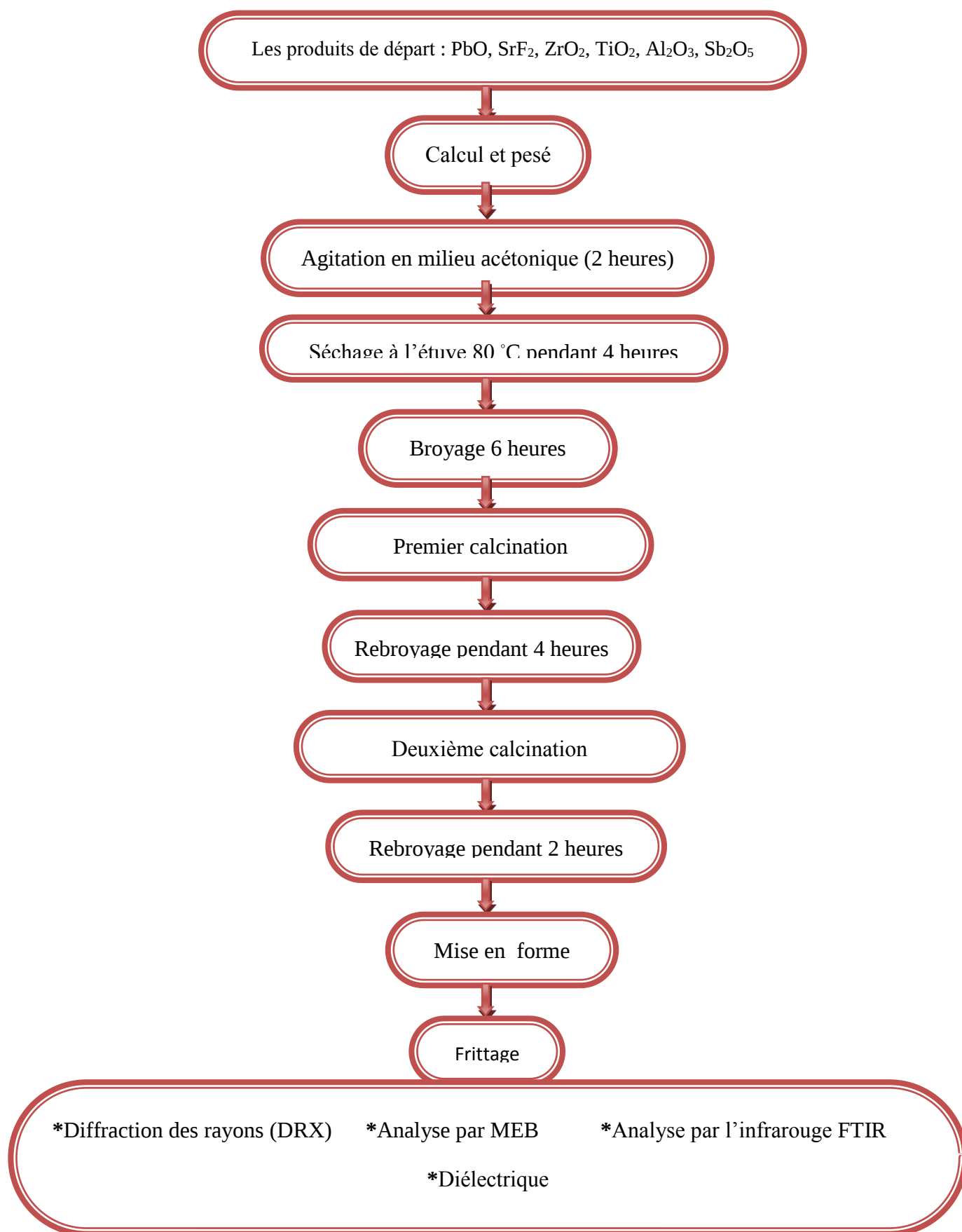


Figure II.3 : Les étapes de préparation et de caractérisation de la solution solide.

II.4.1. Mélangeage et broyage

Les quantités de produits nécessaires à la synthèse d'un mélange d'environ 15 grammes pour chaque composition sont calculées, sont mélangées dans l'acétone d'un agitateur magnétique puis 2 heures séché dans l'étuve pendant 4 h afin de dégager l'acétone et l'humidité [28]. La poudre est broyée dans un mortier en verre pendant 6 heures. Le broyage permet d'obtenir des particules fines [29].

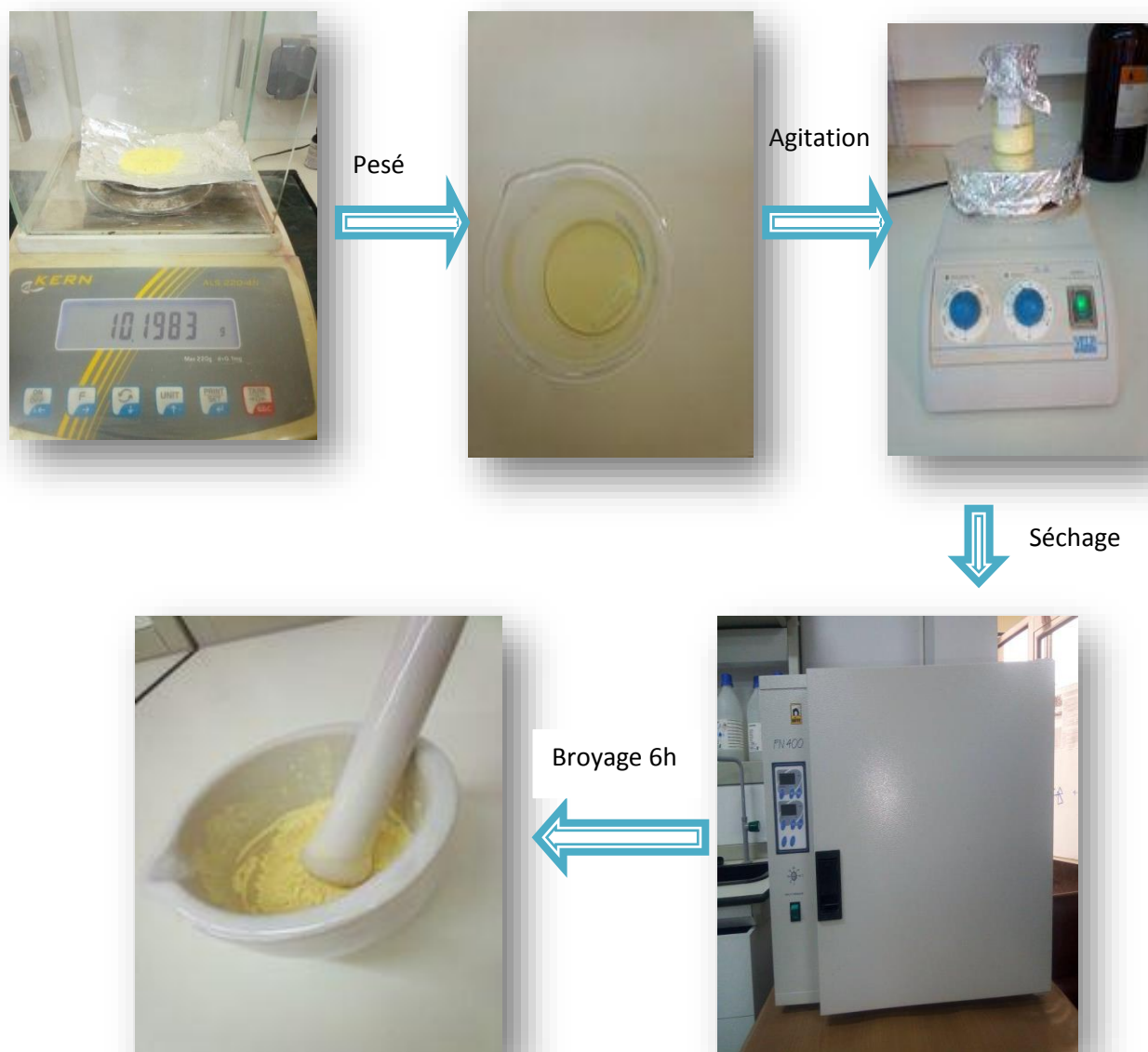


Figure II.4 : Les étapes de broyage.

II.4.2. Traitement thermique (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 à régulation programmables permettant d'ajuster les principaux paramètres du traitement qui sont la vitesse de montée en température, la température, la durée du palier thermique, la rampe de refroidissement ainsi que la composition de l'atmosphère du four.

La calcination est réalisée vers 1000°C pendant 6 heures dans un four programmable avec une vitesse de chauffage de 2°C/min pour former la solution solide PZT dopé. La **figure II.5** montre le schéma des cycles de calcination. [28]



Figure II.5 : Poudre calcinée dans un four programmable.

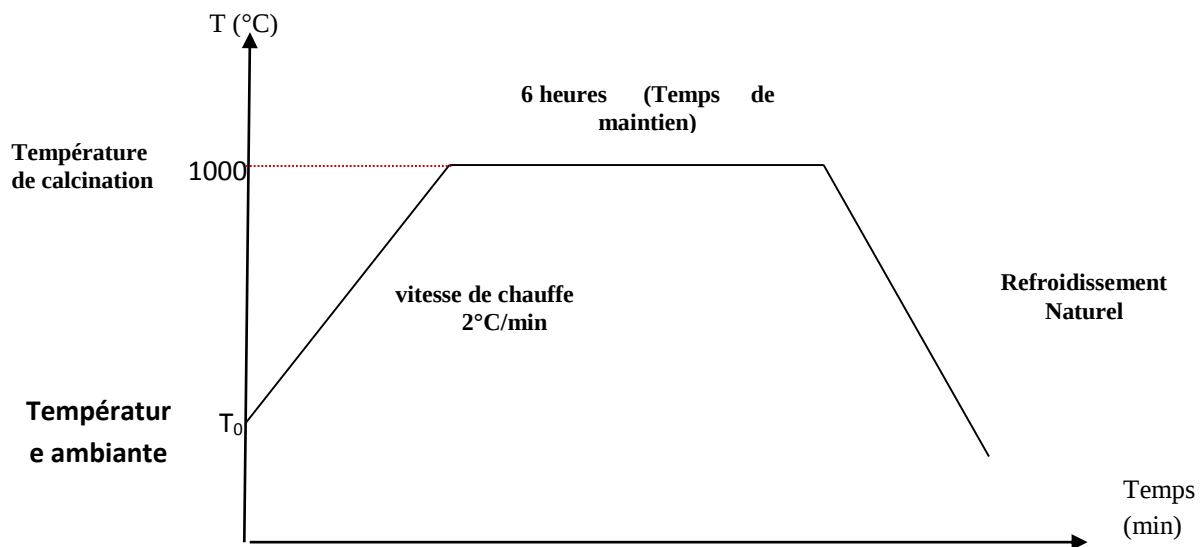


Figure II.6 : Schéma des cycles de calcination.

II.4.3. Second broyage

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 [30, 31]. Ce broyage est réalisé dans des conditions identiques au premier broyage.

II.4.4. Mise en forme

On ajoute à la poudre élaborée, par voie solide, des gouttes de l'alcool polyvinyle (APV) pour faciliter le compactage de la poudre et pour avoir une bonne distribution des Grains.

La mise en forme des échantillons est faite sous pression uni axiale de la Poudre de 1,2 g, les échantillons prennent alors des formes Cylindriques de diamètre fixe (12 mm) et d'épaisseur variable selon la force appliquée [28].



Figure II.7 : (a) : La presse utilisée pour la préparation des pastilles, (b) : Les échantillons sous forme pastilles avant le frittage.

II.4.5. Frittage

Ce traitement thermique a pour but de terminer la formation de la phase cristalline et de permettre la densification de la céramique. Cette opération consiste à chauffer le matériau à haute température mais au-dessous de la température de fusion. Il s'agit de faire croître des liaisons entre les grains, ce qui se traduit par une consolidation et une diminution du volume [32].

Le phénomène de frittage conduit, grâce à des phénomènes de diffusion, à la consolidation et à la densification d'un compact granulaire sous l'effet d'un traitement thermique. Au cours de ce processus, les mécanismes engagés tendent à diminuer l'enthalpie libre du système. Cette diminution se traduit essentiellement par une réduction de l'énergie de surface (surface libre des particules puis surface des pores). De ce fait, le frittage résulte d'abord en la formation de zones de raccordement (appelées ponts ou cous) entre les particules, puis en la disparition progressive de la porosité résiduelle [33].

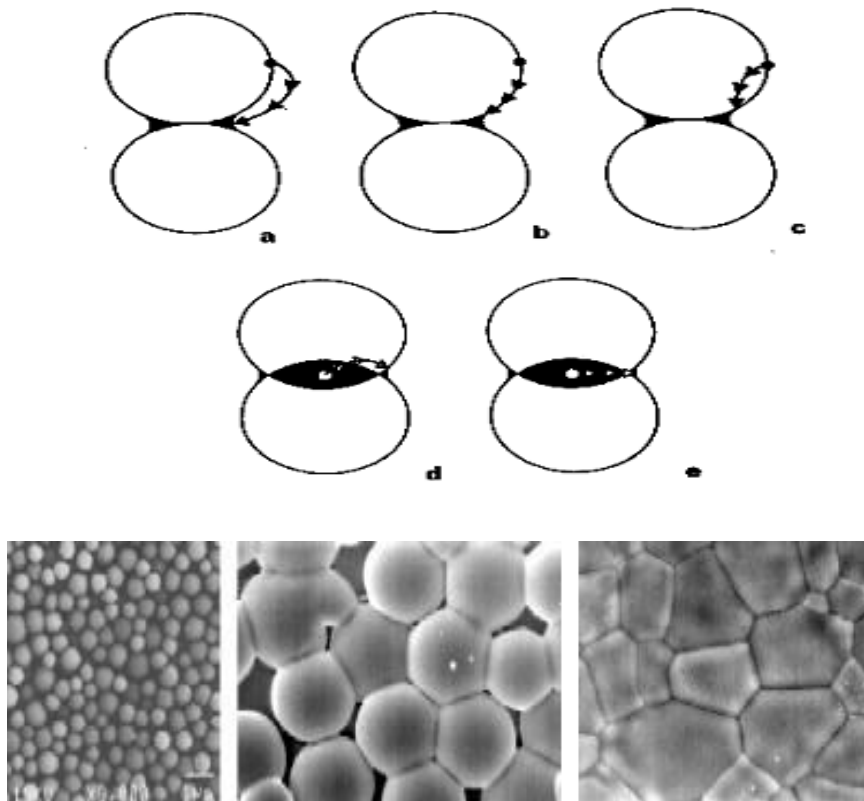


Figure II.8 : Les mécanismes de transfert de matières durant le frittage. [34]

Le frittage représente la dernière et importante étape de l'élaboration de la céramique. Dans l'industrie, le but pratique du frittage est l'obtention, à la température la plus basse possible d'un matériau poly cristallin ayant des dimensions géométriques et une microstructure contrôlées [35].

La température de frittage choisie est de : 1160°C à 1280°C : Une vitesse de chauffage 2°C/min.

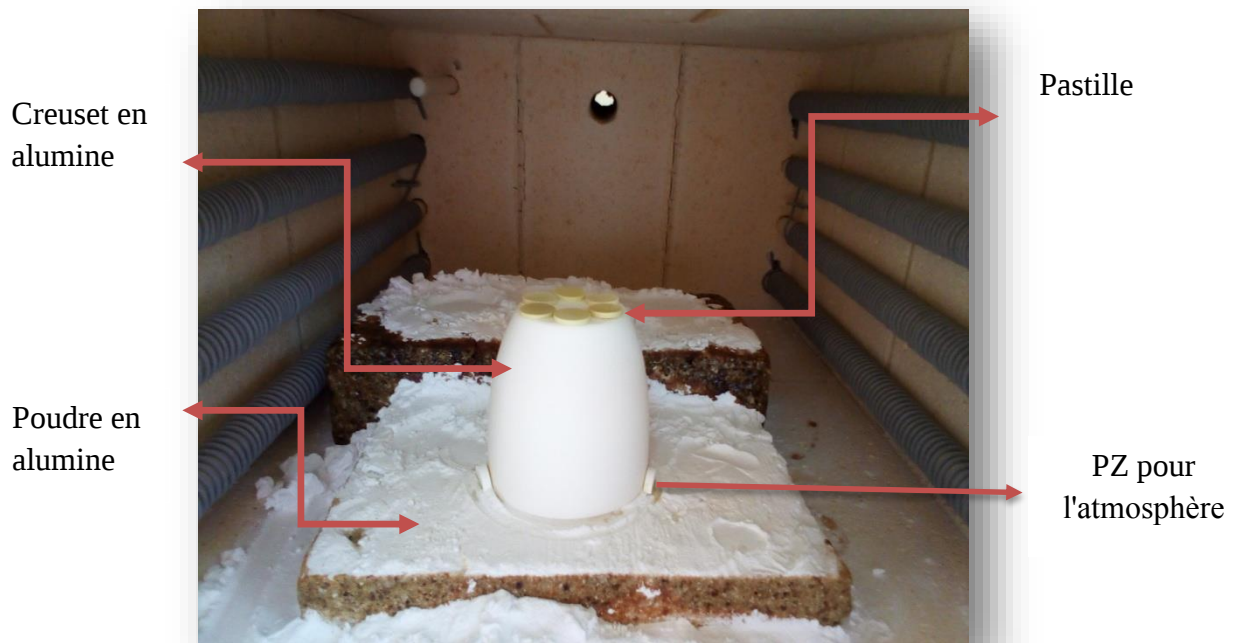


Figure II.9 : Dispositif de frittage.

II.5 .Techniques de caractérisation

II.5.1. La diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux cristallisés, elle permet également de confirmer l'état amorphe des matériaux non cristallins. Pour les matériaux présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement ordonné et périodique des atomes qui les constituent, les atomes s'organisent en plans réticulaires qui sont désignés par les indices (h, k, l) appelés indices de Miller [36].

En éclairant un cristal avec un faisceau de rayons X, on obtient une figure de diffraction constituée de pics caractéristiques des plans réticulaires diffractant. La position de chaque pic, c'est à dire l'angle de diffraction θ , dépend de l'orientation et de la distance réticulaire de la famille de plans diffractant. Cet angle vérifie la relation de Bragg :

$$2d_{h,k,l} \sin \theta = n\lambda \dots$$

D : Distance inter-réticulaire entre deux plans successifs.

λ : Longueur d'onde des rayons X.

θ : L'angle de diffraction.

n : L'ordre de la diffraction.

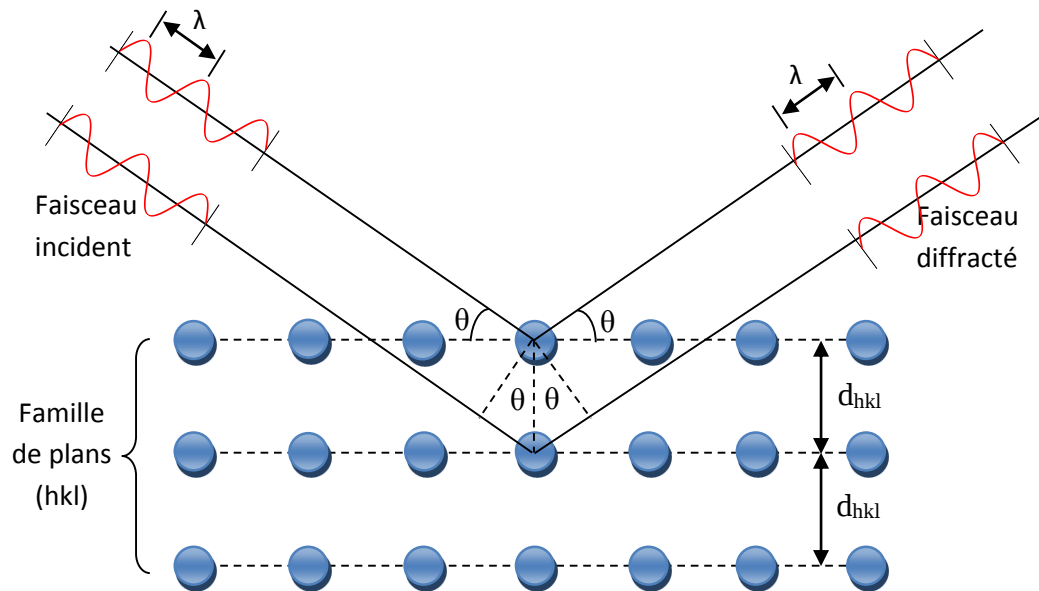


Figure II.10 : Schéma représentant l'application de la loi de Bragg.

Une des techniques courantes consiste à exposer à des rayons X monochromatiques un échantillon pulvérisé ou polycristallin fait de nombreuses particules fines et orientées aléatoirement. Puisque chaque particule de poudre (ou grain) est un cristal et que ces particules orientées de façon aléatoire sont très nombreuses, certaines d'entre elles sont nécessairement orientées de façon que tous les ensembles possibles de plans cristallographiques (hkl) permettant la diffraction soient présents.

La figure II.11 offre une représentation schématisée d'un diffractomètre à poudre avec un montage en réflexion dit de Bragg-Brentano, appareil servant à mesurer les angles auxquels la diffraction se produit dans le cas des échantillons pulvérisés. Un échantillon en forme de plaque unie repose sur un point d'appui de façon à pouvoir tourner sur son axe qui est perpendiculaire au plan de la page. Un faisceau de rayons X monochromatiques est

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

Le détecteur est monté sur un chariot mobile qui peut aussi tourner sur l'axe perpendiculaire au plan de la page et sa position angulaire correspondant à (2θ) . Le chariot et l'échantillon sont mécaniquement couplés de telle sorte qu'une rotation de (θ) de l'échantillon s'accompagne d'une rotation de (2θ) du détecteur, ce qui garantit que les angles d'incidence et de réflexion demeurent égaux entre eux. Pendant que le détecteur se déplace à vitesse angulaire constante, un appareil enregistreur (PC) trace la courbe de l'intensité du faisceau diffracté (telle qu'elle est mesurée par le détecteur) en fonction de (2θ) .

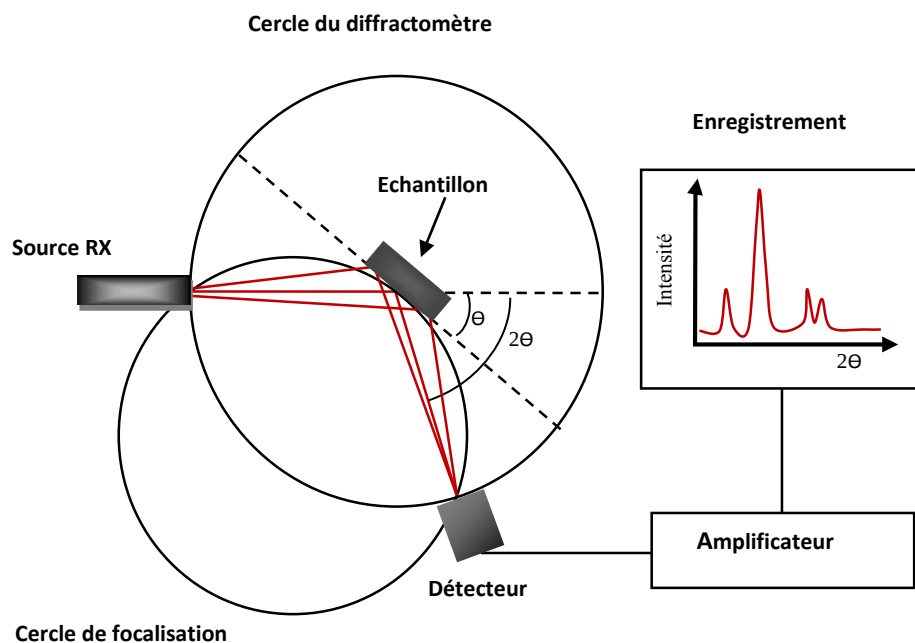


Figure II.11 : Schéma d'un diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano.

La méthode de poudres fournit une liste de valeurs (d_{hkl}, I_{hkl}) caractéristique d'une espèce cristalline :

- ☒ La liste de d_{hkl} est spécifique du réseau ; les paramètres de maille et les angles entre les axes de la maille.

- ☑ La liste de I_{hkl} est spécifique de la structure ; nature et arrangement des atomes dans la maille.

Le diffractogramme de poudre constitue ainsi l'empreinte digitale de l'espèce cristalline, on peut l'utiliser pour son identification par une comparaison avec une base de données (fichiers JCPDS-ICDD) dans laquelle sont répertoriées toutes les espèces connues avec leurs caractéristiques. Un logiciel adapté permet l'identification semi-automatique à l'aide de programme de comparaison des positions et intensités, avec l'emploi éventuel de critères de tri sur les éléments contenus dans l'échantillon.

Les diffractogrammes de poudre ont été enregistrés, à température ambiante, sur un diffractomètre à poudre automatique Rigaku Miniflex 600 équipé d'un système goniométrique ($\theta / 2\theta$) et muni d'un monochromateur arrière permettant d'éliminer la raie K_β de l'anticathode de cuivre. La radiation utilisée correspond à la raie K_α du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). La tension est fixée à 40 kV et le courant à 40 mA. L'acquisition des données a été effectuée selon la technique de Bragg Brentano. Les échantillons ont été tassés sur le porte échantillon. Les phases sont ensuite identifiées par interrogation de la base de données ICDD PDF-2 du programme Match !.

La loi de Bragg a joué un rôle essentiel dans l'avancement de la cristallographie par rayons X et a contribué à de nombreuses découvertes et applications scientifiques, notamment la détermination des structures cristallines, l'étude des arrangements moléculaires et atomiques, ainsi que l'analyse des défauts cristallins [37]. L'instrument utilisé pour cette analyse est le Rigaku Miniflex 600, exploitant le rayonnement Cu K_α du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Les rapports de phase (tétragonale et rhomboédrique) ont été déterminés par déconvolution des pics à l'aide du logiciel Origin. L'angle de Bragg (2θ) a été enregistré dans la plage de 15° à 95° avec une vitesse de balayage de $0,02^\circ/\text{s}$ à température ambiante.



Figure. II. 12: Diffractomètre de rayons X (DRX) Rigaku MiniFlex 600.

II.5.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Les micrographies de nos échantillons sont réalisées à l'aide d'une microscopie électronique à balayage qu'est installé à laboratoire de chimie, l'Université de Mohamed Khider Biskra. Ces analyses ont pour but d'étudier l'influence de composition (taux de Zr) sur la morphologie de nos échantillons à la température de frittage 1190°C.

Le microscope électronique à balayage, utilise un faisceau électronique très fin émis par un canon thermoélectronique à filament de tungstène et accéléré par un système de lentilles de façon à ce qu'ils acquièrent une énergie cinétique primaire E_p . Variant entre 0 et 100 kV. Le faisceau électronique primaire traverse ensuite un système de focalisation constitué de deux lentilles magnétiques (le condenseur et l'objectif). Avant de parvenir à la surface de l'échantillon sous forme d'une sonde électronique de taille Φ très réduite, le paramètre Φ est très important dans la mesure où il permet la définition de la résolution

spatiale du microscope. Dans des conditions optimales de fonctionnement de l'appareil il peut atteindre quelques nanomètres [38, 39]. (Figure II.13)

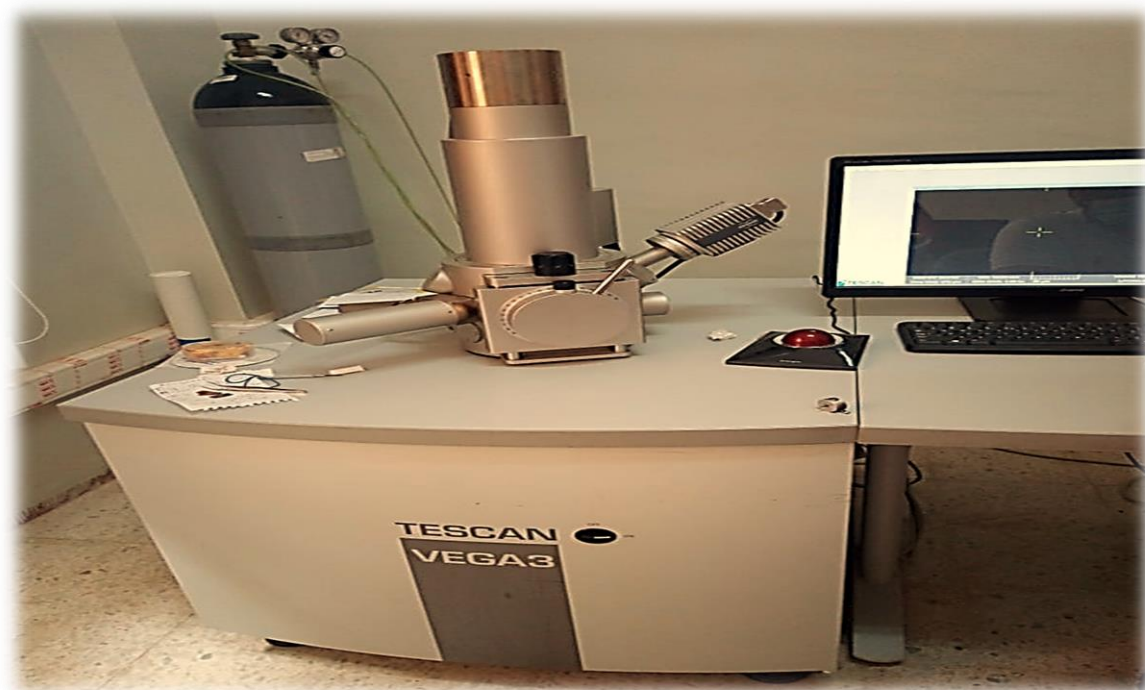


Figure. II. 13 : Microscope Electronique à Balayage MEB TESCAN VEGA3).

II.5.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique analytique largement utilisée qui fournit des informations précieuses sur la composition chimique et la structure moléculaire d'un échantillon, en étudiant son interaction avec le rayonnement infrarouge. Dans cette méthode, un faisceau de lumière infrarouge est dirigé à travers l'échantillon, puis l'absorption et la diffusion de cette lumière par le matériau sont mesurées. Le rayonnement infrarouge comprend un spectre de longueurs d'onde correspondant aux différents modes vibrationnels des molécules constituant l'échantillon. L'absorption à certaines fréquences spécifiques induit des transitions énergétiques caractéristiques, permettant ainsi l'identification des groupes fonctionnels et des liaisons chimiques présents.

Le principe fondamental de la spectroscopie FTIR repose sur l'utilisation d'un interféromètre. Ce dernier divise le faisceau infrarouge incident en deux trajets : l'un traverse

l'échantillon, tandis que l'autre sert de référence. Les deux faisceaux sont ensuite recombinaisonnés, générant un motif d'interférence appelé interféérogramme. L'application d'une transformation mathématique, nommée transformée de Fourier, sur cet interféérogramme permet d'obtenir un spectre d'absorption en fonction de la longueur d'onde ou du nombre d'onde.

La FTIR trouve de nombreuses applications dans divers domaines tels que la chimie, la pharmacie, les polymères, la science des matériaux et l'analyse environnementale. Elle permet l'identification de substances inconnues, la caractérisation des groupes fonctionnels, l'étude des réactions chimiques, la détermination de structures moléculaires ainsi que l'investigation des propriétés des matériaux [40, 41].

Dans le cadre de cette étude, les analyses FTIR ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre PerkinElmer FT-IR Spectrum Two, dans une gamme spectrale allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Les mesures ont été effectuées au laboratoire de physique photonique et des nanomatériaux multifonctionnels (LPPNM) de l'Université de Biskra, avec un contrôle informatisé via le logiciel UV Winlab. [42]

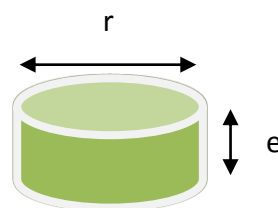


Figure. II. 14 : Spectrophotomètre FTIR de marque PerkinElmer FT-IR Spectrum Two.

II.5.4. Densité

La densité des céramiques constitue un paramètre essentiel pour l'optimisation des propriétés des matériaux étudiés. Elle se définit comme la masse par unité de volume. Une densité élevée favorise l'amélioration des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques, car un matériau plus compact permet un meilleur alignement de la structure cristalline. Cette meilleure organisation cristalline conduit à une polarisation accrue ainsi qu'à une conversion plus efficace de l'énergie électrique en mouvement mécanique, et inversement.

Par ailleurs, la densité influence également les propriétés diélectriques des céramiques PZT, telles que la constante diélectrique et la perte diélectrique. En général, une densité plus élevée est associée à un constant diélectrique plus important, ce qui est souhaitable pour des applications nécessitant un stockage d'énergie efficace ou une génération de tension optimale [43, 44].



Pastille

Après avoir déterminé la température optimale correspondant à la densité maximale, la densité des pastilles a été mesurée à l'aide d'un palmer électronique. La densité d est calculée selon la formule suivante :

$$D = \frac{m}{\left(\frac{r}{2}\right)^2 \cdot \pi \cdot e}$$

Ou:

- ★ m est la masse de la pastille (en grammes, g),
- ★ r est le diamètre de la pastille (en centimètres, cm),
- ★ e est l'épaisseur de la pastille (en centimètres, cm).



Figure II.15:Un palmer électronique.

II.5.5. Mesure par spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une technique largement employée pour caractériser les propriétés électriques des matériaux, en particulier leur réponse en impédance en fonction de la fréquence. Elle fournit des informations précieuses sur l'impédance complexe, qui comprend à la fois des composants résistifs et réactifs, et permet d'extraire diverses propriétés diélectriques du matériau.

L'un des principaux avantages de la spectroscopie d'impédance réside dans sa capacité à analyser le comportement des matériaux sur une large plage de fréquences et de températures. En appliquant un signal alternatif (AC) à différentes fréquences et en mesurant les réponses en tension et courant qui en résultent, on obtient un spectre d'impédance dépendant de la fréquence. Ce spectre permet d'extraire plusieurs paramètres importants tels que la capacité et la résistance.

La spectroscopie d'impédance trouve des applications dans de nombreux domaines, notamment en science des matériaux et en électrochimie. Elle est utilisée pour l'étude des matériaux diélectriques, des électrolytes, des batteries, des capteurs, ainsi que de nombreux autres systèmes. Cette technique apporte des éclairages essentiels sur les mécanismes de

transport de charges, les phénomènes interfaciaux et les propriétés des matériaux, ce qui en fait un outil puissant tant pour la recherche fondamentale que pour les applications pratiques [45, 46].

Dans le cadre de cette étude, les mesures ont été effectuées à l'aide d'un analyseur Wayne-Kerr 6425, couvrant une gamme de fréquences allant de 1000 Hz à 1 MHz, ainsi qu'une plage de températures comprise entre 300 K et 700 K. Afin d'améliorer la conductivité des pastilles, celles-ci ont été recouvertes d'une pâte d'argent de haute pureté, puis séchées dans un four à 423 K pendant 4 heures, avant d'être laissées à refroidir à température ambiante [47].

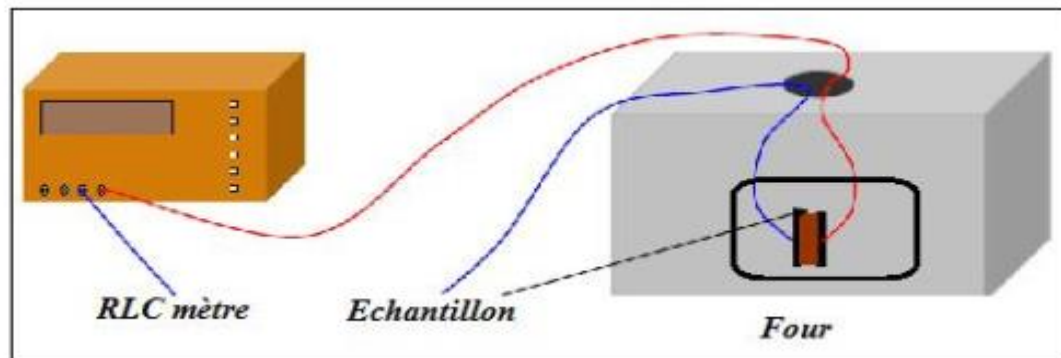


Figure II. 16: Schéma du dispositif de mesure des grandeurs diélectriques en fonction de la température et la fréquence.

Références bibliographiques

- [1] PIERRE, J. F. (1998). Etude algologique de formations saumâtres de la vallée de la Seille (Lorraine, France).
- [2] Richter-Laskowska, M., Kurpas, M., & Maška, M. M. (2023). Learning by confusion approach to identification of discontinuous phase transitions. *Physical Review E*, 108(2), 024113.
- [3] Park, S. E., Markowski, K., Yoshikawa, S., & Cross, L. E. (1997). Effect on electrical properties of barium and strontium additions in the lead lanthanum zirconate stannate titanate system. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(2), 407-412.
- [4] Hiremath, B. V., Kingon, A. I., & Biggers, J. V. (1983). Reaction Sequence in the Formation of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solution: Role of Raw Materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 66(11), 790-793.
- [5] Biggers, J. V., & Venkataramani, S. (1978). Preparation and reactivity of lead zirconate-titanate solid solutions produced by precipitation from aqueous solutions. *Materials Research Bulletin*, 13(7), 717-722.
- [6] Kingon, A. I., Terblanche, P. J., & Clark, J. B. (1982). Effect of reactant dispersion on formation of PZT solid solutions. *Ceramics international*, 8(3), 108-114.
- [7] Pascual, M. J., Durán, A., Prado, M. O., & Zanotto, E. D. (2005). Model for sintering devitrifying glass particles with embedded rigid fibers. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(6), 1427-1434.
- [8] Sugihara, S. (1992). Sintering of piezoelectric ceramics with CO₂ laser. *Japanese journal of applied physics*, 31(9S), 3037.
- [9] Singh, A. P., Mishra, S. K., Pandey, D., Prasad, C. D., & Lal, R. (1993). Low-temperature synthesis of chemically homogeneous lead zirconate titanate (PZT) powders by a semi-wet method. *Journal of materials science*, 28(18), 5050-5055.
- [10] Makhoulfi, R. (2000), Etude des séquences réactionnelles de formation de la solution solide : $\text{Pb}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}[\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.42}(\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{0.05}]\text{O}_3$ de structure pérovskite., Thèse de Magister, Univ. Biskra
- [11] Bapat, R. A., Yang, H. J., Chaubal, T. V., Dharmadhikari, S., Abdulla, A. M., Arora, S., ... & Kesharwani, P. (2022). Review on synthesis, properties and multifarious therapeutic applications of nanostructured zirconia in dentistry. *RSC advances*, 12(20), 12773-12793.

- [12] Racovita, A. D. (2022). Titanium dioxide: structure, impact, and toxicity. *International journal of environmental research and public health*, 19(9), 5681..
- [13] Pandey, R., Bhatnagar, M., Kumar, P., Malik, R. K., & Prakash, C. (2022). Improved dielectric and energy storage properties in $(1-x)$ BaTi_{0.80}Zr_{0.20}O_{3-x}Ba_{0.70}Ca_{0.30}Ti_{0.99}Fe_{0.01}O₃ ceramics near morphotropic phase boundary. *Materials Letters*, 318, 132126.
- [14] Huang, Z., Lai, Y., Guan, W., Zeng, Y., Wei, Y., Wu, S., ... & Xiang, Y. (2016). Structure, dielectric and ferroelectric properties of lead-free $(1-x)$ (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1}) O_{3-x}Ba (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃ ceramics. *Materials Letters*, 178, 163-165..
- [15] Panda, P. K., & Sahoo, B. (2015). PZT to lead free piezo ceramics: a review. *Ferroelectrics*, 474(1), 128-143.
- [16] Sahoo, B., & Panda, P. K. (2007). Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of $Pb_{1-x}Ce_x(Zr_{0.60}Ti_{0.40})O_3$, $0 \leq x \leq 0.08$. *Journal of materials science*, 42(23), 9684-9688.
- [17] Xu, Z., Zeng, X., Cao, Z., Ling, L., Qiu, P., & He, X. (2019). Effects of barium substitution on the optical and electrical properties of PLZT transparent electro-optical ceramics. *Ceramics International*, 45(14), 17890-17897.
- [18] Ramam, K., & Lopez, M. (2007). Effect of strontium doping on dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of PLZTN ceramics. *Materials Science and Engineering: B*, 145(1-3), 41-47.
- [19] Hamzioui, L., Kahoul, F., Boutarfaia, A., Guemache, A., & Aillerie, M. (2020). Structure, dielectric and piezoelectric properties of $Pb[(Zr_{0.45}Ti_{0.5})(Mn_{0.5}Sb_{0.5})_{0.05}]O_3$ ceramics. *Processing and Application of Ceramics*, 14(1), 19-24
- [20] Rai, R., Sharma, S., & Choudhary, R. N. P. (2006). Effect of Al doping on structural and dielectric properties of PLZT ceramics. *Journal of materials science*, 41(13), 4259-4265.
- [21] Zhang, Q., Liu, X., Zhang, Y., Song, X., Zhu, J., Baturin, I., & Chen, J. (2015). Effect of barium content on dielectric and energy storage properties of $(Pb, La, Ba)(Zr, Sn, Ti)O_3$ ceramics. *Ceramics International*, 41(2), 3030-3035.
- [22] Kumar, B. P., Sangawar, S. R., & Kumar, H. H. (2014). Structural and electrical properties of double doped (Fe³⁺ and Ba²⁺) PZT electroceramics. *Ceramics International*, 40(2), 3809-3812.

- [23] Ramam, K., & Lopez, M. (2006). Ferroelectric and piezoelectric properties of Ba modified lead zirconium titanate ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(20), 4466.
- [24] Wang, X., Cai, W., Xiao, Z., Yu, X., Chen, J., & Yang, T. (2020). Enhanced dielectric and tunable properties of Ba-doped (Pb, La)(Zr, Sn, Ti) O₃ antiferroelectric ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(19), 17013-17017.
- [25] Juneja, J. K., Singh, S., Raina, K. K., & Prakash, C. (2013). Study on structural, dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of Ba doped Lead Zirconate Titanate Ceramics. *Physica B: Condensed Matter*, 431, 109-114.
- [26] Vargas-Martínez, N., Ruíz-Baltazar, Á. D. J., Medellín-Castillo, N. A., & Reyes-López, S. Y. (2018). Synthesis of α -Alumina Nano-Onions by Thermal Decomposition of Aluminum Formate. *Journal of Nanomaterials*, 2018(1), 9061378.
- [27] Lide, D. R. (2007). *CRC Handbook of Chemistry and Physics on CD-ROM*. (No Title).
- [28] Bounab, K. (2015). *Elaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques d'une solution solide de type PZT* (Doctoral dissertation, chmie).
- [29] Dorcet, V. (2008). *Etude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudo-cubiques du système Na₀, 5Bi₀, 5TiO₃-BiFeO₃* (Doctoral dissertation, Limoges).
- [30] Chaouki, M. B., Ahmed, M. B., M'hamed, M. B., & Chahrazed, M. B. «Synthèse, étude structural et caractérisations des céramiques PZT de type pérovskite.
- [31] Haussonne, J. M. (2002). *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique*. PPUR presses polytechniques.
- [32] KAHOU, F. (2013). *Elaboration et caracterisation de ceramiques PZT dope et determination de la frontiere morphotropique* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [33] Bravo, A. C. (2008). *Elaboration de céramiques transparentes de Yb: Sc₂O₃ pour applications laser* (Doctoral dissertation, Limoges).
- [34] Nortier, M., & Bertaux, J. J. (1982). Bibliographie normande 1981. In *Annales de Normandie* (Vol. 32, No. 4, pp. 371-473). Université de Caen.
- [35] ABBA, M. (2013). *Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT: Pb_{1-y} Lay [Zr_x Tiz (Mo_{1/3} In_{2/3}) 1-(x+ z)] 1-y/4 O₃* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).

- [36] Khan, A., Rashid, A., Younas, R., & Chong, R. (2016). A chemical reduction approach to the synthesis of copper nanoparticles. *International Nano Letters*, 6(1), 21-26.
- [37] Bragg, W. L. (1913). The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing papers of a mathematical and physical character*, 89(610), 248-277.
- [38] Hendrix, W. P., & Orr, C. (1972). Automatic sedimentation size analysis instrument. In *Particle size analysis 1970*.
- [39] Lynch, J. (2001). *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation*. Editions technip.
- [40] Simonescu, C. M. (2012). Application of FTIR spectroscopy in environmental studies. In *Advanced aspects of spectroscopy*. IntechOpen.
- [41] Ferraro, J. R., & Basile, L. J. (Eds.). (2012). *Fourier transform infrared spectra: applications to chemical systems*. Academic press.
- [42] Dutta, A. (2017). Fourier transform infrared spectroscopy. *Spectroscopic methods for nanomaterials characterization*, 73-93.
- [43] Neppiras, E. A. (1972). Piezoelectric ceramics 1971. *Journal of Sound and Vibration*, 20(4), 562-563.
- [44] Kumar, B. P., Kumar, H. H., & Kharat, D. K. (2006). Effect of porosity on dielectric properties and microstructure of porous PZT ceramics. *Materials Science and Engineering: B*, 127(2-3), 130-133.
- [45] Kremer, F., & Schönhals, A. (Eds.). (2002). *Broadband dielectric spectroscopy*. Springer Science & Business Media.
- [46] Pandey, L., Kumar, D., Parkash, O., & Pandey, S. (2023). *Analytical impedance spectroscopy: basics and applications*. CRC Press.
- [47] Ranjan, R., Kumar, R., & Choudhary, R. N. P. (2009). Effect of Sm substitution on structural, dielectric, and transport properties of PZT ceramics. *Physics Research International*, 2009(1), 382578.

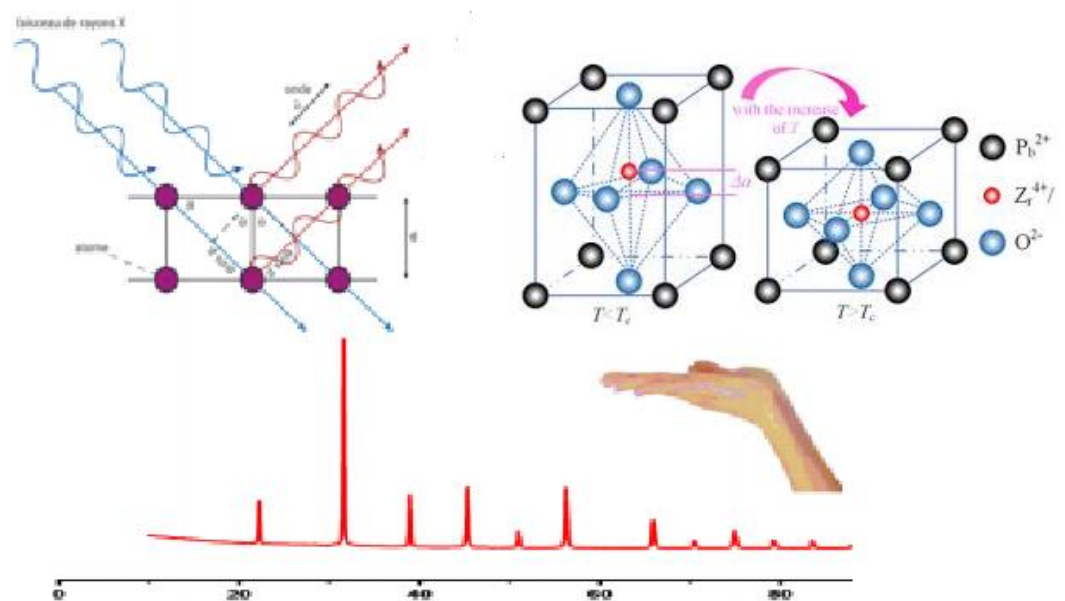
CHAPITRE III :

Propriétés Structurales Et

Microstructurales Des

Céramiques A Base De

PZT



III.1. Introduction

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

L'addition d'impuretés sous forme d'oxydes ou de composés à structure pérovskite, au système PZT influe sur certains paramètres piézoélectriques tels que la constante diélectrique, le facteur de couplage et le facteur de qualité mécanique qui caractérisent chaque espèce de matériaux [2]. Les propriétés électromécaniques de ces céramiques sont maximales autour de la frontière morpho tropique de phase (FMP) séparant les deux phases ferroélectriques : Tétragonale (T) et Rhomboédrique (R) [1].

Dans ce chapitre nous exposerons le protocole expérimental de synthèse de la phase pérovskite de la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x [(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.43}) (\text{Al}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})_{0.05}] \text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$ et les différents résultats : identification des phases obtenues par diffraction des rayons x sur poudre.

III. 2. Synthèse

III.2.1. Matières premières (Produits de départ)

Elles sont constituées d'oxydes. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille, de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts est contrôlée et présentée dans **le tableau III.1**.

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

Produite	Masse molaire (g/mol)	Degrée de pureté (%)
PbO	223.2000	99.0000
SrF ₂	125.6168	99.0000
ZrO ₂	123.2220	99.0000
TiO ₂	79.8780	99.0000
Al ₂ O ₃	101.9610	99.0000
Sb ₂ O ₅	323.5000	99.9980

III.2.2. Choix de Composition

Les céramiques que nous avons choisies pour cette étude ont une formule chimique :

Pb_{1-x}Sr_x [(Zr_{0.52}, Ti_{0.43}) (Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}] O_{3-x}F_{2x}. Les compositions étudiées sont résumées dans le tableau III. 2.

Tableau III. 2 : Compositions choisies pour notre étude.

X	m (g) PbO	m (g) SrF ₂	m (g) ZrO ₂	m (g) TiO ₂	m (g) Al ₂ O ₃	m (g) Sb ₂ O ₅
x=0.02	6.7986	0.0781	1.9916	1.0676	0.0396	0.1244
x=0.04	6.7001	0.1571	2.0036	1.0740	0.0399	0.1252
x=0.06	6.6004	0.2395	2.0158	1.0806	0.0401	0.1259
x=0.08	6.4995	0.3213	2.0281	1.0872	0.0403	1.1267
x=0.1	6.3973	0.4041	2.0406	1.0938	0.0406	0.1275

L'élaboration des céramiques se fait en plusieurs étapes comme on peut voir sur l'organigramme de la figure III.1

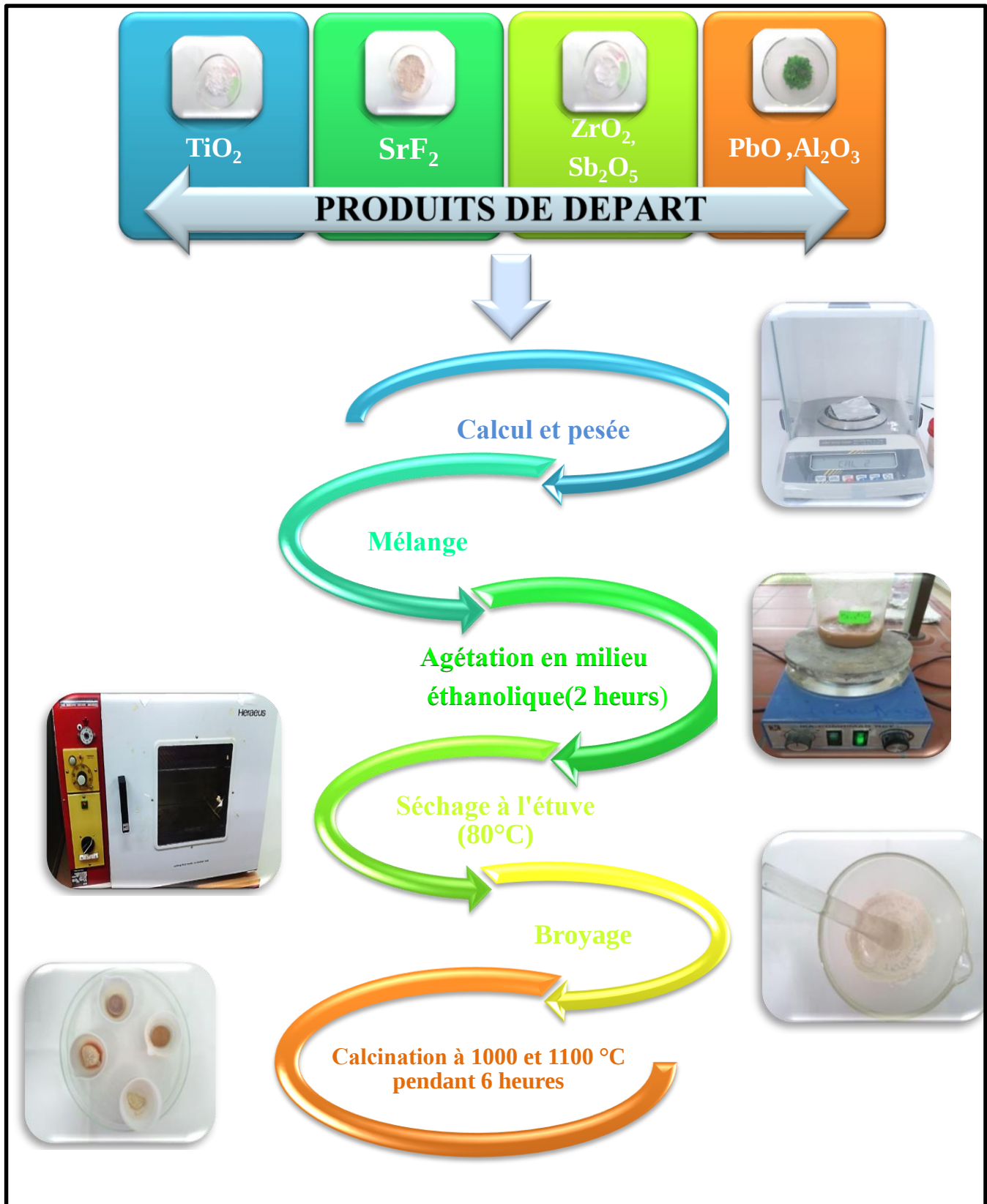


Figure III.1: Les étapes de synthèse de PZT- SASF par la méthode céramique.

III.3. Résultats et discussion

III.3.1. Analyse par diffraction des rayons X des poudres PZT-SASF faible dopage calcinées

Les composés calcinés $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x [(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.43})(\text{Al}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})_{0.05}]\text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$ avec $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ et 0.1 sont soigneusement broyés, puis analysés par diffraction des rayons X sur poudre pour identifier les phases formées à l'aide d'un diffractomètre Rigaku MiniFlex 600 utilisant le rayonnement $\text{K}\alpha$ du cuivre ($\lambda_{\text{Cu K}\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$). Les résultats de la diffraction des rayons X pour toutes les compositions calcinées sont montrés sur les figures suivantes (III.2, III.3, III.4, III.5, III.6, III.7).

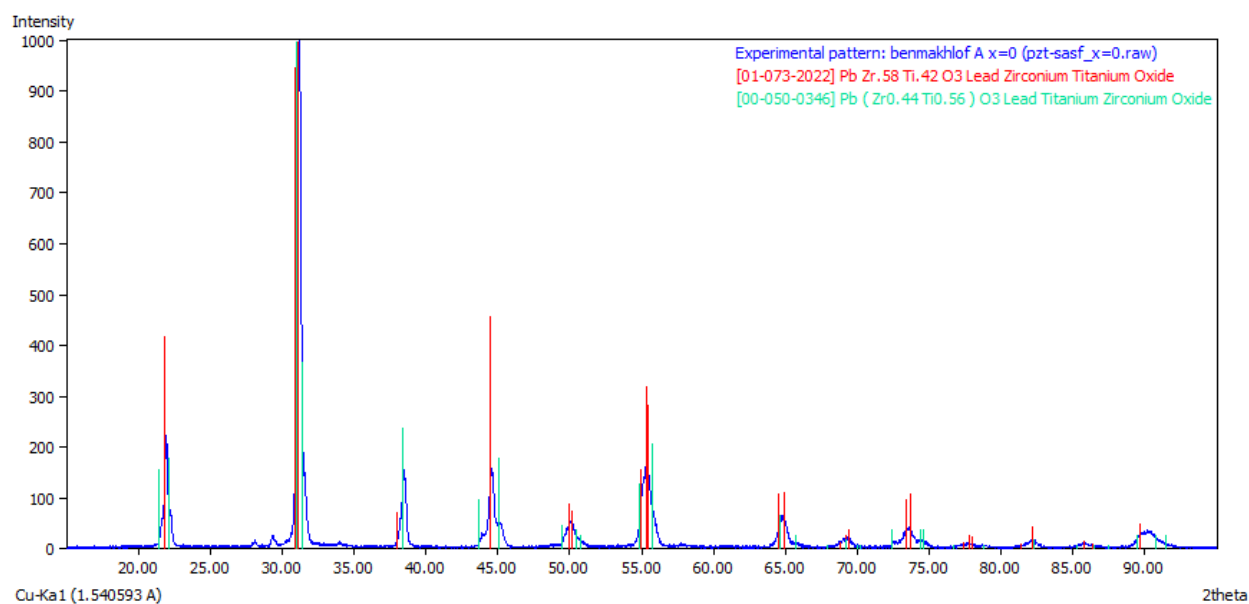


Figure III.2 : Diffractogramme de la composition PZT-SA avec $x = 0$.

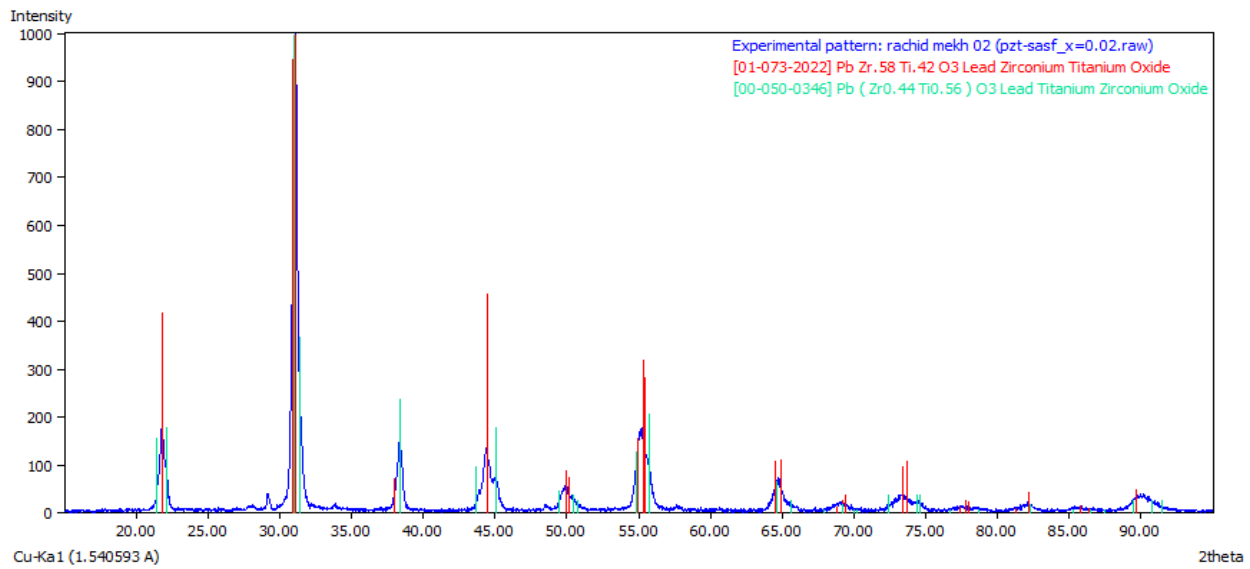


Figure III.3 : Diffractogramme de la composition PZT-SASF avec $x = 0.02$.

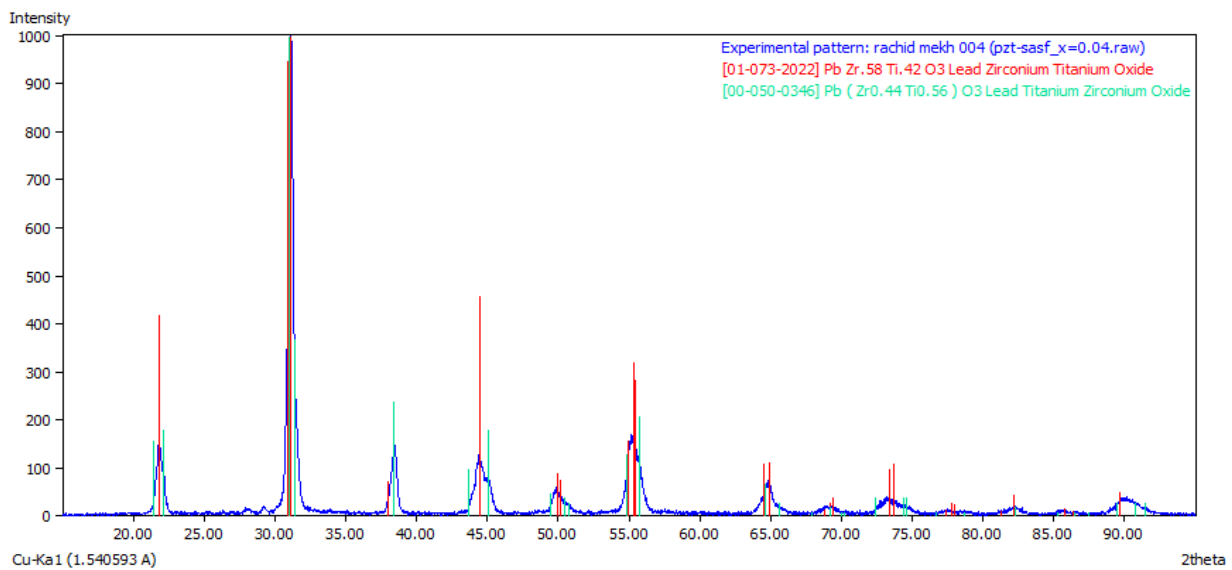


Figure III.4 : Diffractogramme de la composition PZT-SASF avec $x = 0.04$.

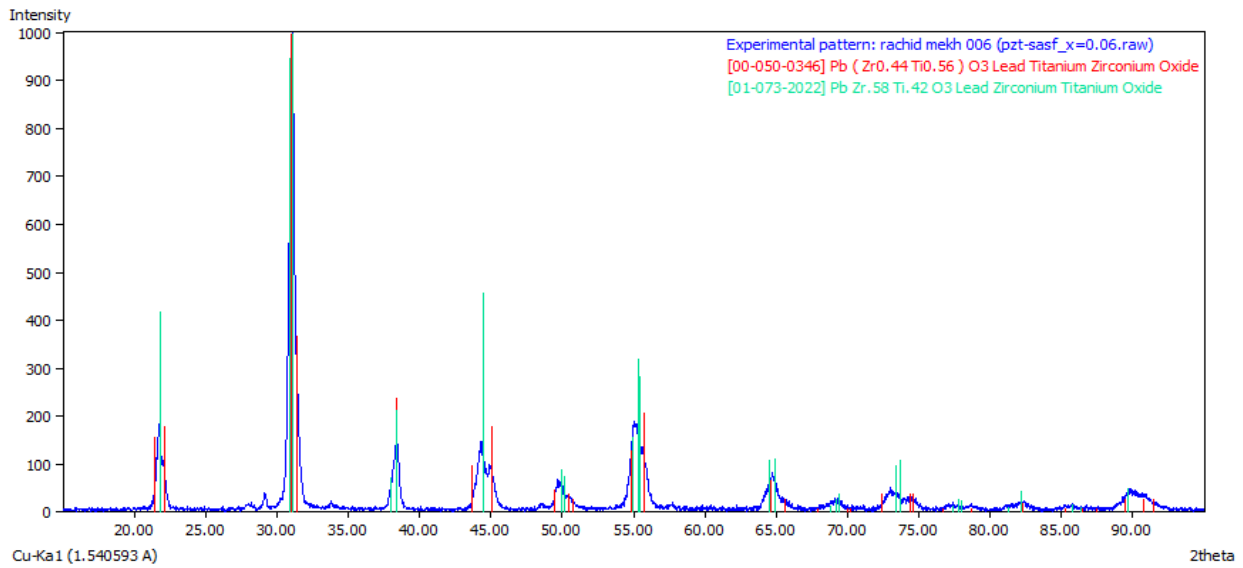


Figure III.5 : Diffractogramme de la composition PZT-SASF avec $x = 0.06$.

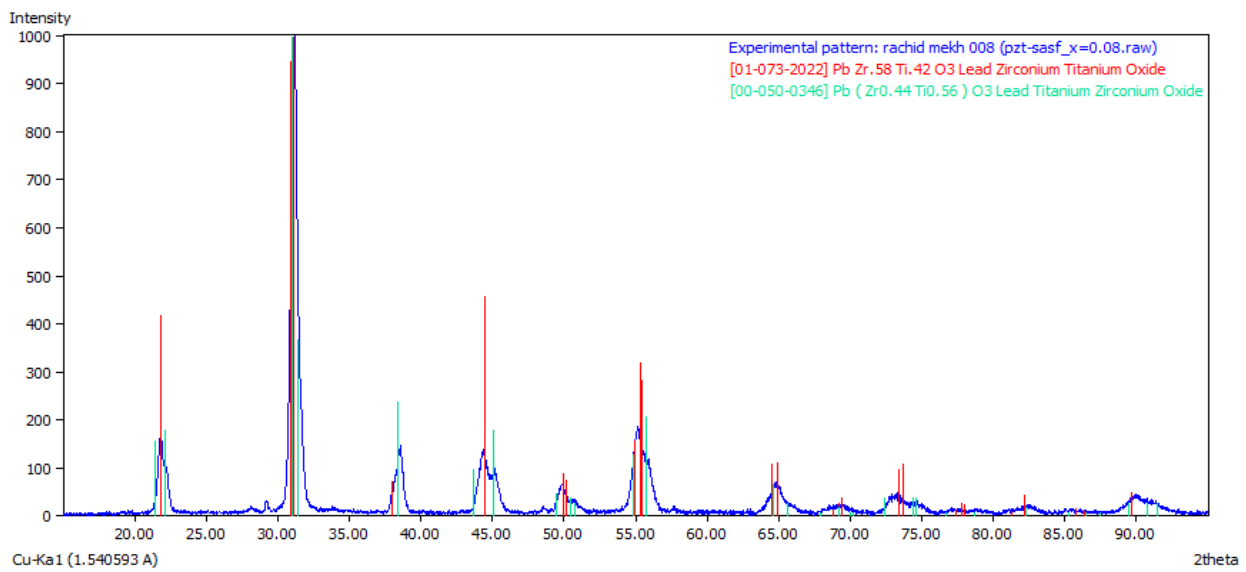


Figure III.6 : Diffractogramme de la composition PZT-SASF avec $x = 0.08$.

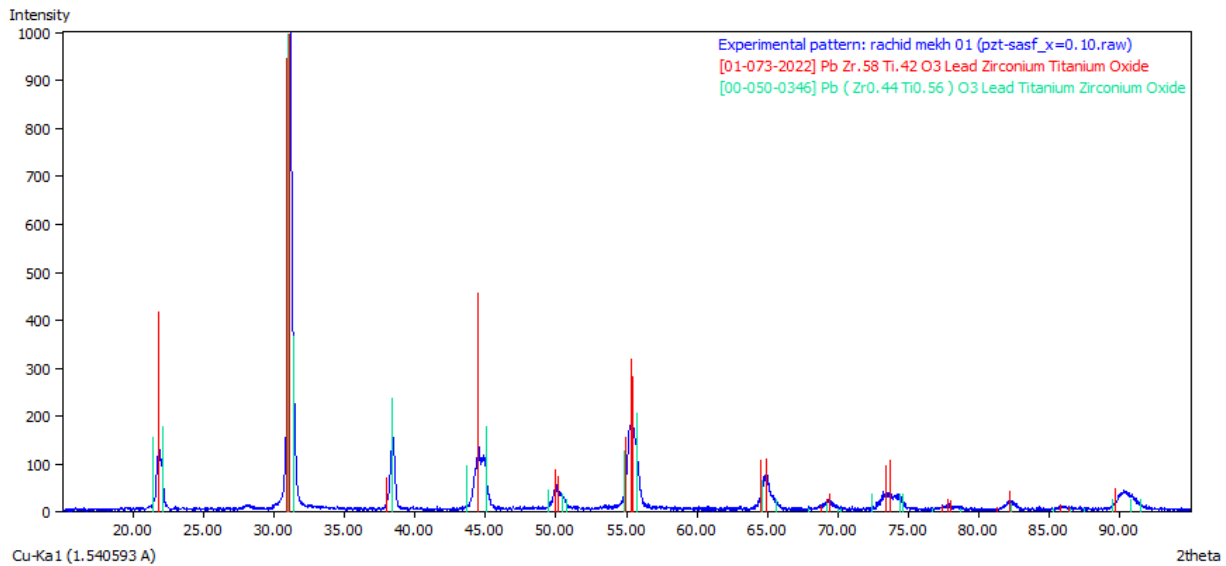


Figure III.7 : Diffractogramme de la composition PZT-SASF avec $x = 0.1$.

En comparant les diffractograms des composés PZT-SASF calcinés à 1000 °C puis à 1100°C, avec les fichiers de base de données PDF-2 de la phase PZT Rhomboédrique (01-073-2022) et la phase PZT Tétraogonale (00-050-0346), on constate bien la formation d'une phase PZT proche de la frontière morphotropique de phase où les deux phases PZT (R) et PZT (T) coexistent.

Dans les intervalles angulaires 2θ en degré : [21-23], [30-33], [37-40], [42-46] et [53-57] on observe les pics correspondants aux deux phases pérovskite (T+R).

Le **Figure III. 8** ci-dessous résume les régions 2θ en degré les plus importantes de coexistence des phases R et T.

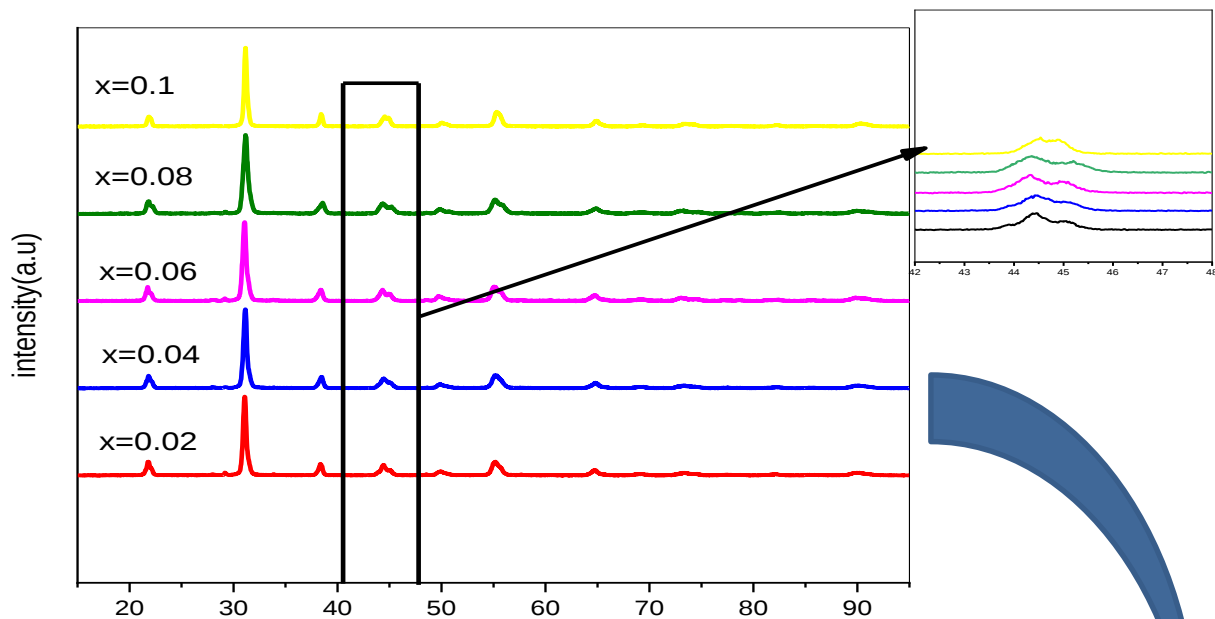


Figure III.8 : Les Diagrammes de rayons X pour tous échantillons PZT-SASF calcinées à 1000 et 1100°C.

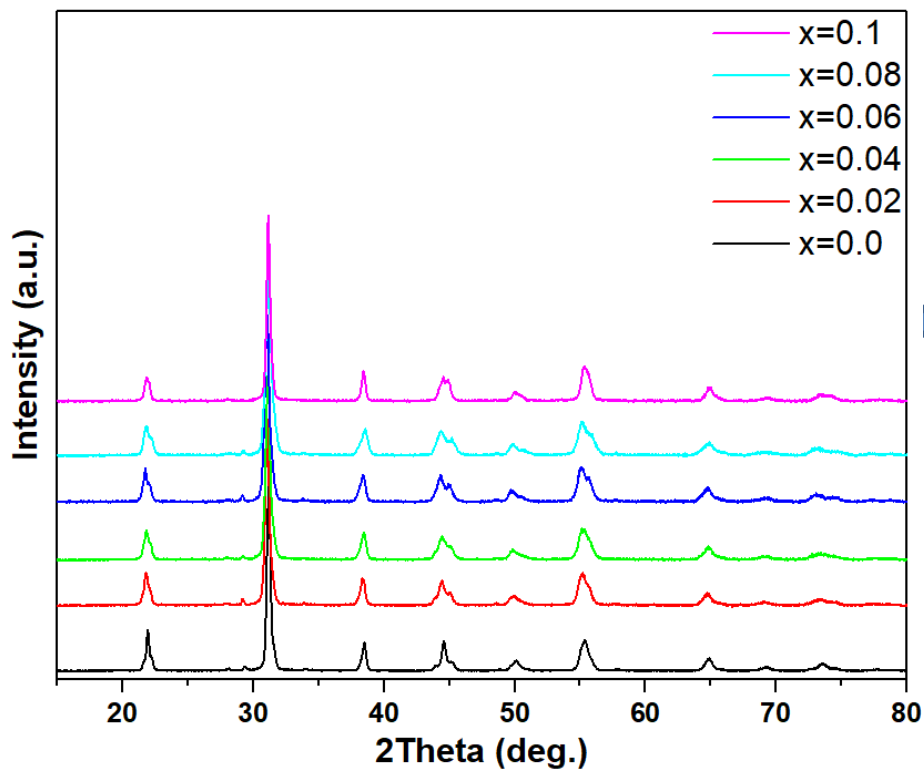


Figure III.9: diffractogramme XRD des échantillons $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x [(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.43}) (\text{Al}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})_{0.05}] \text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$.

Le décalage du pic DRX à $30,08^\circ$ vers des valeurs de 2θ plus faibles dans les échantillons céramiques $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x [(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.43}) (\text{Al}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})_{0.05}] \text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$, lorsque la teneur en SrF_2 augmente de 0,0 à 0,1, peut être attribué à plusieurs facteurs structurels interdépendants. L'introduction des ions strontium (Sr^{2+}), généralement plus grands que les ions plomb (Pb^{2+}), peut dans un premier temps provoquer des distorsions du réseau ; cependant, les ions fluorure (F^-), plus petits, favorisent une contraction efficace du réseau. Cela entraîne une diminution de distances interplanes. De plus, à mesure que le SrF_2 est incorporé, la formation d'une solution solide se produit, stabilisant différentes phases structurales et induisant des contraintes supplémentaires du réseau ou des défauts qui accentuent le décalage du pic [3].

III.3.2. Frontière de Phase Morphotropique (FMP)

La frontière de phase morphotropique FMP (*Morphotropic Phase Boundary*, MPB) constitue un concept fondamental dans le domaine des matériaux piézoélectriques, en particulier dans l'étude des céramiques à base de titanate de zirconate de plomb (PZT). Cette frontière correspond à une composition critique séparant deux phases cristallines distinctes [2], généralement les phases rhomboédrique et tétragonale dans le cas du PZT. Elle représente un équilibre délicat entre ces deux structures cristallines, conférant au matériau des propriétés piézoélectriques et diélectriques maximales [4]. Ainsi, la région de la MPB est un objectif privilégié dans l'optimisation des performances des céramiques PZT pour des applications spécifiques.

Le concept de FMP est désormais bien établi en science des matériaux et en ingénierie. Il est possible de moduler la position de cette frontière morphotropique en ajustant la composition chimique du matériau, notamment le rapport zirconium/titane (Zr/Ti). En effet, une augmentation de la teneur en zirconium favorise l'expansion de la phase rhomboédrique, tandis qu'une augmentation de la teneur en titane étend la région de la phase tétragonale [5]. Ce réglage permet ainsi d'ajuster finement les propriétés structurales et fonctionnelles du matériau.

À partir des résultats de diffraction des rayons X (DRX) obtenus pour nos échantillons, certaines raies caractéristiques présentes dans le diffractogramme suggèrent que la composition se situe à proximité de la frontière morphotropique. Cette coexistence des phases tétragonale et rhomboédrique se manifeste notamment dans la région d'angle 2θ comprise entre 42° et 46° , où l'on observe les pics associés aux plans (002) et (200) pour la phase tétragonale, ainsi que le pic

(200) pour la phase rhomboédrique. D'autres régions du diffractogramme permettent également de détecter la présence de cette coexistence de phases, comme indiqué dans le tableau suivant.

Tableau III. 3 : Région de coexistence des phases Tétragonale – Rhomboédrique avec l'indexation des plans correspondants.

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)
42-46	(002) et (200)	(200)
53-57	(112) et (211)	(211), (211) et (211)

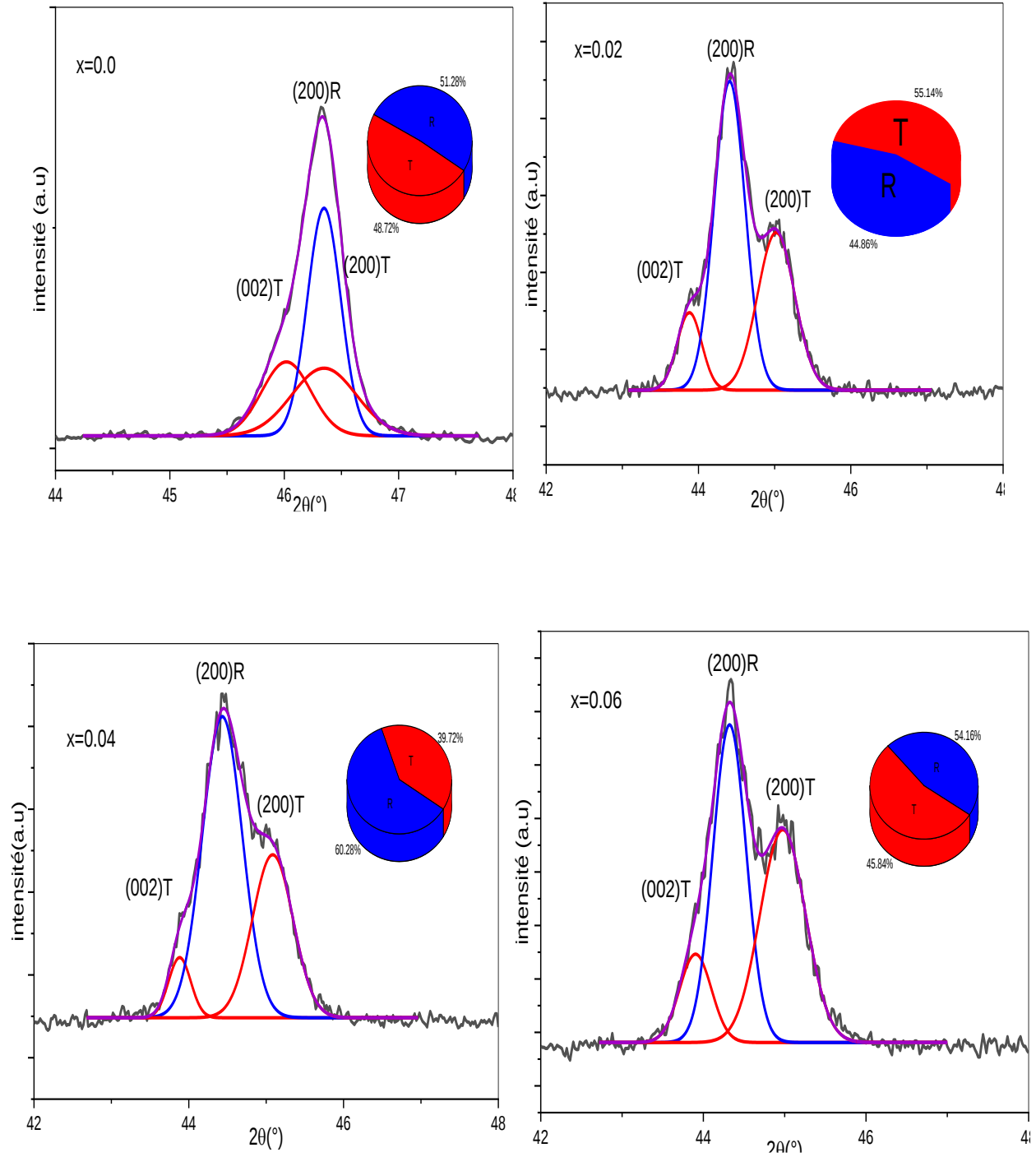
La figure III. 10 présentes le pic déconvolué situé entre 42° et 46°, obtenu par ajustement selon une fonction de Gauss. Cette approche permet de distinguer trois pics secondaires correspondant respectivement aux plans (002) et (200) de la phase tétragonale (T), ainsi qu'au plan (200) de la phase rhomboédrique (R), indiquant ainsi la coexistence simultanée des deux phases T+R. Ce résultat suggère que l'échantillon se situe dans la région de la frontière de phase morphotropique (FMP) [6].

Dans cette optique, nous avons procédé à l'évaluation des fractions relatives des phases tétragonale (T) et rhomboédrique (R), en estimant les intensités relatives des pics déconvolués T(002), T(200) et R(200), selon les équations suivantes [7, 8] :

$$F_T(\%) = \frac{I_{(002)T} + I_{(200)T}}{I_{(002)T} + I_{(200)T} + I_{(200)R}}$$

$$F_r(\%) = 100 - F_T(\%)$$

où $I_{(002)T}$, $I_{(200)T}$, and $I_{(002)R}$ représentent les aires intégrées des pics correspondant respectivement aux plans (002) et (200) de la phase tétragonale, et au plan (200) de la phase rhomboédrique. Les valeurs obtenues sont illustrées dans la figure III. 9.



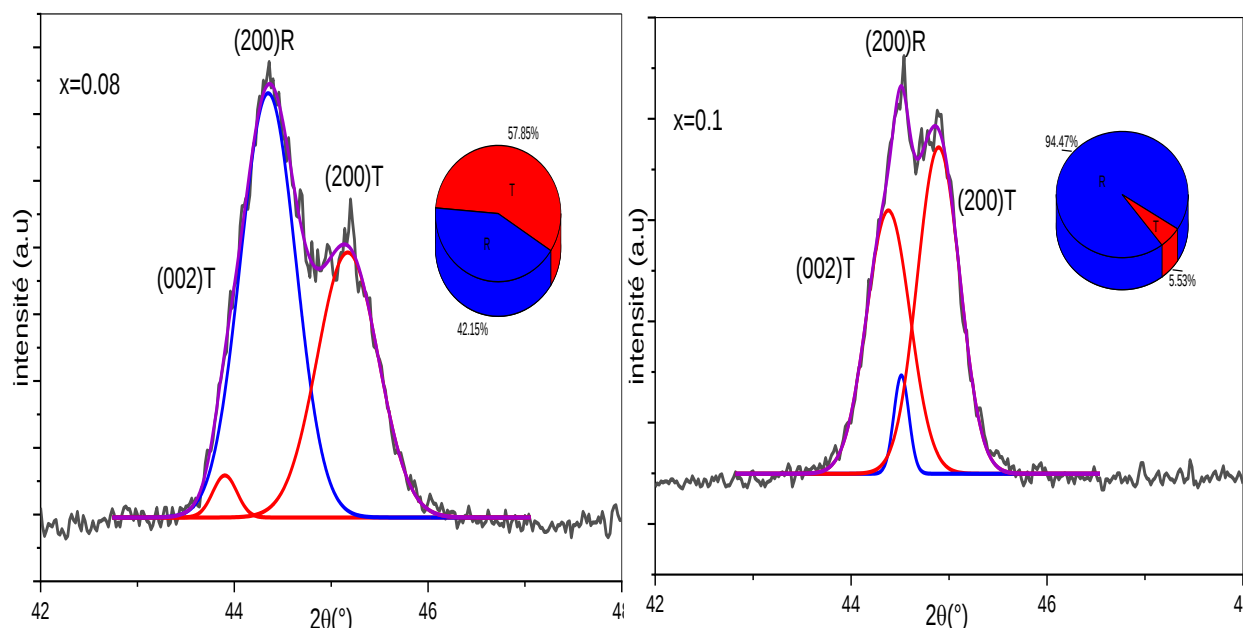


Figure III.10 : Déconvolution des pics simulés dans la plage angulaire 2θ comprise entre 42° et 46° , accompagnée de l'estimation des fractions volumiques des phases tétragonale (T) et rhomboédrique (R) du composé $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}(\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{0.05})\text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$.

La fraction de phase (%) dans une céramique de type PZT est représentée en fonction de la teneur en strontium (x). La phase rhomboédrique (R) et la phase tétragonale (T) sont les deux principales phases cristallines qui ont été identifiées.

La figure III. 11 met en évidence que la substitution partielle du plomb par des ions Sr^{2+} dans les céramiques de type $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x[\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}(\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{0.05}]\text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$ entraîne une évolution notable de l'équilibre structural entre les phases cristallographiques. Pour $x = 0$, la phase rhomboédrique (R) domine nettement, tandis que la phase tétragonale (T) reste minoritaire. Lorsque la teneur en Sr augmente jusqu'à environ $x \approx 0,04$, la fraction de phase rhomboédrique atteint un maximum, alors que la fraction tétragonale diminue. Au-delà de cette valeur, on observe une inversion progressive : la phase R décroît tandis que la phase T devient de plus en plus stable, jusqu'à atteindre des proportions comparables autour de $x \approx 0,10$. Ce comportement traduit l'existence d'une zone de transition morphotrope (Morphotropic Phase Boundary, MPB), réputée pour conférer aux céramiques de type PZT des propriétés électromécaniques et diélectriques optimales. Ainsi, l'introduction contrôlée du Sr constitue un levier pertinent pour ajuster la structure cristalline et optimiser les performances fonctionnelles du matériau.

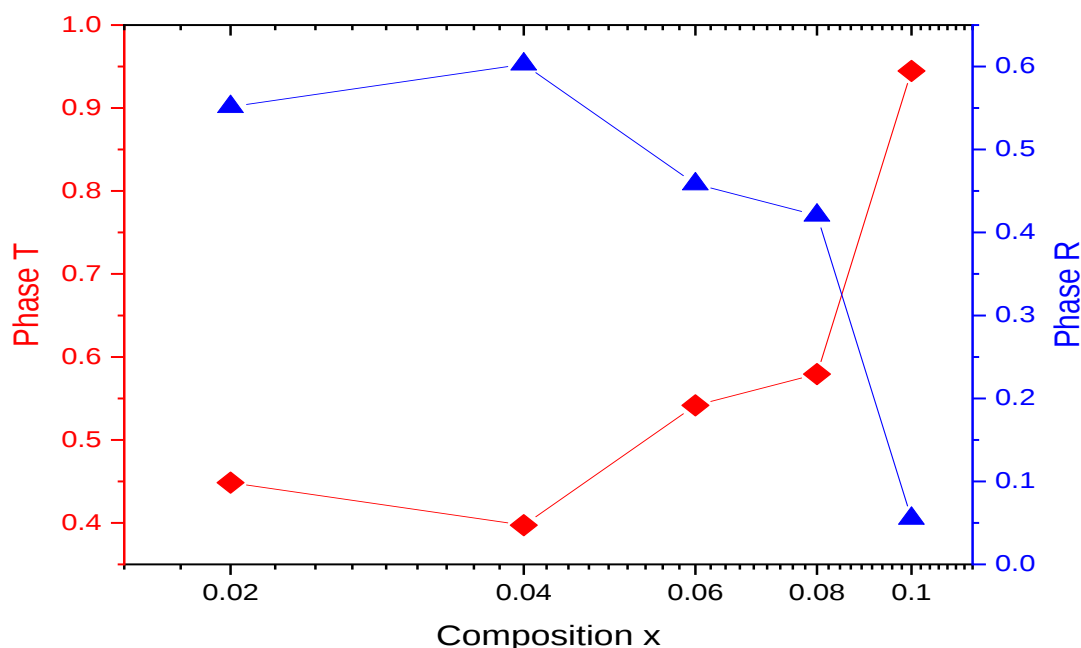


Figure III.11 : évolution des fractions de phases R (rhomboédrique) et T (tétragonale) en fonction de la teneur en Sr.

III.3.3. Facteur de Tolérance

Le facteur de tolérance est un paramètre crucial permettant d'évaluer la stabilité de la structure pérovskite. Dans le cas des céramiques à base de PZT, une valeur de facteur de tolérance trop élevée ou trop faible peut entraîner la formation de phases secondaires, une réduction des propriétés ferroélectriques et une diminution des coefficients piézoélectriques.

Pour garantir les propriétés souhaitées, il est donc essentiel de comprendre et de contrôler ce facteur au cours de l'élaboration des matériaux. En ajustant la composition et les conditions de traitement, il est possible d'adapter le facteur de tolérance afin d'optimiser la structure cristalline et les propriétés associées. Cela implique une sélection rigoureuse des rapports cationiques, notamment ceux du plomb, de l'aluminium, de l'antimoine, du baryum, du zirconium et du titane, afin d'atteindre la plage de stabilité souhaitée.

Le facteur de tolérance est calculé à partir des rayons ioniques des cations présents dans le réseau cristallin, selon l'équation suivante [9] :

$$T = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

Où:

- R_A est le rayon ionique moyen des cations en site A (Pb^{2+} , Ba^{2+}),
- R_B est celui des cations en site B (Zr^{4+} , Ti^{4+} , Al^{3+} , Sb^{5+}),
- R_O est le rayon ionique de l'oxygène O^{2-} .

Les rayons ioniques utilisés sont les suivants (en Å) : $\text{Pb}^{2+} = 1,49$; $\text{Sr}^{2+} = 1,44$; $\text{Zr}^{4+} = 0,72$; $\text{Ti}^{4+} = 0,605$; $\text{Sb}^{5+} = 0,62$; $\text{Al}^{3+} = 0,54$; $\text{O}^{2-} = 1,35$ [10, 11, 12].

Les valeurs calculées du facteur de tolérance sont présentées dans le **tableau III.4** et illustrées à la **figure III.12**. Celles-ci varient entre 0.98 et 0.99, ce qui indique une bonne stabilité de la structure pérovskite [13]. Par ailleurs, l'augmentation de la teneur en Sr^{2+} contribue à rapprocher le facteur de tolérance de la valeur idéale 1, renforçant ainsi la stabilité structurale du matériau [14].

Tableau III.4 : Valeurs du facteur de tolérance τ pour les échantillons $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}(\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{0.05})\text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$

x	0,00	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
τ	0.9900	0.9898	0.9896	0.9893	0.9891	0.9889

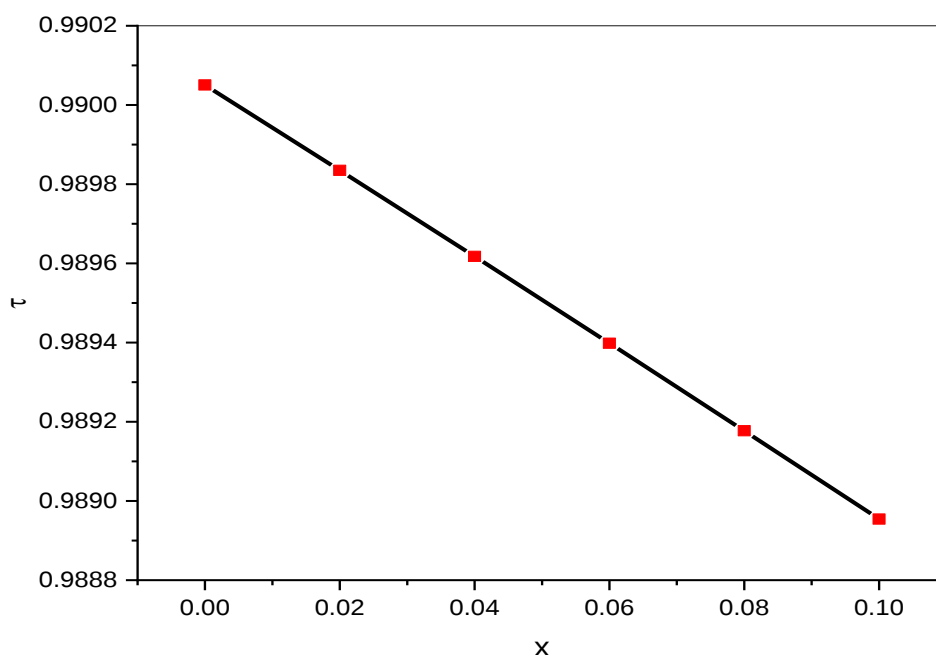


Figure III.12: Évolution du facteur de tolérance τ en fonction de la teneur en strontium (x) dans le composé $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}(\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{0.05})\text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$

III.3.4. Analyse par spectrométrie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie Infrarouge à Transformé de fourrier (ou FTIR : Fourier transformed Infra-Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

Dans les solides inorganiques, l'étude des phénomènes d'adsorption en infrarouge permet d'identifier certains groupements, dans notre cas (oxydes) les bonds de vibration B-O et O-B-O de la structure ABO_3 [15], apporte des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelles. L'étude par spectroscopie Infrarouge à Transformé de fourrier a été effectuée sur les poudres $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x[(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.43})(\text{Al}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})_{0.05}]\text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$ calcinées à 1000 °C.

Donc d'après la **figure III.13**, on remarque que les spectres presque ont la même allure, on a observé une bande de forte intensité entre 450 – 650 cm^{-1} attribuée aux vibrations des liaisons B-O des octaèdres de la structure pérovskite ABO_3 [16].

Dans les céramiques pérovskites $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x[(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.43})(\text{Al}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})_{0.05}]\text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$, l'analyse FTIR joue un rôle crucial dans l'identification des attributs structuraux et des

caractéristiques de liaison, en particulier les bandes de vibration M-O et O-M-O de la structure ABO_3 [17]. Ces bandes offrent des informations précieuses sur les caractéristiques structurales des oxydes en fonction de leurs propriétés vibrationnelles. La **Figure III. 13** présentes les spectres FTIR du PZT-SASF synthétisé. On remarque notamment un pic prononcé à 538 cm^{-1} , correspondant aux vibrations des liaisons M-O au sein de la structure octaédrique de l' ABO_3 [18].

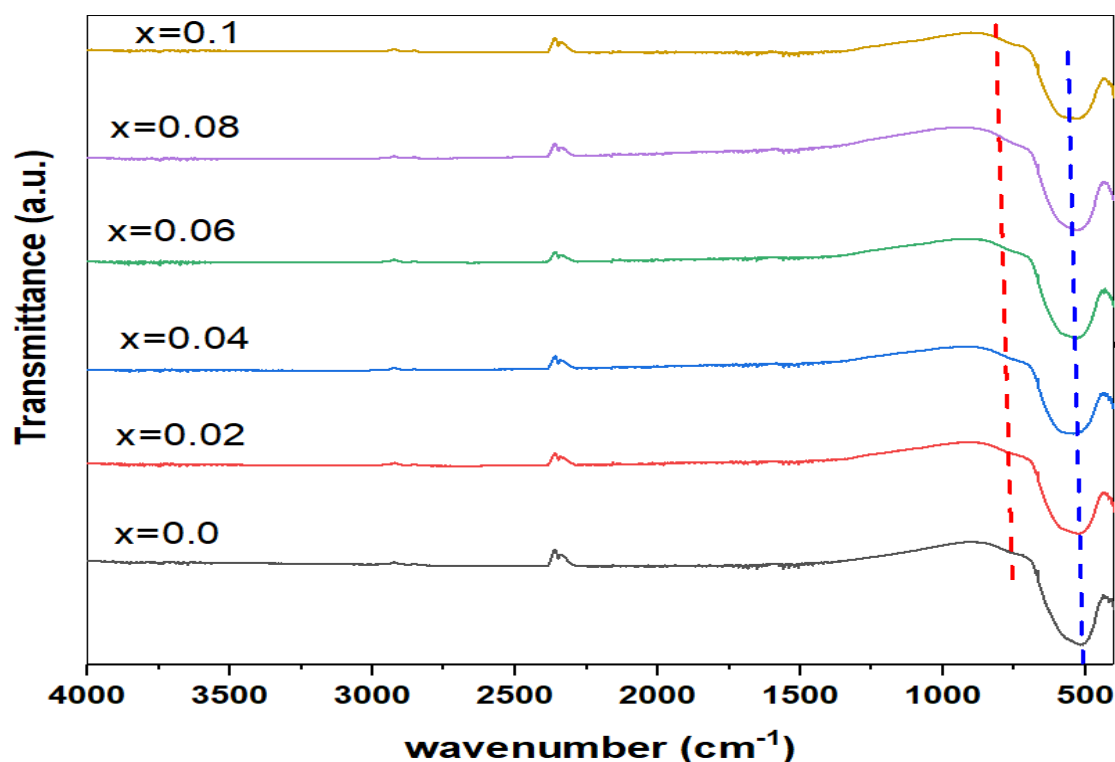


Figure III.13 : Spectre d'absorption IR pour les différentes compositions ($x=0$, $x=0.2$, $x=0.4$, $x=0.6$, $x=0.8$ et $x=1$) $Pb_{1-x}Sr_x [(Zr_{0.52}, Ti_{0.43}) (Al_{0.5}, Sb_{0.5})_{0.05}] O_{3-x}F_{2x}$ après la calcination.

Le pic à 538 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des liaisons M-O, en particulier celles impliquant les ions plomb et strontium ainsi que l'ossature octaédrique assurée par le zirconium et le titane. L'élargissement du pic indique une diversité d'environnements locaux autour des liaisons M-O en raison de la distribution mixte des cations et des variations possibles dans les longueurs et les angles de liaison. Lorsque le strontium remplace le plomb (Pb) dans la structure pérovskite ($0,0 - 0,1$, indiquant le degré de dopage), il introduit des caractéristiques différentes en termes de taille ionique et de charge. Le strontium ayant un rayon ionique plus grand que le plomb, cela entraîne une modification des paramètres du réseau. Cela augmente les

distances de liaison dans le réseau M-O, ce qui conduit à un affaiblissement des forces de liaison M-O. Par conséquent, les vibrations d'élongation deviennent moins énergivores (longueurs d'onde plus grandes), entraînant ainsi un décalage du pic de vibration vers des nombres d'onde plus faibles [19].

La substitution de l'oxygène par le fluor entraîne des modifications dans l'environnement local des cations métalliques, pouvant conduire à des liaisons M-F plus fortes en comparaison aux liaisons M-O. Cet accroissement de la force de liaison contribue à une intensification des vibrations d'élongation, provoquant un décalage vers des nombres d'onde plus élevés dans le spectre. L'introduction du fluor augmente également la symétrie des modes vibrationnels dans le réseau, affectant ainsi les modes actifs en IR présents et entraînant une augmentation de la fréquence vibrationnelle. De plus, la forte électronégativité du fluor modifie le caractère ionique des liaisons et influence la densité électronique autour des centres métalliques, contribuant aux changements dans l'énergie vibrationnelle.

Le pic dans la gamme de $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ est généralement associé aux vibrations de flexion des liaisons M-O-M dans les oxydes de type pérovskite, où M représente les différents cations présents dans la structure (Pb, Sr, Zr et Ti). Plus précisément, le pic à 762 cm^{-1} est attribué aux modes de flexion des octaèdres d'oxygène formés par les cations dans le réseau pérovskite [20]. Le décalage vers le bas de ce pic à mesure que la teneur en strontium augmente suggère une tendance vers des modes vibrationnels plus souples, probablement en raison d'une combinaison de l'expansion du réseau, de la modification des environnements de liaison, de l'accroissement du désordre et des contributions potentielles de la présence du fluor.

III.3.5. Densité

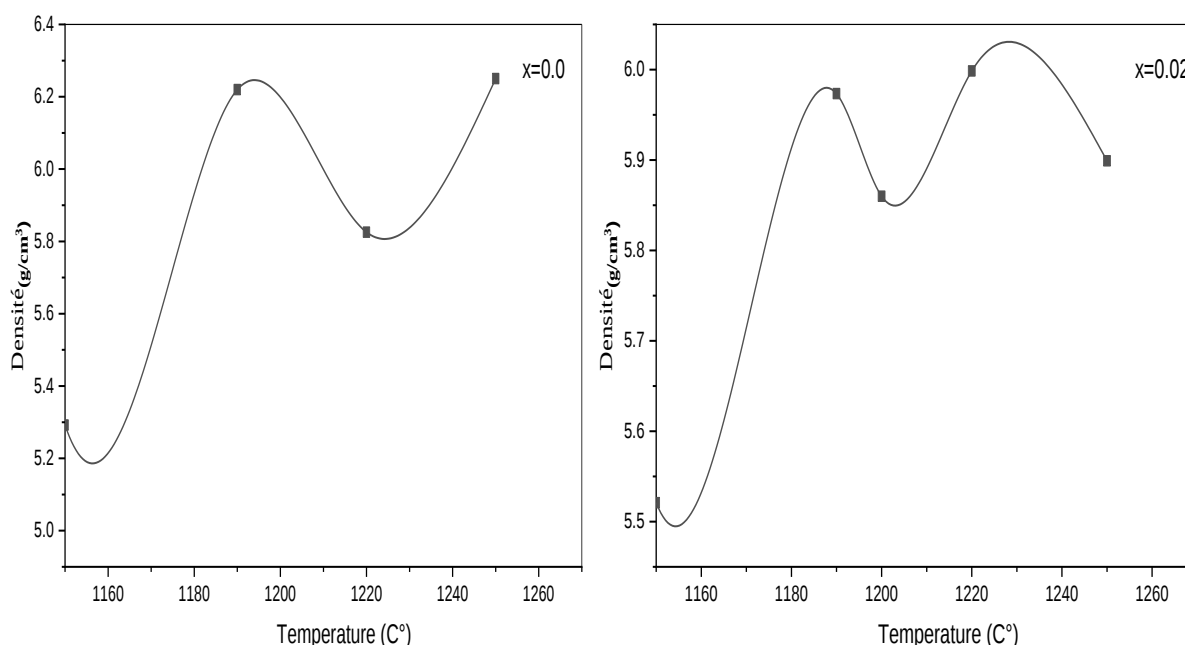
La densité des céramiques joue un rôle fondamental dans la détermination de leurs propriétés diélectriques et de leur conductivité. Elle correspond à la masse de matière par unité de volume et s'exprime généralement en g/cm^3 . Dans le cas des céramiques PZT, une densité plus élevée est généralement associée à une porosité réduite, ce qui se traduit par une amélioration des propriétés diélectriques. En effet, une microstructure plus compacte, avec moins de vides et de défauts, permet de diminuer les pertes diélectriques et d'améliorer la qualité du matériau.

Du point de vue de la conductivité, une densité plus élevée favorise également de meilleures performances. Cela s'explique par une meilleure connectivité entre les grains, facilitant ainsi le transport des charges électriques à travers le matériau [16].

III.3.5.1 Effet de la température sur la densité

Pour obtenir des échantillons présentant des propriétés morphologiques optimales — notamment une faible porosité, une structure compacte et une densité élevée — il est essentiel de déterminer la température de frittage optimale. Dans ce but, les échantillons ont été frittés à différentes températures comprises entre 1160 °C et 1280 °C.

La figure III.14 illustre la variation de la densité des différentes compositions dopées par l'ion Sr^{2+} et F^- en fonction de la température de frittage. Il ressort de cette étude que la température optimale est 1250 °C, car elle permet d'obtenir les échantillons les plus denses, avec une densité d'environ 6,7 g/cm³. Cette valeur élevée constitue un facteur très favorable pour le développement de bonnes propriétés diélectriques [17].



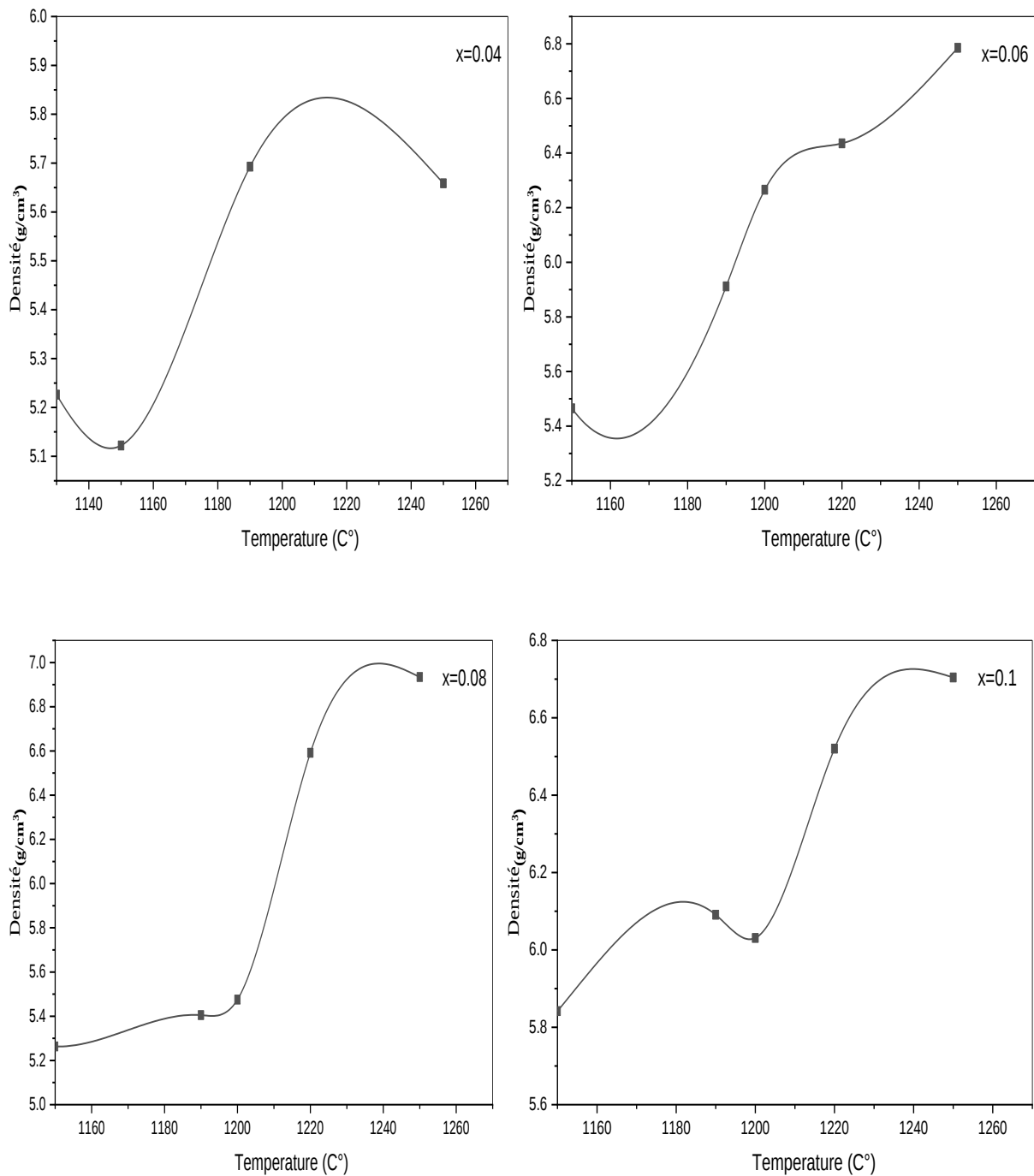
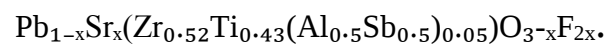


Figure III.14 : Influence de la température de frittage sur la densité des céramiques



III.3.5.2 Effet de la substitution du strontium sur la densité

L'étude précédente visait à déterminer la température de frittage optimale pour nos pastilles. Dans cette section, cette température optimale, fixée à 1250 °C, est utilisée pour analyser l'évolution de la densité en fonction du taux de substitution du strontium (Sr^{2+}).

D'après les résultats présentés dans la **figure III.15**, on observe clairement que la densité des pastilles augmente avec l'accroissement du taux de substitution en strontium, atteignant une valeur maximale d'environ 6.93 g/cm³. Cette tendance montre que l'introduction progressive de Sr^{2+} dans le réseau cristallin favorise une meilleure compaction du matériau, réduisant ainsi les porosités et défauts structuraux, ce qui améliore significativement la densité globale.

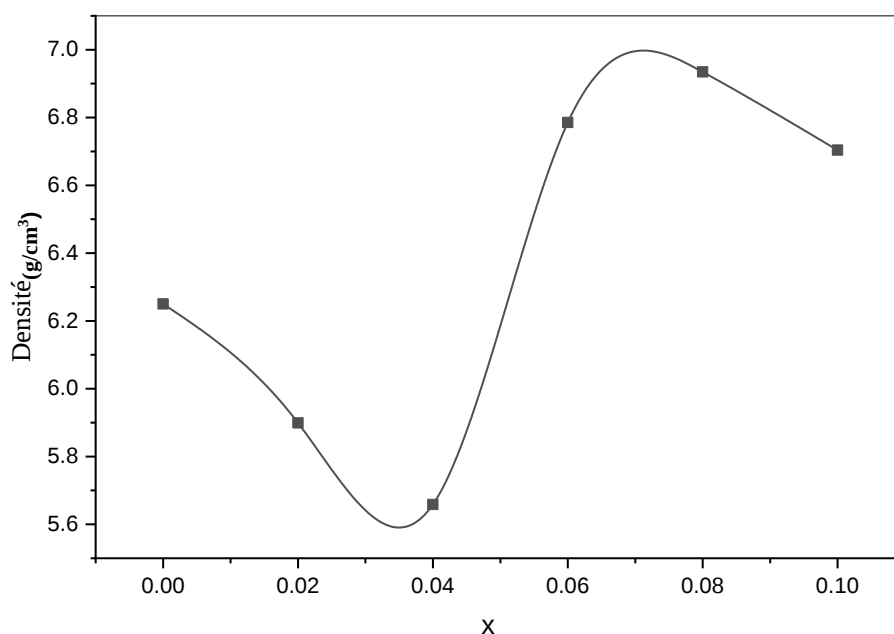


Figure III.15 : Variation de la densité des céramiques $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}(\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{0.05})\text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$ en fonction du taux de substitution du strontium, fritté à 1250 °C.

III.3.6. Analyse par MEB

On utilise La microscopie électronique à balayage pour étudier la morphologie et la taille des grains après la synthèse.

Les échantillons de poudre PZT SASF obtenu sont caractérisées par La microscopie électronique à balayage qu'est installé à laboratoire de chimie, l'Université de Mohamed Khider Biskra.

La morphologie du matériau céramique PZT fabriqué est cruciale pour la définition de ses propriétés, y compris les propriétés mécaniques, l'activité catalytique, les caractéristiques électriques, et bien d'autres. La microstructure influence de manière significative la performance globale et la fonctionnalité du matériau, constituant ainsi un facteur clé dans diverses applications. Afin d'examiner la morphologie des échantillons préparés, une analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée.

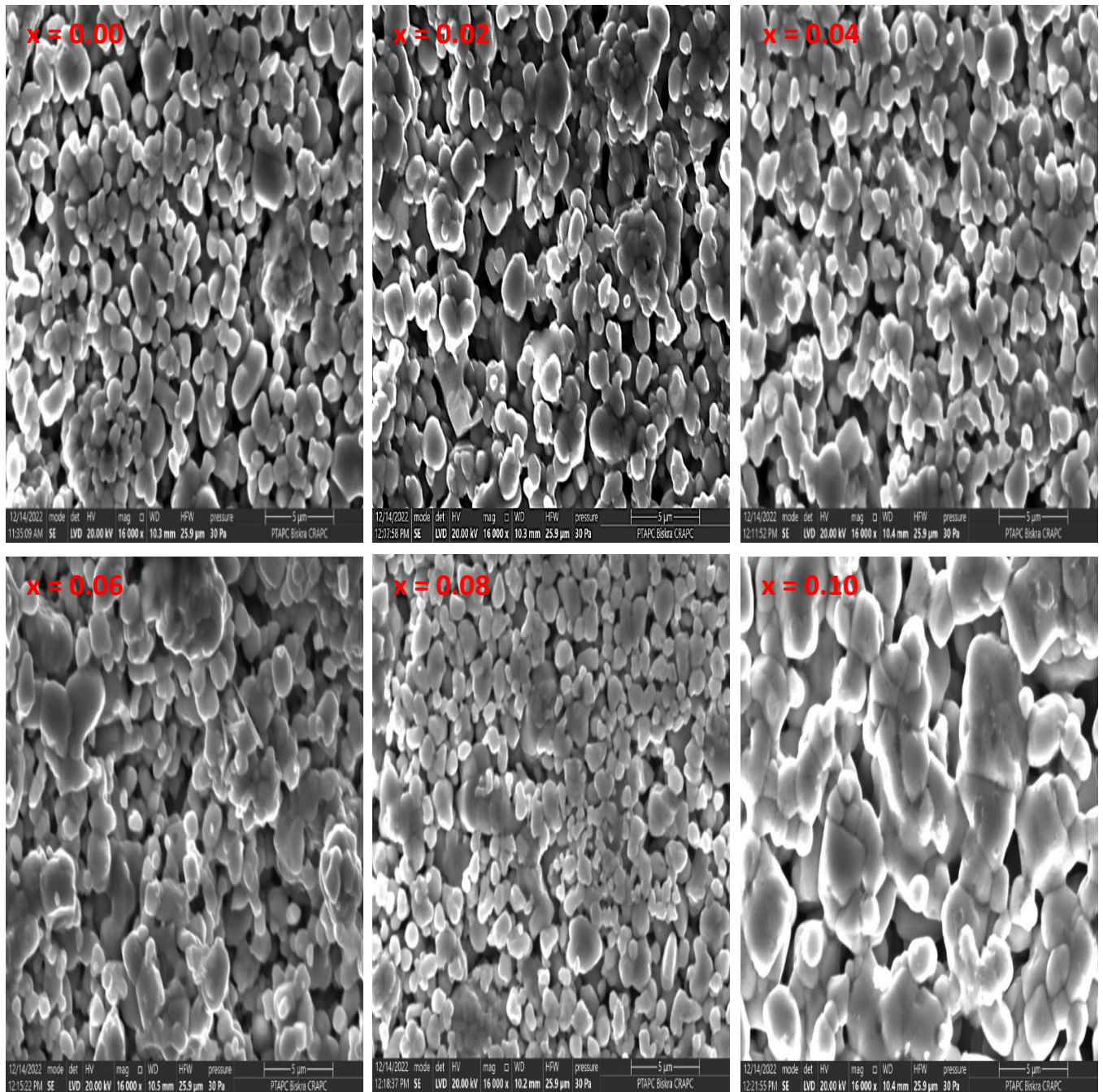


Figure III. 16 : Les micrographes de PZTSASF $x= 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ et 0.1 .

La Figure III.16 présente les micrographies MEB des échantillons préparés sous forme pastilles. La microstructure du PZT-SASF, élaboré par la méthode à l'état solide, est clairement mise en évidence. Les grains observés présentent une distribution bimodale avec des formes variées, incluant sphériques ou polygonales, conduisant à une répartition non uniforme de petits et

grands grains interconnectés par des pores. La majorité des grains sont bien connectés, avec seulement un nombre limité de pores observés entre eux.

Les micrographes des céramiques, montrent que les matériaux sont bien denses, elles justifient les densités élevées (les figures confirment la densification des matériaux grâce aux mécanismes de diffusion de la matière au cours du frittage). Elles montrent aussi une porosité inter granulaire très faible et une distribution étroite des grains dans chaque échantillon.

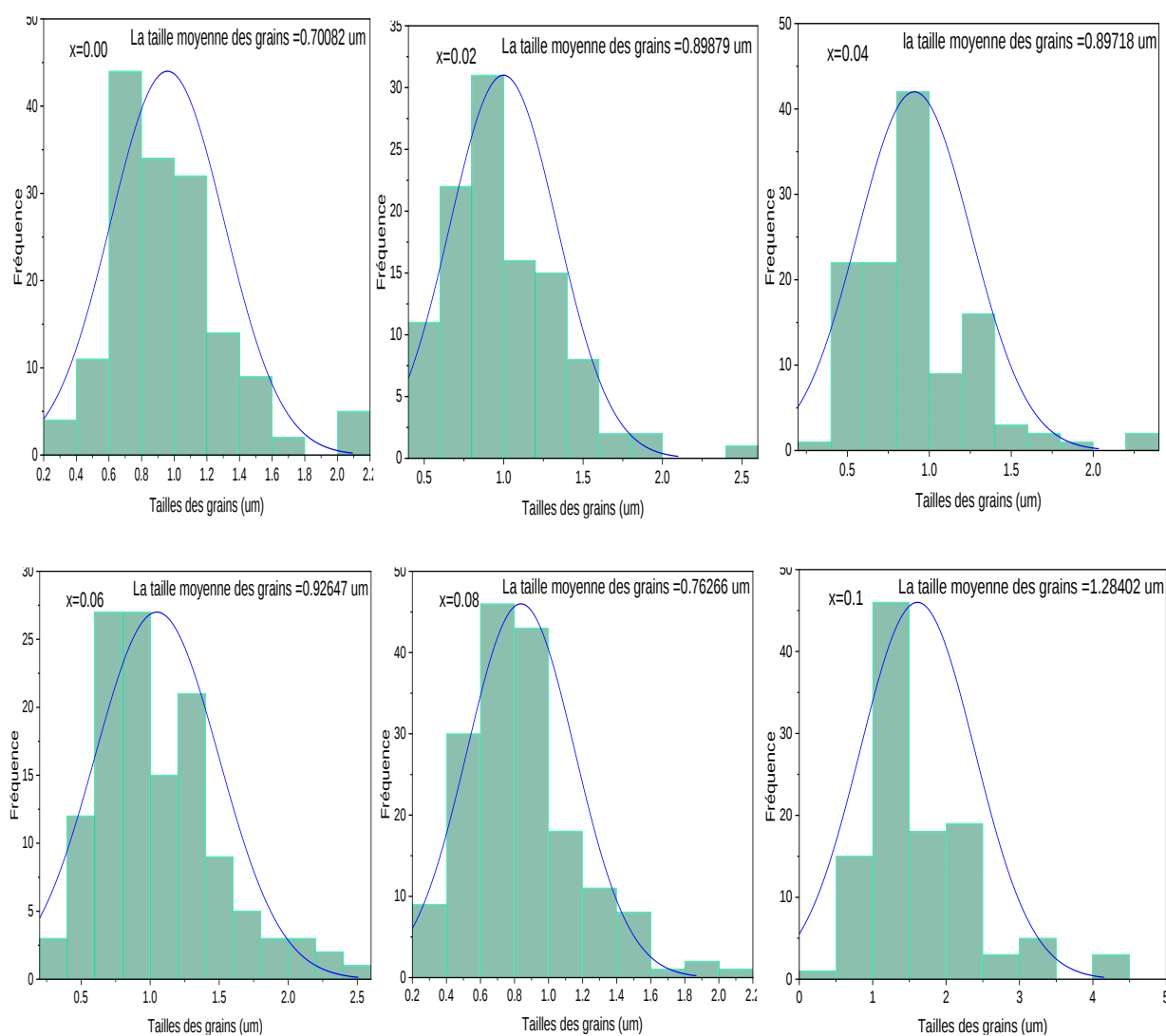


Figure III.17 : la taille moyenne des grains de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}(\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{0.05})\text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$.

III.3.6.1 Effet de la substitution du strontium sur la taille moyenne des grains

L'évolution de la taille moyenne des grains des échantillons frittés à 1250°C en fonction de la substitution du strontium est présentée dans **la Figure III.18**. En général, en comparant la composition de base (avant la substitution du strontium) avec les autres compositions, nous avons constaté que la taille moyenne des grains de la composition dopée est beaucoup plus grande que celle de la composition de base.

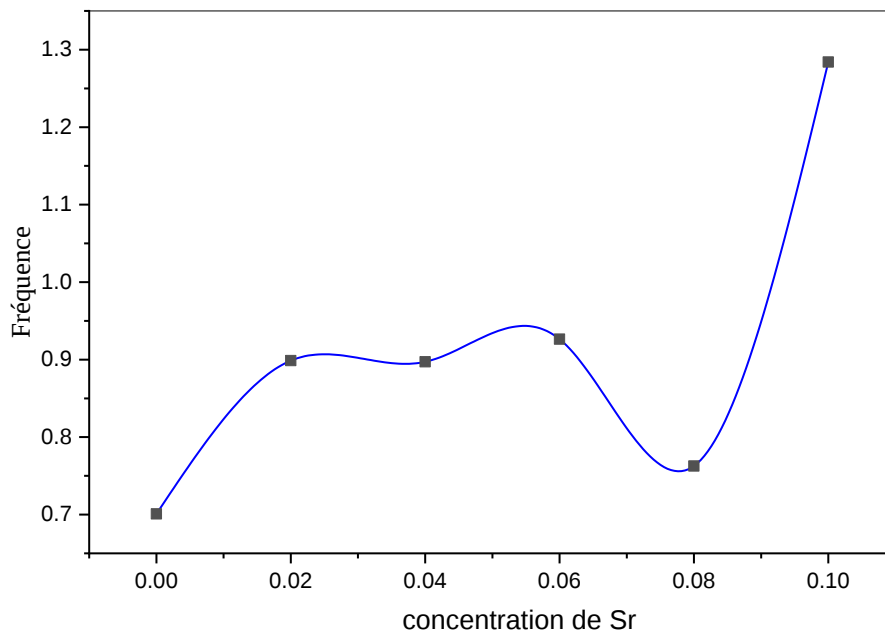


Figure III.18: La taille moyenne des grains en fonction de la substitution du strontium.

III.4. Conclusion

L'objectif principal de ce chapitre repose sur l'élaboration par voie solide et à la caractérisation structurale et physicochimique des pérovskites de type $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x[(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.43})(\text{Al}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})_{0.05}]\text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$ avec $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ et 0.1 (Abrégée PZT-SASF). L'intérêt de cette étude a été porté sur le rôle d'incorporation de dopant SrF_2 dans la structure cristalline PZT modifiée de formulation $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.43})(\text{Al}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})_{0.05}]\text{O}_3$.

Les solutions solides étudiées ont été élaborées par réaction chimique à l'état solide.

Un traitement thermique a été appliqué sur ces compositions à température de calcination 1000°C puis 1100°C , avec une vitesse de chauffage $2^\circ\text{C}/\text{min}$ et un temps de maintien 6h. Les échantillons calcinés ont été analysés par la diffraction des rayons X sur poudre, et les résultats obtenus, après identification des phases, confirment la formation des phases pérovskites PZT de structure Tétragonale (**T**) et Rhomboédrique (**R**). La coexistence des deux phases montre la frontière morphotropique de phase (**FMP**).

L'imagerie MEB a été réalisée pour examiner la morphologie de surface et déterminer la taille moyenne des grains des céramiques ; nous avons constaté que tous les échantillons sont homogènes avec une porosité minimale. Cette analyse a également fourni la taille moyenne des grains de nos pastilles.

La spectroscopie FTIR a été utilisée pour étudier les liaisons chimiques et les groupes fonctionnels présents dans les céramiques. Cette technique nous a permis d'illustrer tous les modes de vibration de ce type de céramique.

De manière générale, ces résultats contribuent à une compréhension approfondie des propriétés compositionnelles, microstructurales et structurales des céramiques $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}(\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{0.05})\text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$. Ils offrent des informations précieuses pour optimiser les performances des matériaux et adapter leurs propriétés à des applications spécifiques.

Références bibliographiques

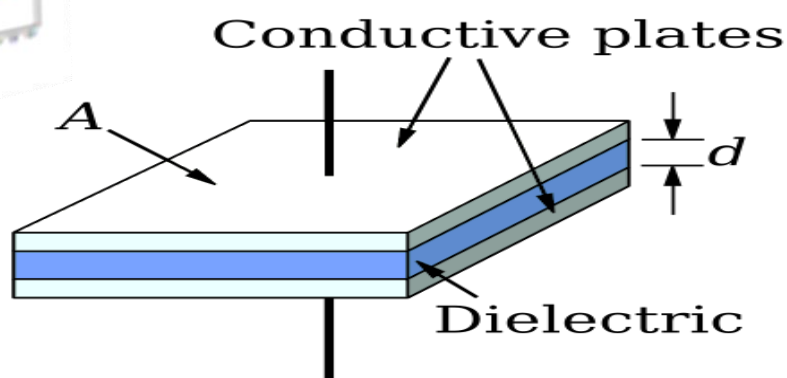
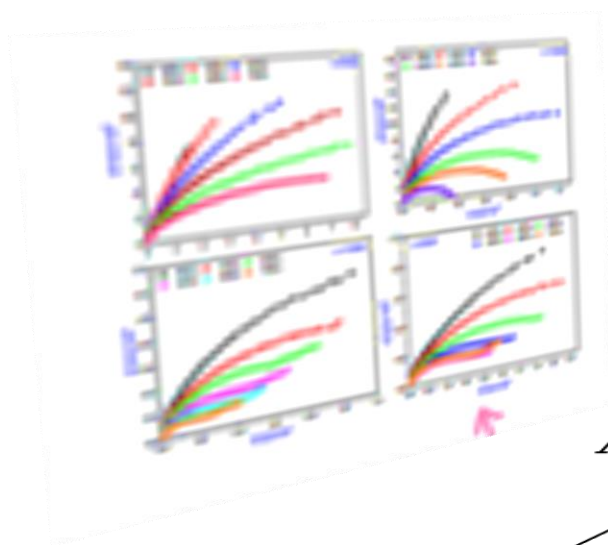
- [1] Chandratreya, S. S., Fulrath, R. M., & Pask, J. A. (1981). Reaction mechanisms in the formation of PZT solid solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 64(7), 422-425.
- [2] Ahart, M., Somayazulu, M., Cohen, R. E., Ganesh, P., Dera, P., Mao, H. K., & Wu, Z. (2008). Origin of morphotropic phase boundaries in ferroelectrics. *Nature*, 451(7178), 545-548.
- [3] Chen, H., Xing, J., Xi, J., Pu, T., Liu, H., & Zhu, J. (2021). Phase, domain, and microstructures in Sr^{2+} substituted low-temperature sintering PZT-based relaxor ferroelectrics. *Journal of the American Ceramic Society*, 104(12), 6266-6276.
- [4] Chen, H., Long, J., & Meng, Z. (2003). Effect of Zr/Ti ratio on the properties of PMMN–PZT ceramics near the morphotropic phase boundary. *Materials Science and Engineering: B*, 99(1-3), 433-436.
- [5] Schönau, K. A., Schmitt, L. A., Knapp, M., Fuess, H., Eichel, R. A., Kungl, H., & Hoffmann, M. J. (2007). Nanodomain structure of $\text{Pb} [\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x] \text{O}_3$ at its morphotropic phase boundary: investigations from local to average structure. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 75(18), 184117.
- [6] Huang, X., Zeng, J., Ruan, X., Zheng, L., & Li, G. (2018). Structure, electrical, and thermal expansion properties of PZ_nTe –PZT ternary system piezoelectric ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 101(1), 274-282..
- [7] Luo, Y., Pu, T., Fan, S., Liu, H., & Zhu, J. (2022). Enhanced piezoelectric properties in low-temperature sintering PZN-PZT ceramics by adjusting Zr/Ti ratio. *Journal of Advanced Dielectrics*, 12(02), 2250001..
- [8] Tsai, C. C., Chu, S. Y., Jiang, J. S., Hong, C. S., & Chiu, Y. F. (2014). The phase structure, electrical properties, and correlated characterizations of (Mn, Sb) co-tuned PZMnNS –PZT ceramics with relaxation behavior near the morphotropic phase boundary. *Ceramics International*, 40(8), 11713-11725..
- [9] Dai, Z., Liu, W., Lin, D., & Ren, X. (2018). Electrical properties of zirconium-modified $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ piezoelectric ceramics at re-designed phase boundary. *Materials Letters*, 215, 46-49.
- [10] Wang, X., Cai, W., Xiao, Z., Yu, X., Chen, J., & Yang, T. (2020). Enhanced dielectric and tunable properties of Ba-doped $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti}) \text{O}_3$ antiferroelectric ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(19), 17013-17017.

- [11] Peng, Q., Jin-Feng, W., Bao-Quan, M., Chun-Ming, W., & Xing-Hua, L. (2007). Phase transition and high piezoactivity of Sb doped (Na_{0.53}K_{0.435}Li_{0.035})Nb_{0.94}Ta_{0.06}O₃ lead-free ceramics. *Chinese Physics Letters*, 24(12), 3535.
- [12] Cao, T. F., Dai, J. Q., & Wang, X. W. (2020). Physical properties of Al doped BiFeO₃ obtained by sol-gel route and two-step sintering process. *Ceramics International*, 46(6), 7954-7960..
- [13] Meklid, A., Hachani, S. E., Necira, Z., Menasra, H., Abba, M., & Boutarfaia, A. (2020). Phase structure, microstructure and electrical properties of PCNS–PZ–PT ternary ceramics near the morphotropic phase boundary. *Applied Physics A*, 126(1), 32.
- [14] Lee, W. C., Huang, C. Y., Tsao, L. K., & Wu, Y. C. (2009). Chemical composition and tolerance factor at the morphotropic phase boundary in (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-based piezoelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(8), 1443-1448.
- [15] Amin, R., Samantaray, K., Rini, E. G., Bhaumik, I., & Sen, S. (2021). Grain and grain boundary contributions to AC conductivity in ferroelectric Ba_{0.75}Pb_{0.25}Ti_{1-x}Zr_xO₃ ceramics. *Ceramics International*, 47(9), 13118-13128.
- [16] Augustine, P., Miryala, M., Samanta, S., Naik, S. P. K., Sethupathi, K., Murakami, M., & Rao, M. R. (2020). Modulations in relaxor nature due to Sr²⁺ doping in 0.68 PMN-0.32 PT ceramic. *Ceramics International*, 46(5), 5658-5664.
- [17] Kahoul, F., Hamzioui, L., Guemache, A., Aillerie, M., & Boutarfaia, A. (2021). Phase structure, microstructure, and dielectric properties of (1-x) Pb (Zr_{0.50} Ti_{0.50}) O_{3-x} Ba (W_{2/3} Mn_{1/3})O₃ ceramics. *Ferroelectrics*, 572(1), 229-237.
- [18] Verma, R., Chauhan, A., Batoo, K. M., Hadi, M., Raslan, E. H., Kumar, R., .Assaifan, A. K. (2021). Structural, optical, and electrical properties of vanadium-doped, lead-free BCZT ceramics. *Journal of alloys and compounds*, 869, 159520.
- [19] Kola, S., Kocharlakota, V. R., & Gurralla, V. S. (2023). Effect of microwave sintering on the structural studies of Sr²⁺-substituted BCZT ceramics synthesized through the solid-state reaction method. *Journal of the Korean Physical Society*, 83(7), 556-562.
- [20] Wang, Y., & Santiago-Avilés, J. J. (2003). Synthesis of lead zirconate titanate nanofibres and the Fourier-transform infrared characterization of their metallo-organic decomposition process. *Nanotechnology*, 15(1), 32.
- [21] Kalisky, B., Spanton, E. M., Noad, H., Kirtley, J. R., Nowack, K. C., Bell, C., & Moler, K. A. (2013). Locally enhanced conductivity due to the tetragonal domain structure in LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerfaces. *Nature materials*, 12(12), 1091-1095.
- [22] Zidi, N., Chaouchi, A., Rguiti, M., Lorgouilloux, Y., & Courtois, C. (2022). Study of structural, impedance spectroscopy and dielectric properties of Li and Al co-doped BaO.

85CaO. 15TiO₂. 9ZrO₂. 1O₃ ceramics. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 33(18), 14468-14487.

CHAPITRE IV

ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DE LA SOLUTION SOLIDE PZTSASF AU VOISINAGE DE LA FRONTIERE MORPHOTROPIQUE DE PHASE.



IV.1. Introduction

Les céramiques PZT sont une classe de céramiques piézoélectriques largement utilisées dans le monde industriel en raison de ses excellentes propriétés diélectriques et piézoélectriques et de son point de Curie très élevé. Selon la majorité des auteurs, dans une certaine plage de compositions, les céramiques de type PZT présentent des propriétés diélectriques et piézoélectriques marquées, à propos desquelles des phases tétraédriques et rhomboédriques se trouvent en équilibre. Au fil des ans, diverses techniques ont été utilisées pour déterminer quelles compositions sont associées à la frontière de phase morphotropique, y compris l'analyse des propriétés physiques en relation avec la teneur en Ti (la constante diélectrique, le coefficient de perte, la résistivité, etc.).

L'analyse de ces paramètres en fonction de la composition du mélange solide PbZrO_3 - PbTiO_3 a démontré que les graphiques correspondant à chaque paramètre en relation avec la concentration de PZ ou de PT révèlent une rupture à des compositions avoisinant la limite morphotropique de phase [1].

Dans le chapitre précédent (chap. III), nous avons examiné structurellement le composé PZT dopé avec un mélange d'oxydes (SrF_2 , Al_2O_3 , Sb_2O_5). Nous avons jugé pertinent d'enrichir cette recherche par une description physique. Il est donc pertinent d'observer la réponse diélectrique influencée par des paramètres tels que le taux de dopage et la température. Nous exposerons aussi les conclusions issues de cette recherche, en nous appuyant sur les résultats de l'analyse structurale par rayons X et les trouvailles des études précédentes [2-3].

Ce chapitre concerne l'examen des caractéristiques physiques et diélectriques dans le système $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x [(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.43}) (\text{Al}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})_{0.05}] \text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$, en fonction de la composition chimique, de la température de frittage, de la température à laquelle les mesures sont effectuées et de la fréquence.

IV. 2. Caractéristiques diélectriques

IV.2.1. Analyse par spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance complexe a été utilisée pour étudier les caractéristiques électriques des céramiques $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x [(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.43}) (\text{Al}_{0.5}, \text{Sb}_{0.5})_{0.05}] \text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$, ce qui a permis

de mieux comprendre les différents mécanismes régissant la conduction électrique et de révéler des informations cruciales sur la microstructure, les transitions de phase et les phénomènes de relaxation de ces matériaux ferroélectriques et piézoélectriques. **La figure IV.1** illustre le comportement en fonction de la fréquence de la composante réelle de l'impédance (Z') à différentes températures pour toutes les compositions de PZT-SASF. On observe qu'à mesure que la température et la fréquence appliquée augmentent, l'amplitude de Z' diminue, indiquant une augmentation de la conductivité CA [4]. Au-delà de 11 kHz, les valeurs de Z' se stabilisent généralement pour toutes les compositions. À des fréquences plus basses, Z' diminue avec l'augmentation de la température, suggérant un comportement similaire à celui du coefficient de température négatif de résistance (NTCR). Cependant, les valeurs de Z' pour chaque composition suggèrent également la possibilité d'une libération de polarisation de charge d'espace à des fréquences plus élevées.

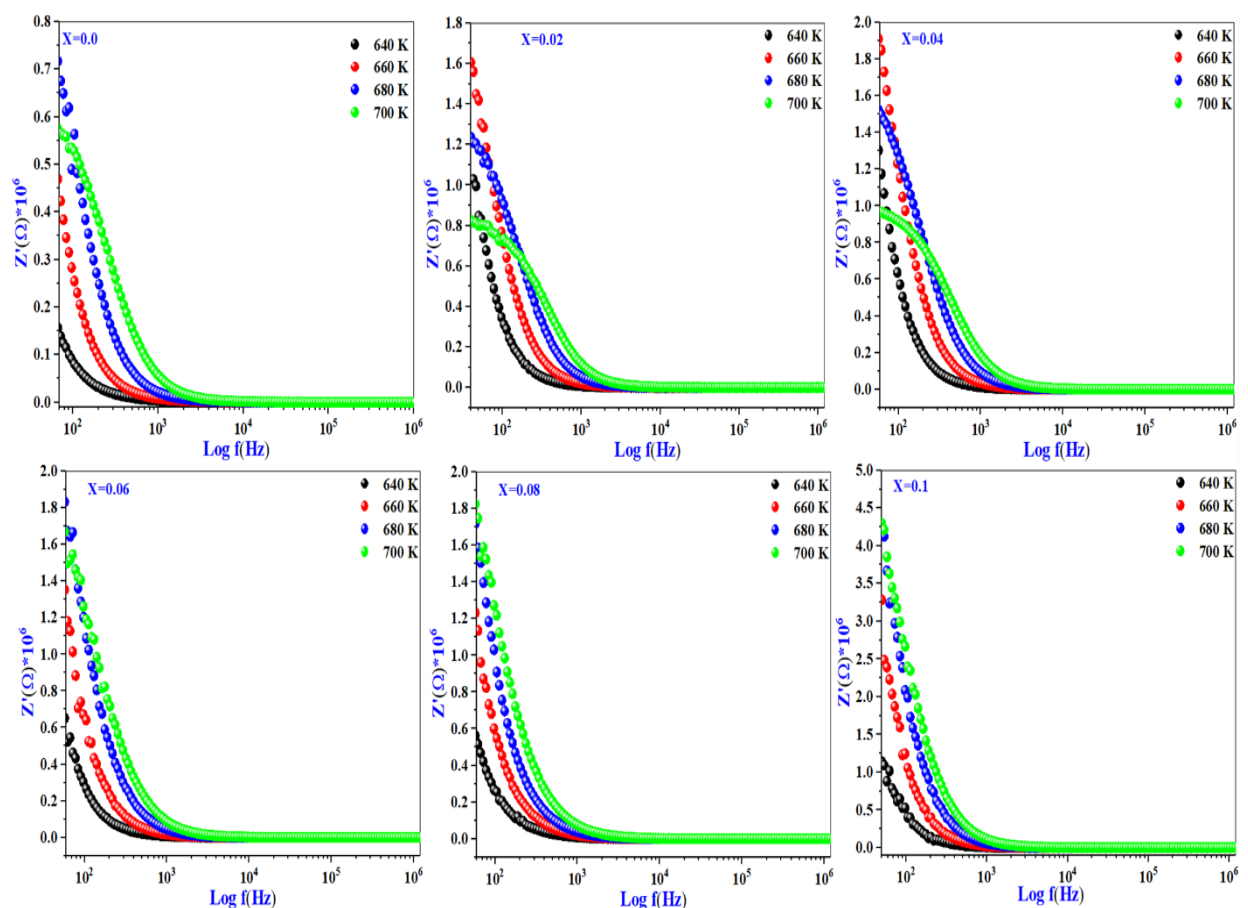


Figure IV. 1 : Variation de la partie réelle de l'impédance (Z') en fonction de la fréquence et de la température pour toutes les compositions PZT-SASF.

La figure IV.2. Illustre le comportement de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') en fonction de la fréquence à différentes températures. À basse température, Z'' présente une variation monotone de sa valeur. À mesure que la température augmente, la diminution de Z'' s'accompagne d'un élargissement asymétrique du pic. À haute température, ce pic se déplace vers des fréquences plus élevées avant de fusionner, indiquant l'accumulation de charges d'espace dans le matériau PZT-SASF [5]. L'élargissement considérable du pic avec l'augmentation de la température suggère un processus de relaxation électrique dépendant de la température au sein du matériau [6]. Cet élargissement peut être attribué à la présence d'espèces immobiles à basse température et à la présence de défauts à haute température.

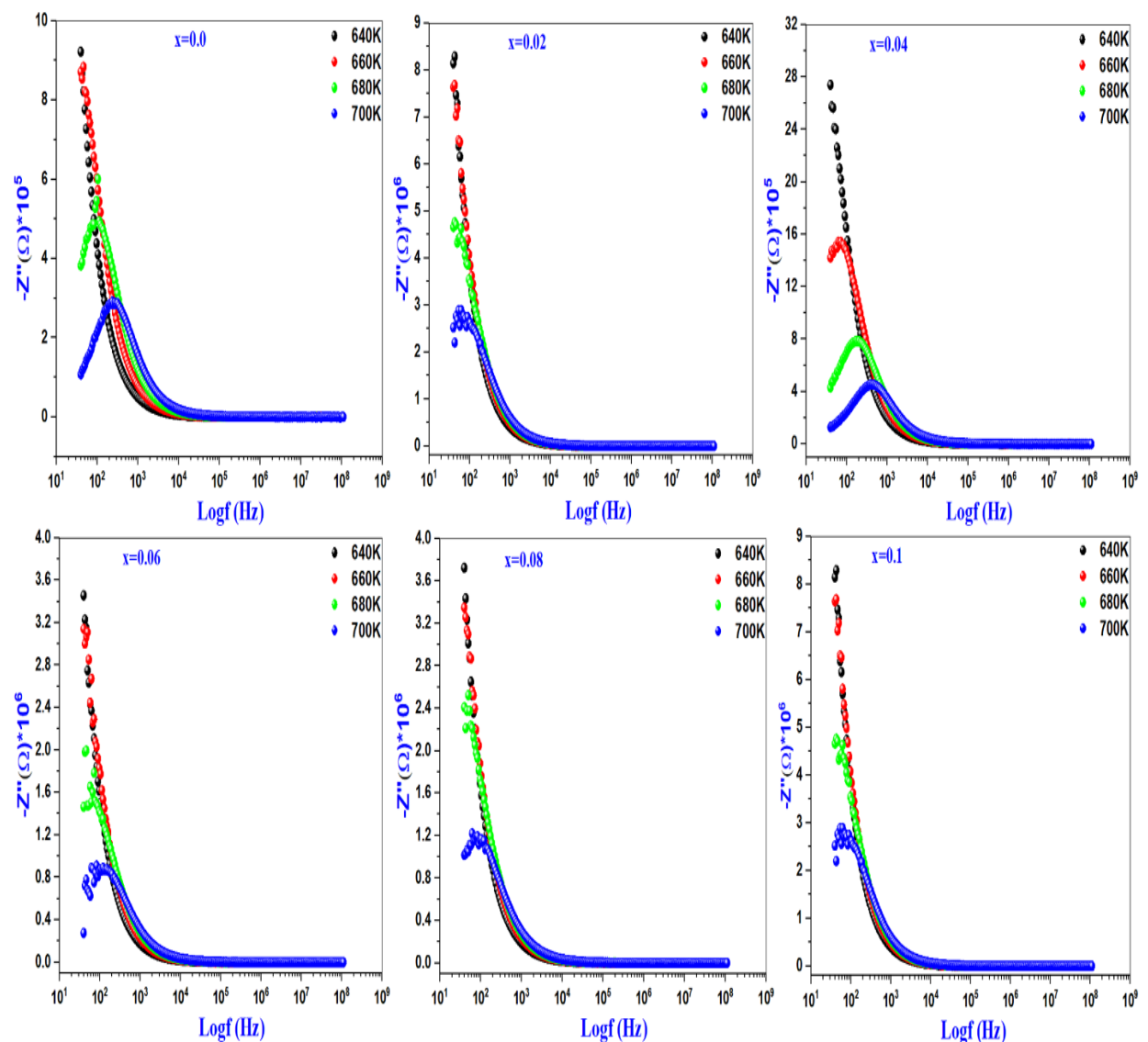


Figure IV.2 : Variation de la composante imaginaire de l'impédance (Z'') en fonction de la fréquence et de la température pour différentes compositions de PZT-SASF.

IV.2.2. Analyse de Nyquist

La figure IV.3 présente la variation en température des spectres d'impédance complexes (diagramme de Nyquist) du PZT-SASF ($x = 0,00, 0,02, 0,04, 0,06, 0,08, 0,10$) sur une large gamme de fréquences (0,1 kHz à 1 MHz). Le spectre présente un arc semi-circulaire dépendant de la température, ce qui distingue ses caractéristiques. Dans les matériaux étudiés, la présence de demi-cercles creux indique une relaxation non de type Debye, tandis que la présence d'un seul demi-cercle suggère des propriétés de matériau massif [7-9].

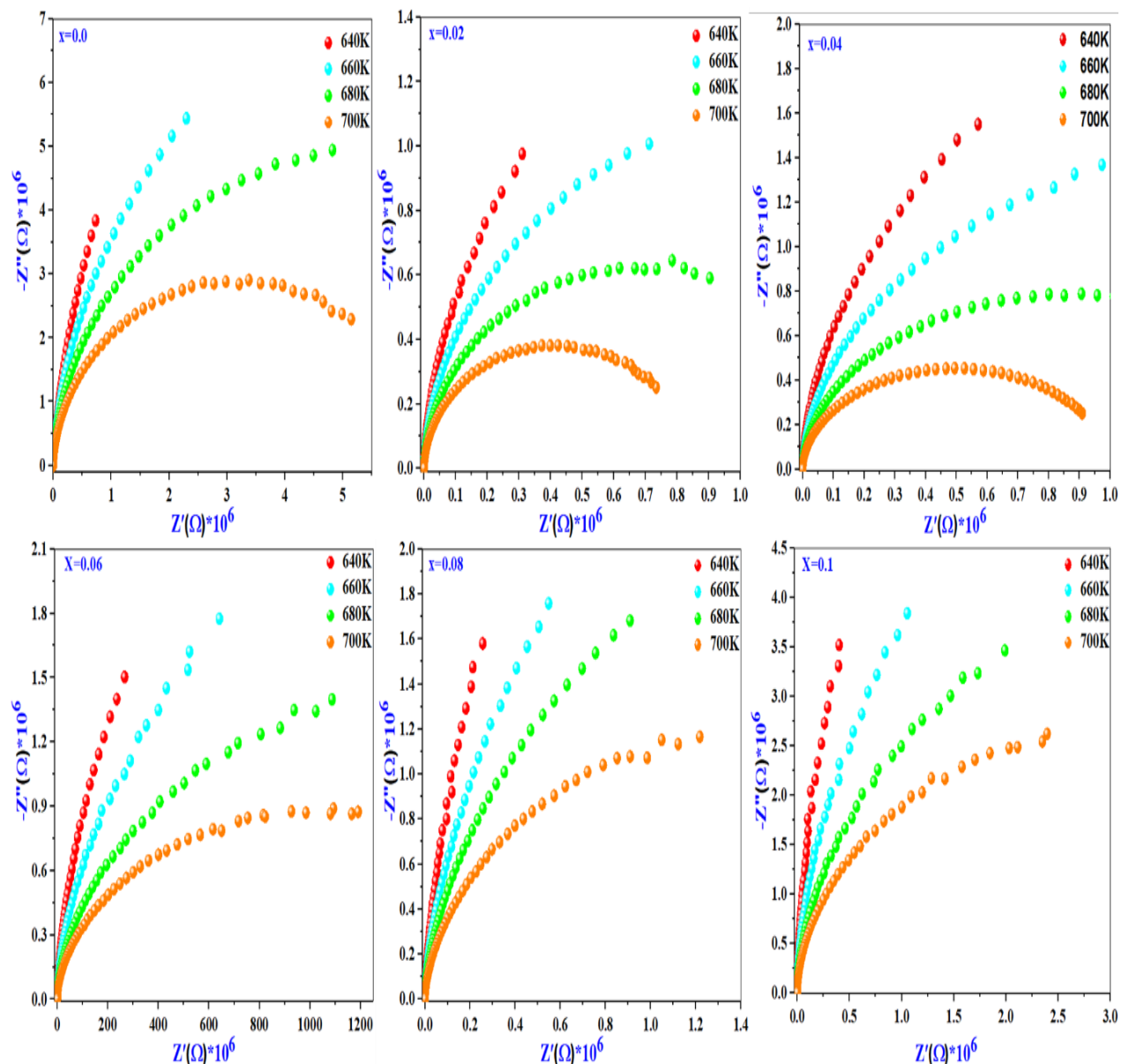


Figure IV.3 : Diagrammes de Nyquist des céramiques PZT-SASF.

L'augmentation de température a amélioré la mobilité des porteurs de charge, entraînant des modifications de la dynamique de relaxation et produisant des demi-cercles affaissés suggérant un comportement non-Debye dû à l'hétérogénéité du matériau et aux multiples processus de relaxation. À mesure que la température augmente, l'agitation thermique accrue permet aux porteurs de charge de franchir plus facilement les barrières, réduisant ainsi l'impédance et décalant le rayon du demi-cercle associé à la résistance. La modification de la forme et de la position de ces arcs dans le diagramme de Nyquist indique une plage de temps de relaxation plus large et une réponse d'impédance plus complexe, ce qui est important pour l'optimisation du matériau pour les applications dans les capteurs et les actionneurs, car elle influence directement les caractéristiques de performance à différentes températures et fréquences de fonctionnement. [10 ,6]

Déterminer le circuit électrique équivalent à l'aide du logiciel Z_{view}. Les données d'impédance sont généralement modélisées par un circuit électrique équivalent idéal comprenant la résistance (R) et la capacité (C). Le circuit équivalent est basé sur le grain, et l'impédance du joint de grain peut être représentée par un circuit équivalent constitué d'une combinaison en série d'éléments de grain et de joint de grain. Le circuit de grain est constitué d'une combinaison parallèle de résistance de grain (R_g) et de capacité de grain (C_g), et le joint de grain est constitué d'une combinaison parallèle de résistance de joint de grain (R_{gb}) et de capacité de joint de grain (C_{gb}).

IV.2.3. Permittivité relative

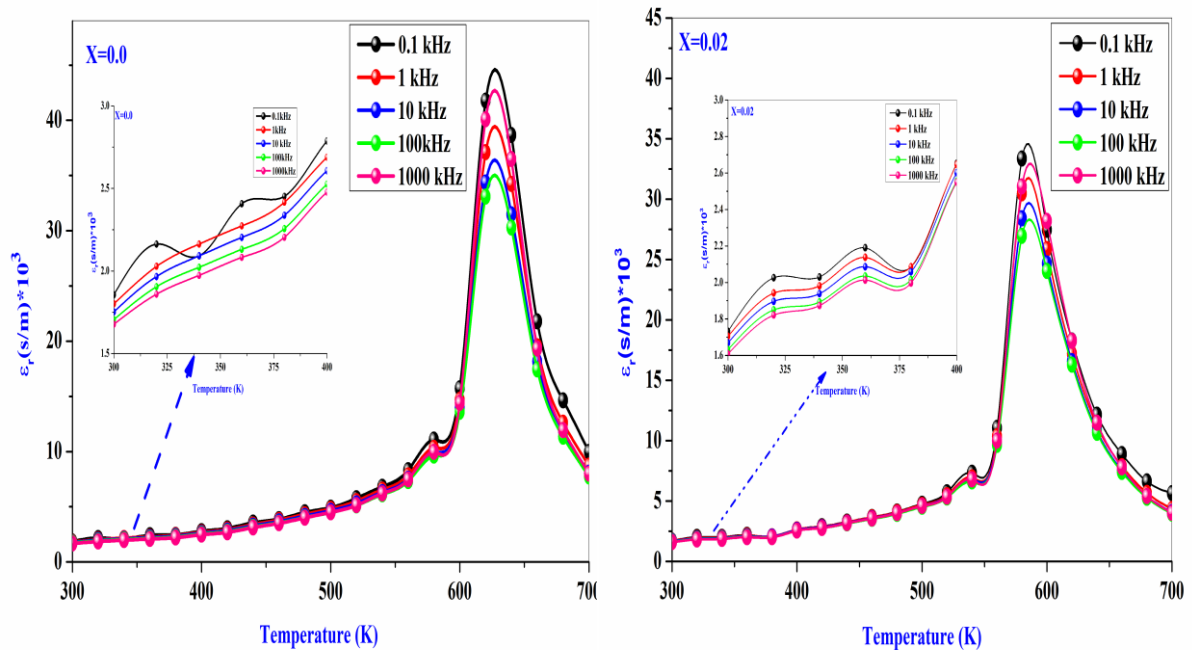
Les propriétés diélectriques des céramiques PZT-SASF ont été étudiées. Les mesures ont été effectuées sur une plage de fréquences allant de 20 Hz à 1 MHz, et l'analyse a été réalisée à l'aide de l'équation 1: [11 ,12]

$$\epsilon_r = C d / (A \epsilon_0)$$

Où « C » représente la capacité, « d » l'épaisseur et « A » la surface des échantillons. De plus, « ϵ_r » désigne la constante diélectrique, tandis que « ϵ_0 » représente la permittivité de l'espace libre, qui a une valeur de $8,854 \times 10^{-12}$ F/m.

Les céramiques de composition $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x[(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})(\text{Al}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_{0,05}] \text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$ ($0 \leq x \leq 0,1$) ont été préparées par une méthode à l'état solide et frittées à 1100 °C pendant 6 heures. Des mesures diélectriques ont été effectuées sur ces échantillons. **La figure IV.4** ; illustre l'évolution de la permittivité relative (ϵ_r) en fonction de la température pour différentes compositions de PZT-SASF à différentes fréquences de mesure allant de 0,1 kHz à 1000 kHz. La transition caractéristique de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique est observée dans tous les matériaux PZT-SASF. Avec une augmentation de la teneur en SrF_2 , la température de Curie (T_c) diminue significativement tout en restant indépendante de la fréquence ($T_c = 620 \text{ K}$ pour $x = 0$ % et $T_c = 500 \text{ K}$ pour $x = 10$ %). Une tendance similaire a également été observée dans nos travaux précédents [13] avec la substitution du plomb (Pb) par le baryum (Ba) ; ces résultats concordent bien avec ceux de Shao et al. [14] pour la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ (PSZT).

De plus, la permittivité relative (ϵ_r) augmente sensiblement à la température de Curie en fonction de la teneur en SrF_2 . Chaque échantillon présente une permittivité maximale ($\epsilon_r \text{ max}$), qui constitue un indicateur important du comportement du matériau.



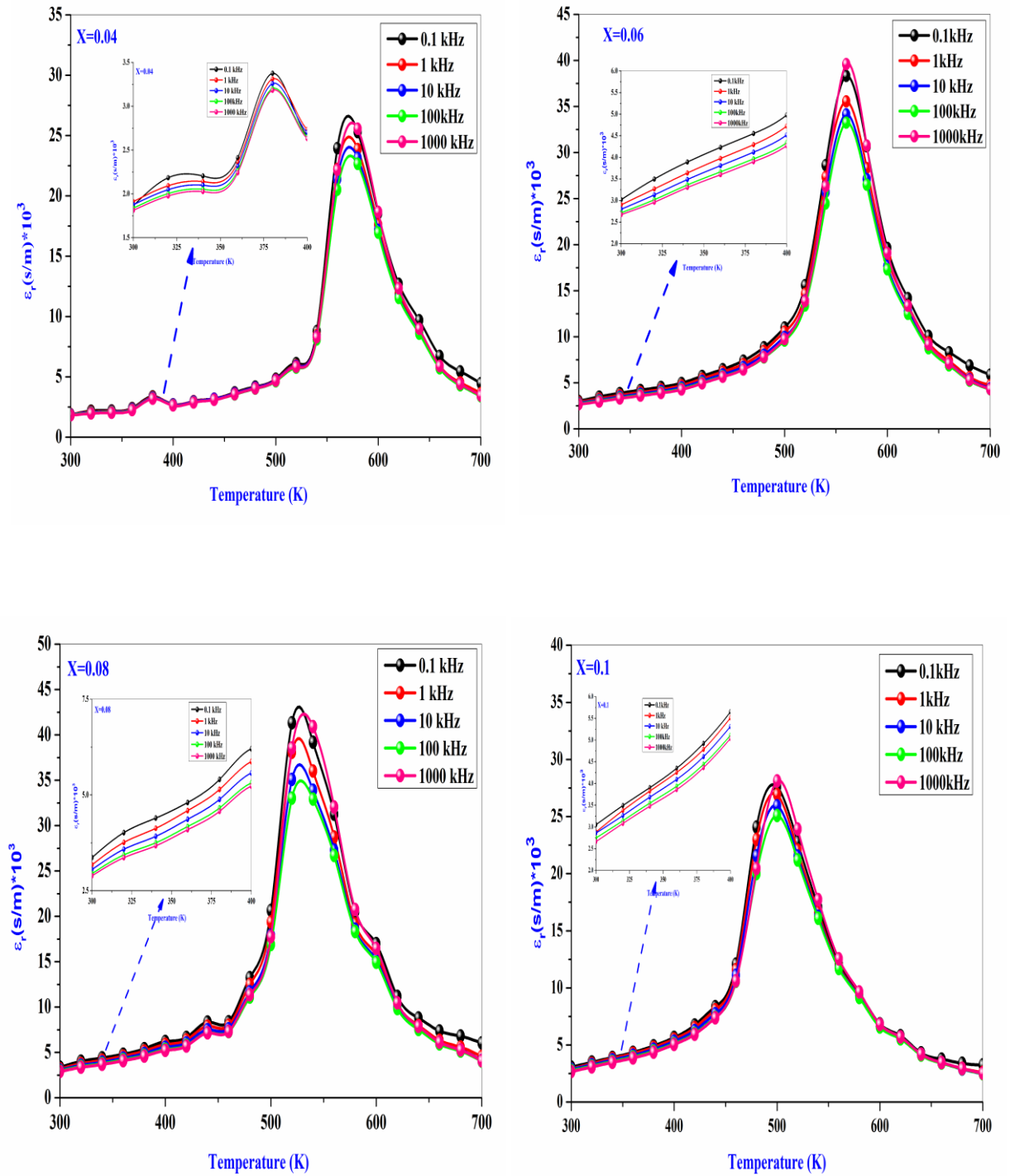


Figure IV. 4 : Variation de la permittivité relative (ϵ_r) en fonction de la température à différentes fréquences pour les céramiques PZT-SASF.

IV.2.4. Températures de Curie

Les caractéristiques diélectriques des céramiques PZT-SASF en fonction de la température ont été évaluées, et un exemple représentatif des résultats est présenté à la **figure IV.5**. Les températures de Curie (T_C) de ces céramiques ferroélectriques correspondent aux points de l'axe des températures où les constantes diélectriques atteignent leurs valeurs maximales. La T_C diminue progressivement de 620 K (0 % SrF_2) à 580 K (2 % et 4 % SrF_2), 560 K (6 % SrF_2), 520 K (8 % SrF_2) et 500 K (10 % SrF_2) à mesure que la concentration en SrF_2 augmente de 0 % à 10 %

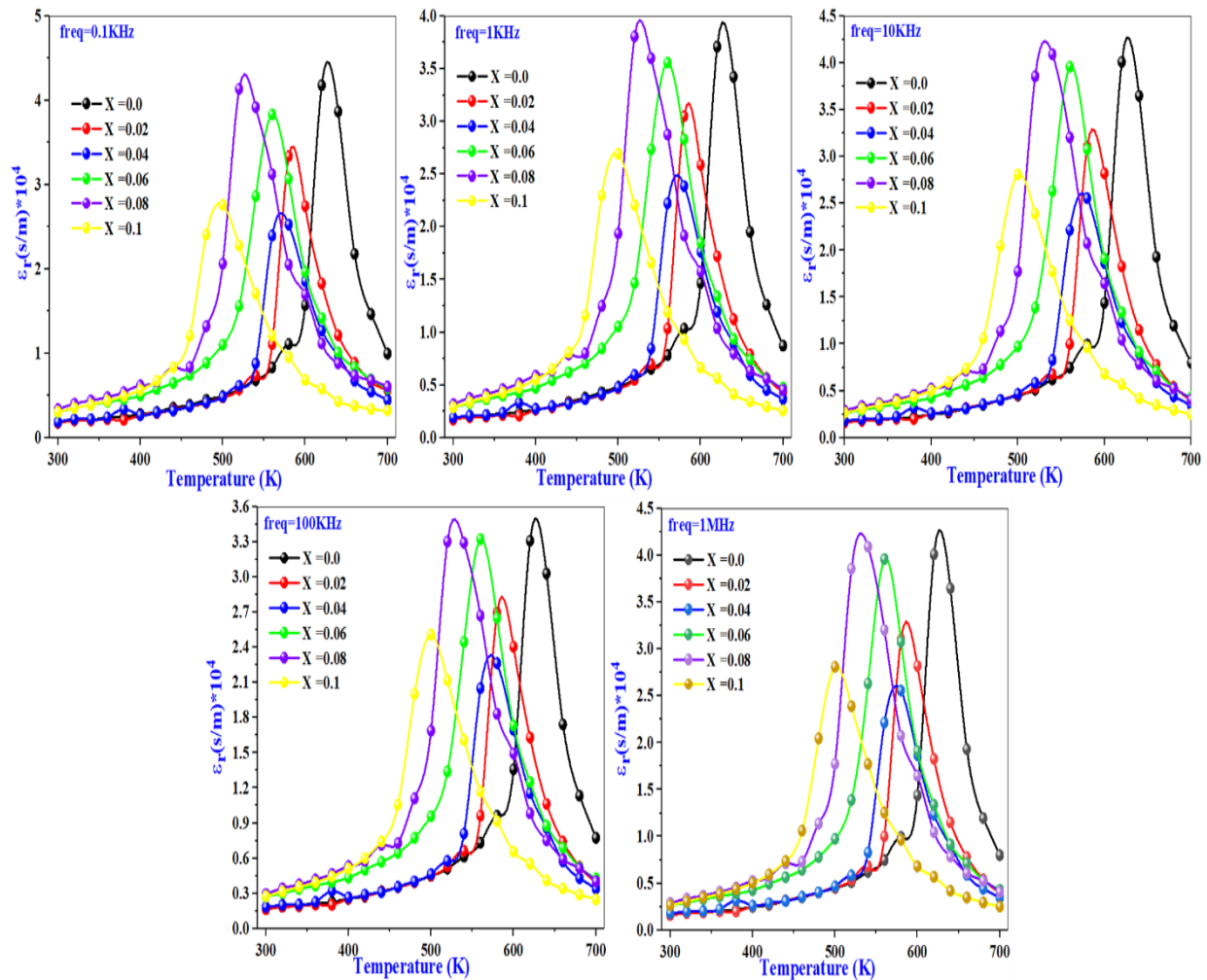


Figure IV.5 : Variation des températures de Curie (T_C) des céramiques PZT-SASF.

Ce résultat corrobore notre hypothèse, issue d'une comparaison des facteurs de tolérance. Selon des travaux antérieurs de Shao et al. [14], une augmentation de la teneur en Sr entraîne un

retrait des octaèdres d'oxygène, ce qui diminue le déplacement ionique responsable de l'induction d'un moment dipolaire dont le comportement entraîne une diminution de la température de transition T_C du PSZT. D'après des recherches antérieures de Chen et al. [15], la réduction de la T_C des céramiques PZT-SASF à teneur plus élevée en SrF_2 peut être attribuée à la taille plus petite des grains. Notamment, les céramiques PZT-SASF contenant 10 % de SrF_2 présentent une température de transition de phase polymorphe (TPPT). En effet, l'ajout de SrF_2 provoque un déplacement de la TPPT vers le haut, fusionnant finalement avec la température de Curie qui se déplace vers le bas. La figure IV.6 fournit une représentation visuelle de ce processus.

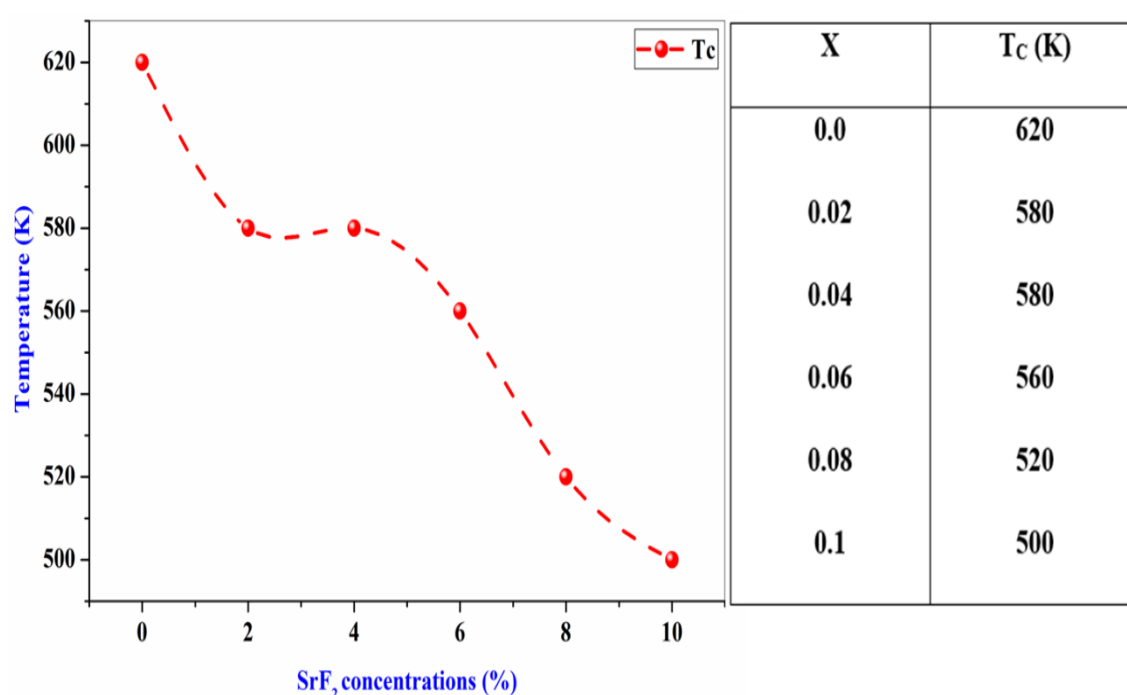


Figure IV.6 : Dépendance de la température de Curie (T_C) en fonction de la teneur en SrF_2 pour les céramiques PZT-SASF.

La diminution observée de la température de Curie (T_C) des céramiques PZT-SASF avec l'augmentation de la teneur en SrF_2 peut être attribuée à plusieurs facteurs fondamentaux. Tout d'abord, la substitution des ions plomb (Pb^{2+}) par des ions strontium (Sr^{2+}), de rayon ionique plus grand, induit des distorsions cristallographiques dans le réseau. Ces distorsions perturbent l'ordre ferroélectrique à longue portée, essentiel pour maintenir une température de Curie élevée. De plus, l'introduction d'ions fluorure (F^-) peut entraîner la formation de défauts ainsi que des

modifications locales de la polarisation, ce qui affaiblit davantage les moments dipolaires responsables de la stabilité ferroélectrique.

Ce désordre ionique accru, combiné à d'éventuels déplacements de la frontière de phase morphotropique (MPB), réduit les phénomènes coopératifs responsables des transitions de phase, contribuant ainsi à une baisse effective de T_C [16].

IV.2.5. La tangente de perte diélectrique

Les propriétés diélectriques d'un matériau solide peuvent être décrites à l'aide du constant diélectrique relatif complexe, notée :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$$

Où ϵ' représente la partie réelle (stockage d'énergie par polarisation) et ϵ'' la partie imaginaire (perte d'énergie sous champ électrique alternatif).

La tangente de perte diélectrique (ou facteur de dissipation) exprime le rapport entre ces deux composantes, indiquant l'efficacité du matériau à stocker l'énergie par rapport à la quantité dissipée sous forme de chaleur. La composante réelle ϵ' de la permittivité peut être calculée à partir des données d'impédance complexe à l'aide de la formule suivante [17] :

$$\epsilon' = - \frac{Z''}{\omega * C_0 (Z''^2 + Z'^2)}$$

La composante imaginaire de la constante diélectrique (ϵ'') peut être déterminée à partir des données d'impédance en utilisant l'équation suivante [18] :

$$\epsilon'' = \frac{Z'}{\omega * C_0 (Z''^2 + Z'^2)}$$

Où :

- ϵ'' : partie imaginaire de la constante diélectrique (pertes diélectriques),
- ω : pulsation angulaire ($\omega = 2\pi f$, f étant la fréquence),

- C_0 : capacité du vide, définie comme, $C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d}$, avec :
- ϵ_0 : permittivité du vide ($8,854 \times 10^{-12}$ F/m),
- A : aire de l'électrode (m^2),
- d : épaisseur du disque (m),
- Z'' : partie imaginaire de l'impédance complexe (ohms).

La tangente de perte, souvent notée $\tan(\delta)$, constitue un paramètre fondamental permettant d'évaluer les pertes diélectriques d'un matériau soumis à un champ électrique alternatif. Elle est définie comme le rapport entre la partie imaginaire (ϵ'') et la partie réelle (ϵ') de la permittivité complexe: [19]

$$\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$$

Comme illustré dans **la Figure IV.7**, les pertes sont nettement plus élevées aux basses fréquences, puis décroissent progressivement avec l'augmentation de la fréquence jusqu'à atteindre une valeur quasi stable. Ce comportement peut être attribué au mécanisme de conduction électrique. À faible fréquence, la polarisation dipolaire peut suivre le champ électrique appliqué, ce qui induit des pertes diélectriques élevées. En revanche, à mesure que la fréquence augmente, la réponse des dipôles devient plus restreinte, ce qui entraîne une diminution de $\tan(\delta)$, donc des pertes moindres, tout en favorisant une polarisation accrue à haute fréquence [20].

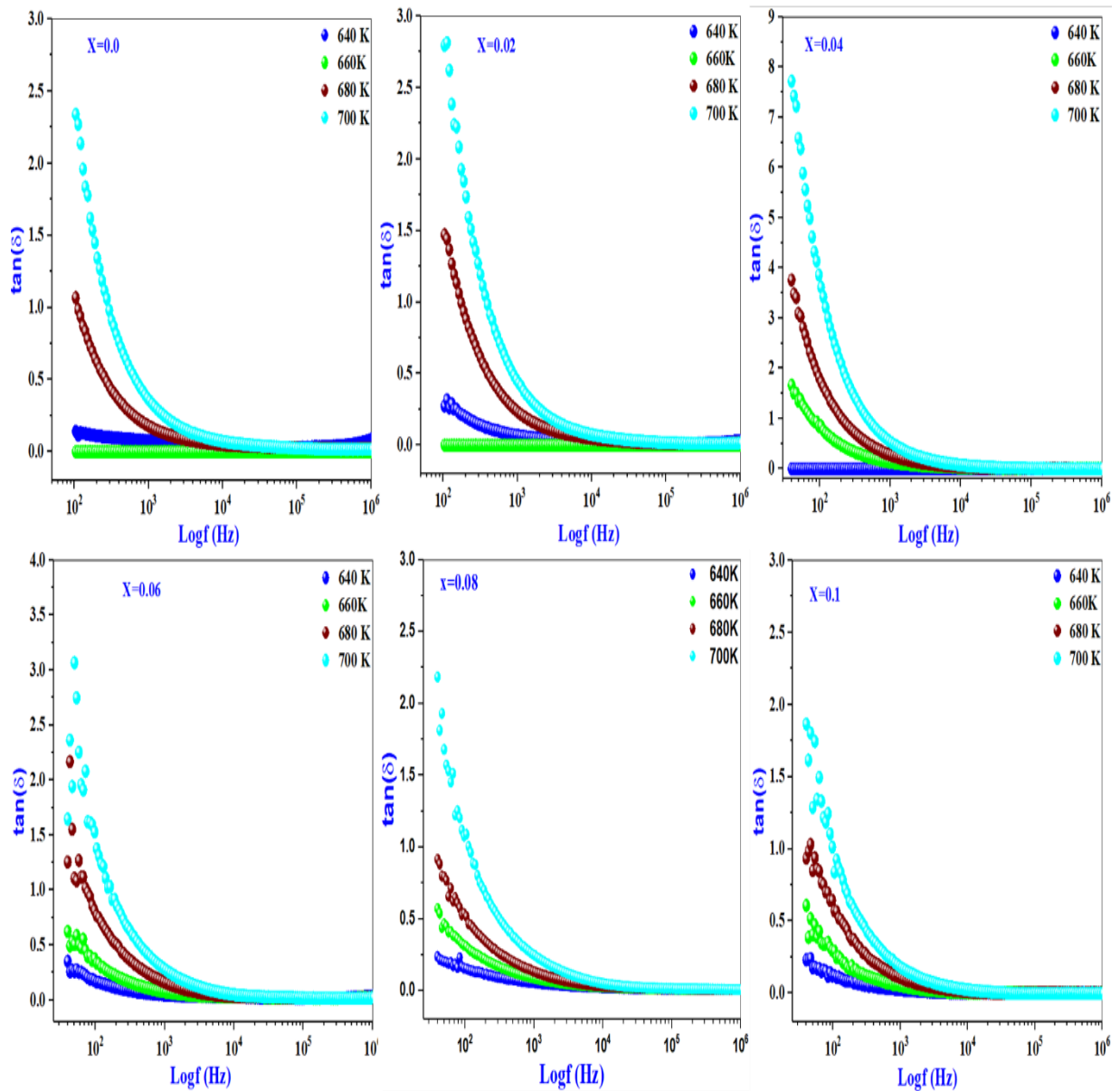


Figure IV.7 : Variation de la tangente de perte en fonction de la fréquence pour les céramiques PZT-SASF

La Figure IV.7. Présente l'évolution de la tangente de perte ($\tan(\delta)$) en fonction de la fréquence appliquée pour les céramiques PZT-SASF. On observe que $\tan(\delta)$ est relativement élevée à basse fréquence, traduisant d'importantes pertes diélectriques dans cette gamme. Cette

élévation est liée à la contribution dominante de la polarisation interfaciale et des charges piégées aux joints de grains, qui peuvent suivre le champ alternatif lent.

À mesure que la fréquence augmente, la tangente de perte diminue progressivement, jusqu'à se stabiliser à une valeur quasi constante à haute fréquence. Cette tendance reflète la diminution de la mobilité des dipôles et l'incapacité des porteurs de charge à suivre les variations rapides du champ électrique, ce qui réduit les pertes énergétiques dans le matériau. Ce comportement est typique des matériaux ferroélectriques et traduit une bonne stabilité diélectrique à haute fréquence, ce qui est favorable pour les applications en électronique haute fréquence et en dispositifs piézoélectriques.

La nature de la tangente de perte peut être interprétée à l'aide du modèle proposé par Koop [21]. Selon ce modèle, l'effet des joints de grains joue un rôle prépondérant dans le comportement diélectrique des matériaux céramiques. À basse fréquence, les électrons rencontrent des difficultés pour se déplacer d'un grain conducteur à un autre en raison d'une résistivité élevée aux interfaces. Cette limitation du transport électronique entraîne une dissipation d'énergie importante, ce qui se traduit par une valeur élevée de la tangente de perte dans cette gamme de fréquence.

À haute fréquence, la résistance des joints de grains diminue, facilitant ainsi le passage des électrons entre les grains conducteurs. En conséquence, la tangente de perte diminue avec l'augmentation de la fréquence, confirmant une amélioration du comportement diélectrique et une réduction des pertes d'énergie.

Ce comportement révèle que le matériau étudié présente des caractéristiques prometteuses pour des applications technologiques avancées, telles que les circuits micro-ondes ou la technologie LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics). La capacité du matériau à maintenir une faible tangente de perte à haute fréquence, tout en permettant une polarisation efficace, en fait un candidat intéressant pour les composants électroniques fonctionnant à différentes plages de fréquence, nécessitant un contrôle précis de la dissipation énergétique.

IV.2.6. Conductivité électrique

La conductivité électrique des échantillons a été déterminée à partir des données obtenues par spectroscopie d'impédance, en utilisant la relation suivante [22] :

$$\sigma = \frac{t}{A} \frac{(Z')}{(Z''^2 + Z'^2)}$$

- σ : conductivité électrique (S/cm),
- t : épaisseur de la pastille (cm),
- A : aire de la pastille (cm²),
- Z' : partie réelle de l'impédance,
- Z'' : partie imaginaire de l'impédance.

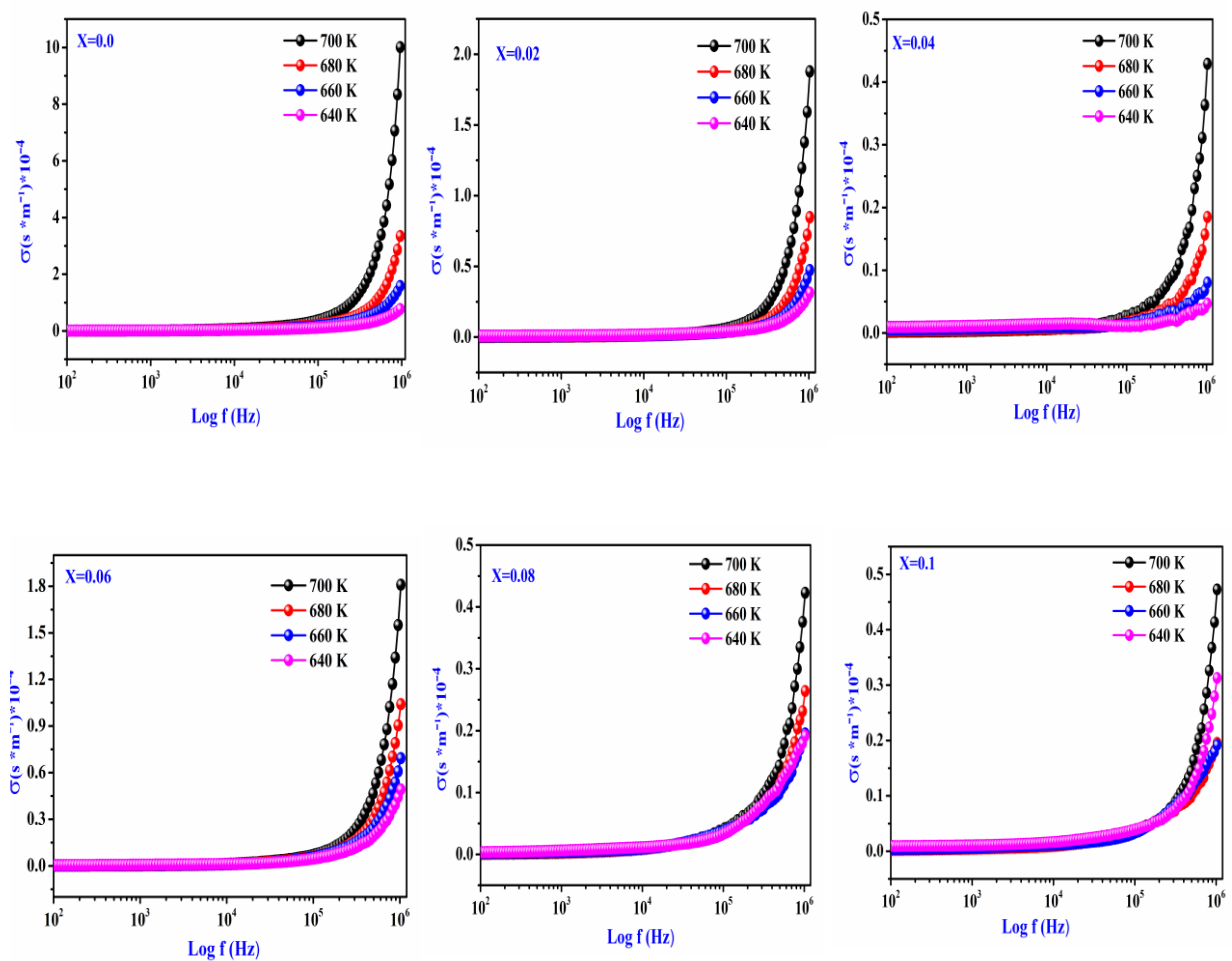


Figure IV.8 : Variation de la conductivité en fonction de la fréquence à différentes températures pour les céramiques PZT-SASF.

Figure IV.8 Variation de la conductivité électrique en fonction de la fréquence pour les échantillons de composition $Pb_{1-x}Sr_x[(Zr_{0.52}Ti_{0.43})(Al_{0.5}Sb_{0.5})_{0.05}]O_{3-x}F_{2x}$, frittés à 1250 °C, mesurés à différentes températures. La conductivité électrique des céramiques PZT-SASF présente deux comportements distincts en fonction de la fréquence :

Le premier comportement se manifeste par un palier à basse fréquence, correspondant à la conductivité continue ($\sigma = \sigma_{dc}$). Dans cette région, la conductivité reste relativement stable, indiquant une réponse dominée par le transport de charges à longue portée dans le matériau.

Le deuxième comportement, observable à haute fréquence, montre une augmentation progressive de la conductivité électrique ($\sigma = \sigma_{ac}$). Ce changement traduit une modification du mécanisme de conduction par rapport à celui observé dans la région du palier. Ce phénomène de dispersion de la conductivité est bien décrit par la loi de puissance, également connue sous le nom de loi de Jonscher [19–23].

Conformément à la loi de Jonscher, la conductivité électrique $\sigma(\omega)$ d'un matériau en fonction de la fréquence angulaire ω s'exprime selon l'équation suivante [24] :

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s$$

- ω : la fréquence angulaire,
- σ_{dc} à conductivité continue dépendante de la température (à basse fréquence),
- A : un coefficient dépendant de la température,
- s : un exposant caractérisant le degré d'interaction entre les porteurs de charge mobiles et leur environnement.

La valeur de l'énergie d'activation E_a peut être déterminée à partir de la conductivité continue σ_{dc} , qui présente un comportement thermiquement activé, similaire à celui décrit par la relation d'Arrhenius [25] :

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

σ_0 : Facteur pré-exponentiel.

k_B : Constante de Boltzmann.

T : température absolue (en Kelvin).

E_a : Énergie d'activation.

Ce modèle permet de mieux comprendre les mécanismes de conduction présents dans ces matériaux selon les différentes gammes de fréquence et de température. Une analyse plus poussée, notamment par linéarisation de la relation d'Arrhenius, permettrait d'extraire avec précision les valeurs de E_a pour les différentes compositions.

La variation de $\ln(\sigma_{dc})$ en fonction de $10^4/T$ a été tracée sur la **Figure IV.9**. Comme le montre clairement le graphique, les valeurs de l'énergie d'activation (E_a) ont été déterminées à partir de la pente des ajustements linéaires correspondant aux différentes températures.

Les valeurs calculées de l'énergie d'activation pour l'ensemble des composés PZT-SASF sont présentées dans le **Tableau IV. 1**.

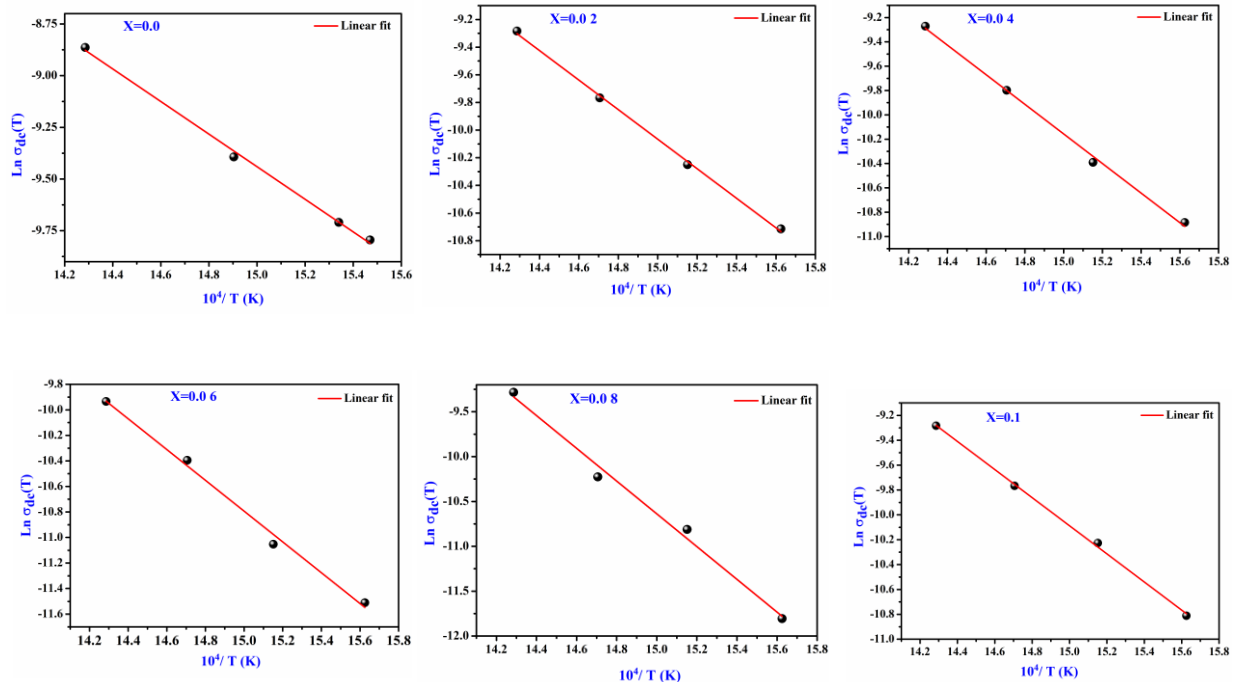


Figure IV.9 : Variation de $\ln(\sigma_{dc}/T)$ en fonction de $10^4/T$ pour les céramiques PZT-SASF.

Cette représentation permet d'extraire l'énergie d'activation à partir de la pente des droites obtenues à différentes températures, conformément à la relation d'Arrhenius.

Tableau IV.1 : Valeurs de l'énergie d'activation E_a pour les céramiques PZT-SASF.

Composition PZT-SASF	Énergie d'activation) E_a(eV)
X=0.00	0.70
X=0.02	0.91
X=0.04	1.04
X=0.06	1.03
X=0.08	1.12
X=0.10	0.97

IV.3. Conclusion

Ce chapitre a permis d'analyser en détail les propriétés diélectriques et la conductivité AC des céramiques $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}(\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{0.05})\text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$ par spectroscopie d'impédance. Les résultats ont montré un comportement NTCR à basses fréquences et une fusion des valeurs de Z' à hautes fréquences, indiquant la libération des charges d'espace. La substitution au SrF_2 a également influencé la permittivité et les pertes diélectriques. Ces observations apportent une meilleure compréhension des mécanismes électriques et confirment l'importance de la spectroscopie d'impédance dans la caractérisation des matériaux diélectriques.

Références bibliographiques

- [1] Abba, M. (2001). Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT (Doctoral dissertation).
- [2] Xu, Y. (2013). Ferroelectric materials and their applications. Elsevier.
- [3] Cava, R. J. (2001). Dielectric materials for applications in microwave communications Basis of a presentation given at Materials Discussion No. 3, 26–29 September, 2000, University of Cambridge, UK. Journal of Materials Chemistry, 11(1), 54-62.
- [4] Peng, Z. H., Zheng, D. Y., Zhou, T., Yang, L., Zhang, N., & Fang, C. (2018). Effects of Co₂O₃ doping on electrical properties and dielectric relaxation of PMS–PNN–PZT ceramics. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29(7), 5961-5968.
- [5] Luo, Y., Pu, T., Fan, S., Liu, H., & Zhu, J. (2022). Enhanced piezoelectric properties in low-temperature sintering PZN-PZT ceramics by adjusting Zr/Ti ratio. Journal of Advanced Dielectrics, 12(02), 2250001.
- [6] Siddiqui, M., Mohamed, J. J., & Ahmad, Z. A. (2020). Structural, piezoelectric, and dielectric properties of PZT-based ceramics without excess lead oxide. Journal of the Australian Ceramic Society, 56, 371-377.
- [7] Muhsen, K. N. D. K., Osman, R. A. M., & Idris, M. S. (2021). The effects of Ca, Zr and Sn substitutions into a ternary system of BaTiO₃–BaSnO₃–BaZrO₃ towards its dielectric and piezoelectric properties: a review. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 32, 12771-12783.
- [8] Liu, W., Lv, L., Wang, Y., Xue, C., Dong, Y., Wang, J., & Yang, J. (2018). Structural phase transition and electrical properties of Sr²⁺ substituted porous PMN-PZT ceramics. Journal of the American Ceramic Society, 101(6), 2197-2201.
- [9] Machado, R., dos Santos, V. B., Ochoa, D. A., Cerdeiras, E., Mestres, L., & García, J. E. (2017). Elastic, dielectric and electromechanical properties of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃–BaTiO₃ piezoceramics at the morphotropic phase boundary region. Journal of alloys and compounds, 690, 568-5.
- [10] Wang, T., Yang, L., Song, K., Li, Z., & Xu, Z. (2019) Structure, electrical properties and temperature stability of PIN–PZN–PT piezoelectric ceramics with morphotropic phase boundary compositions. Journal of Advanced Dielectrics, 9(01), 1950009.

- [11] Jaita, P., Kruea-In, C., &Rujijanagul, G. (2016). Influence of Al₂O₃ Nanoparticles' Incorporation on the Structure and Electrical Properties of Pb_{0.88}Sr_{0.12}Zr_{0.54}Ti_{0.44}Sb_{0.02}O₃ Ceramics. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 6, 27.
- [12] Jung, M., Gaddam, V., &Jeon, S. (2022). A review on morphotropic phase boundary in fluorite-structure hafnia towards DRAM technology. *Nano Convergence*, 9(1), 44.
- [13] Benmakhlouf, A., Makhloufi, R., Boutarfaia, A., Messai, B., Hadji, F., & Nouiri, M. (2023). The effect of Barium substitution on the structural and dielectric properties of Pb 1-X Ba X (Zr 0.52 Ti 0.43 (Al 0.5 Sb 0.5) 0.05) O 3 ceramics at the morphotropic phase boundary. *Journal of Ovonic Research*, 19(3).
- [14] Shao, Q.-Y., Li, A.-D., Xia, Y.-D., Wu, D., Liu, Z.-G., & Ming, N.-B. (2006). Strontium modified lead zirconate titanate thin films for electrically tunable device applications. *Journal of Applied Physics*, 100(3), 036102.
- [15] Chen, H., Pu, T., Luo, Y., Fan, S., Chen, Q., Liu, H., & Zhu, J. (2022). Enhancement of piezoelectric properties in low-temperature sintering PZN–PZT ceramics by Sr²⁺ substitution. *Journal of Electronic Materials*, 51(3), 1261-1271.
- [16] Zeng, J., Wang, S., Zhang, Y., Wang, L., & Zeng, T. (2024). Phase transition and domain pinning effect of Sr²⁺-doped hard PZT ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 35(23), 1559.
- [17] Kherifi, D., Keziz, A., Rasheed, M., & Oueslati, A. (2024). Thermal treatment effects on Algerian natural phosphate bioceramics: A comprehensive analysis. *Ceramics International*.
- [18] Keziz, A., Rasheed, M., Heraiz, M., Sahnoune, F., & Latif, A. (2023). Structural, morphological, dielectric properties, impedance spectroscopy and electrical modulus of sintered Al₆Si₂O₁₃–Mg₂Al₄Si₅O₁₈ composite for electronic applications. *Ceramics International*, 49(23), 37423-37434.
- [19] Myshlyaev, M., Mironov, S., Korznikova, G., Konkova, T., Korznikova, E., Aletdinov, A. & Semiatin, S. L. (2022). EBSD study of superplasticity: New insight into a well-known phenomenon. *Journal of Alloys and Compounds*, 898, 1629.
- [20] Jaita, P., Kruea-In, C., &Rujijanagul, G. (2016). Influence of Al₂O₃ Nanoparticles' Incorporation on the Structure and Electrical Properties of Pb_{0.88}Sr_{0.12}Zr_{0.54}Ti_{0.44}Sb_{0.02}O₃ Ceramics. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 6, 27.
- [21] Jung, M., Gaddam, V., &Jeon, S. (2022). A review on morphotropic phase boundary in fluorite-structure hafnia towards DRAM technology. *Nano Convergence*, 9(1), 44.

- [22] Saidi, A., Mabrouki, A., Dhahri, R., Dhahri, E., Khirouni, K., & Costa, B. F. O. (2023). Electronic, electrical and thermoelectric properties of $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2.975}$ compound: Experimental study and DFT-mBJ calculation. *Heliyon*, 9. .(8)
- [23] Mishra, S. and Parida, S.K. (2023), Lead-free complex double perovskite SrLiFeWO_6 : Structural, microstructure, electrical and optical study. *Physica B: Condensed Matter*, 668: p. 415246.
- [24] Mishra, S. and Parida, S.K. (2023), Electrical and optical properties of a lead-free complex double perovskite BaNaFeMoO_6 : Photovoltaic and thermistor applications. *Materials Science and Engineering: B*, 296: p. 116629.
- [25] Djelal, K., Keziz, A., Rasheed, M., & Oueslati, A. (2024). SiO_2 's influence on the dielectric properties of natural fluorapatite-derived bio-compounds. *Ceramics International*.

CONCLUSION GENERALE



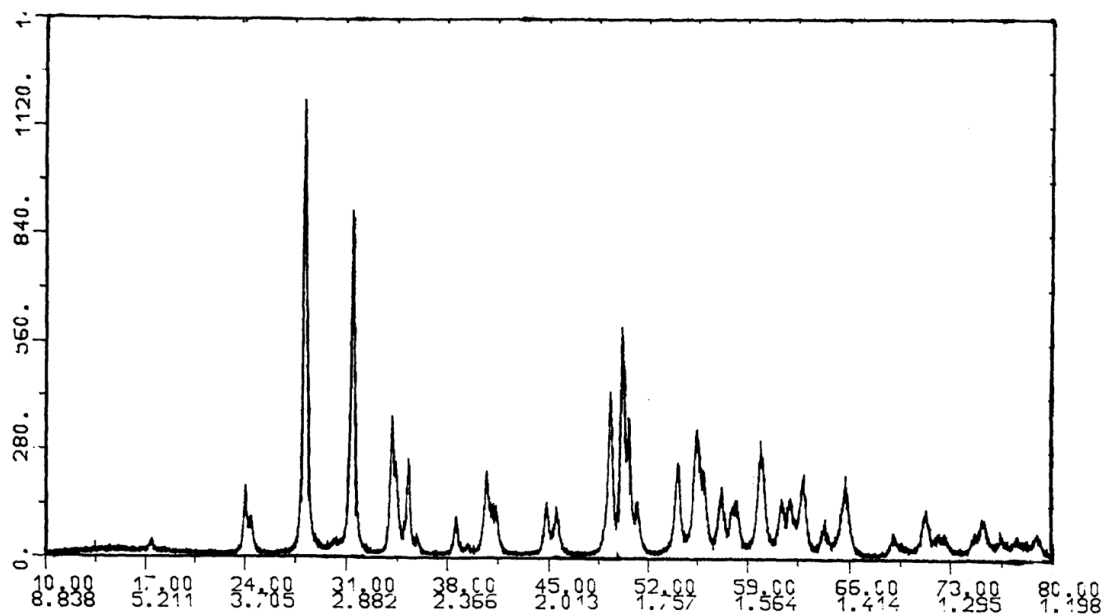
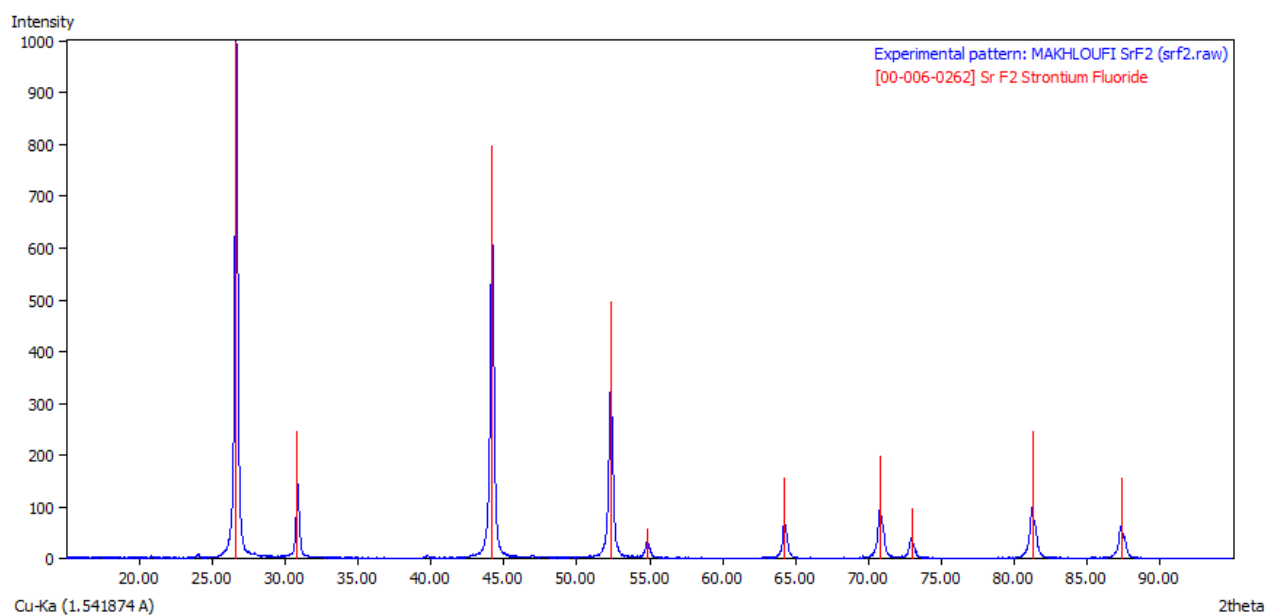
Conclusion

Cette étude a permis de synthétiser avec succès, par la méthode de réaction à l'état solide, une série de compositions $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Zr}_{0.43}\text{Ti}_{0.52})(\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{0.05}\text{O}_{3-x}\text{F}_{2x}$ de la famille PZT modifiée avec SrF_2 , identifié comme céramique PZT-SASF. L'analyse par diffraction des DRX des matériaux élaborés a révélé la coexistence de phases de symétrie tétragonale (T) et rhomboédrique (R) au sein du système bien connu comme la frontière morphotropique de phase (FMP). L'examen microstructural, réalisé par microscopie électronique à balayage (MEB), a révélé une distribution non uniforme de gros grains à la surface de l'échantillon, accompagnée d'une présence limitée de pores de taille microscopique. Les propriétés électriques ont été effectuées par des mesures d'impédance sur une large gamme de fréquences (0,1 kHz - 1 MHz) et à différentes températures (300-700 K). L'étude a examiné les dépendances de ces propriétés. Les résultats ont mis en évidence l'influence significative des grains sur les caractéristiques capacitatives et résistives du matériau.

L'analyse du graphe de Nyquist a permis de mieux comprendre la contribution des grains à la résistance et à la capacité observée dans les tracés d'impédance complexes. Pour permettre l'analyse du circuit équivalent, un circuit électrique approprié basé sur le graphe de Nyquist a été utilisé. Grâce à des procédures d'ajustement précises à toutes les températures, les valeurs de résistance et de capacité des grains ont été déterminées avec précision. La substitution des ions au site O^{2-} a entraîné une augmentation de la constante diélectrique à des températures plus élevées. L'énergie d'activation des céramiques préparées est passée de 0,7 eV pour $x = 0,0$ à 1,12 eV pour $x = 0,08$, puis a diminué à 0,97 eV pour $x = 0,1$. De plus, il a été découvert que l'incorporation d'ions Sr^{2+} au site Pb^{2+} et d'ions F^- au site O^{2-} entraînait une augmentation de la constante diélectrique à des températures plus élevées. Ces résultats permettent une compréhension plus approfondie du comportement du matériau et ouvrent la voie à des applications potentielles dans des domaines pertinents.

ANNEXE



Annexe 1: Les diffractogramme X des poudres des phases**Figure 1:** Diagramme de diffraction X de ZrO₂.**Figure 2:** Identification de diffractogramme X de la poudre SrF₂.

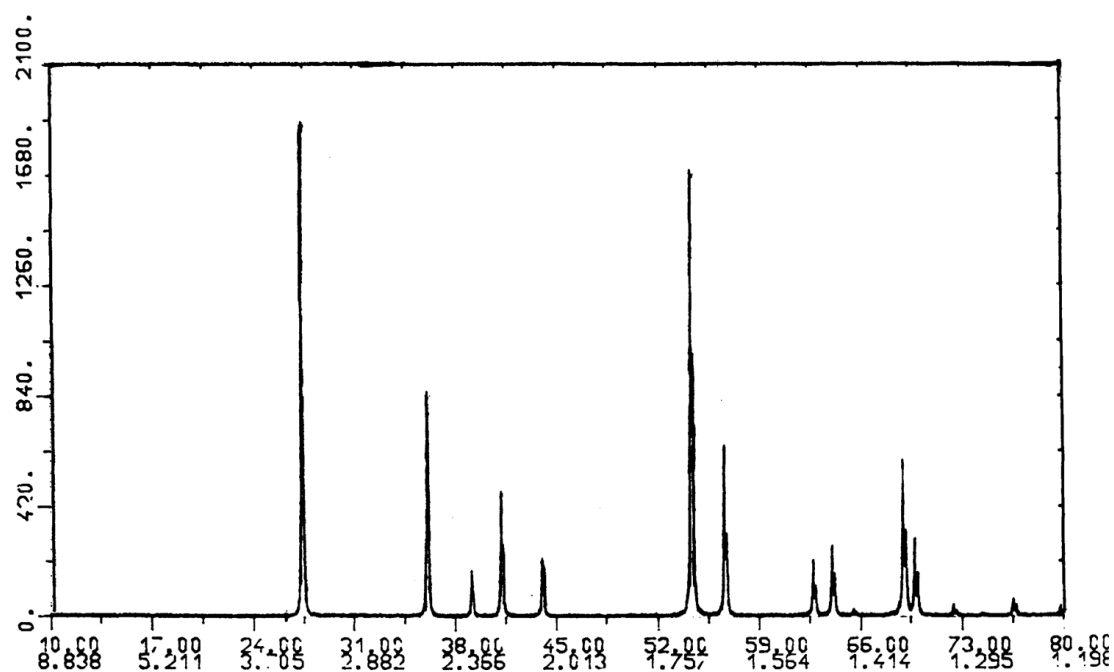


Figure 3 : Diagramme de diffraction X de TiO_2 .

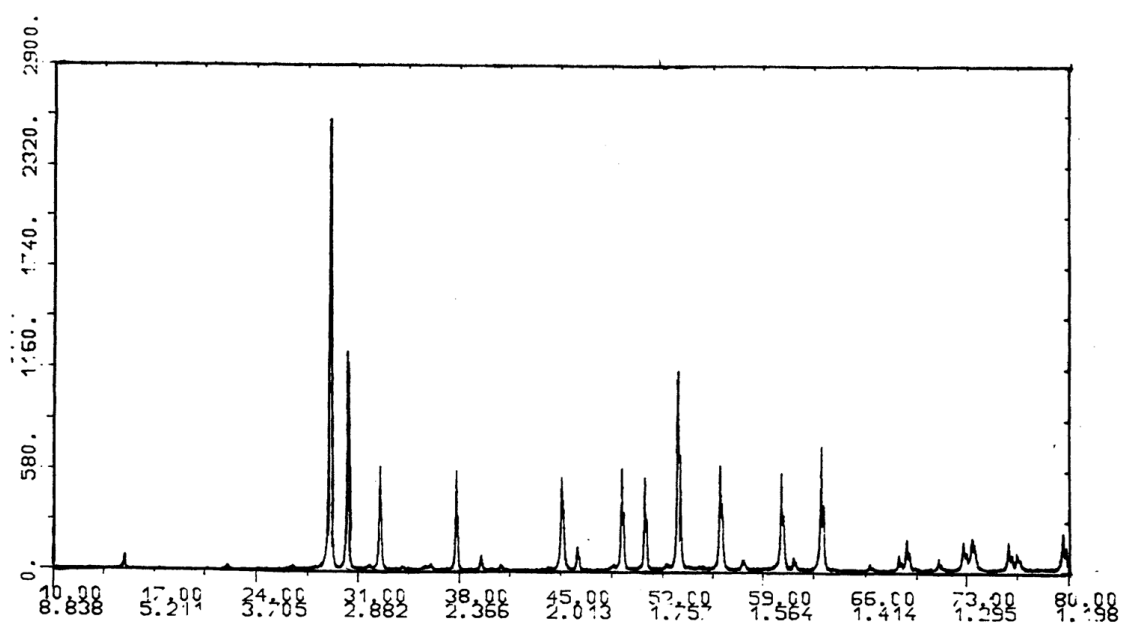


Figure 4 : Diagramme de diffraction X de PbO (massicot).

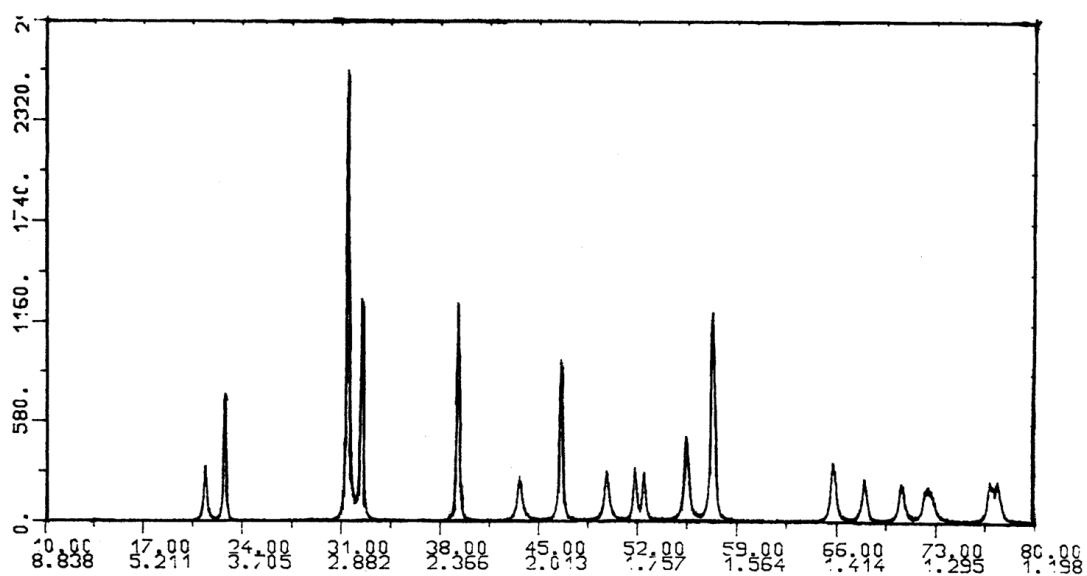


Figure 5 : Diagramme de diffraction X de PbTiO₃.

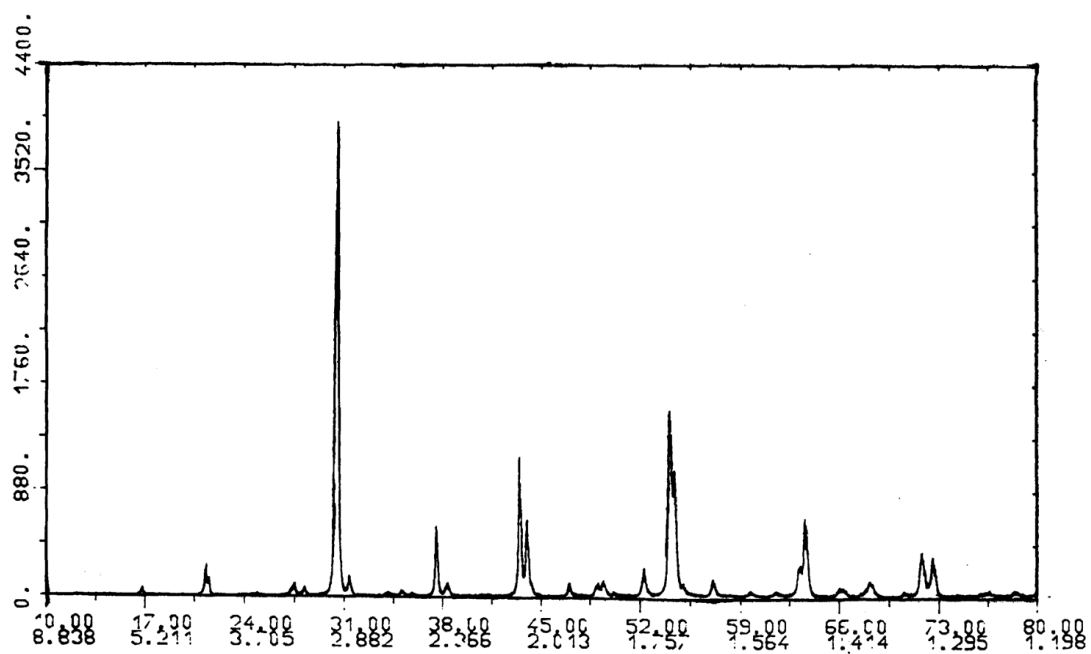


Figure 6: Diagramme de diffraction X de PbZrO₃.

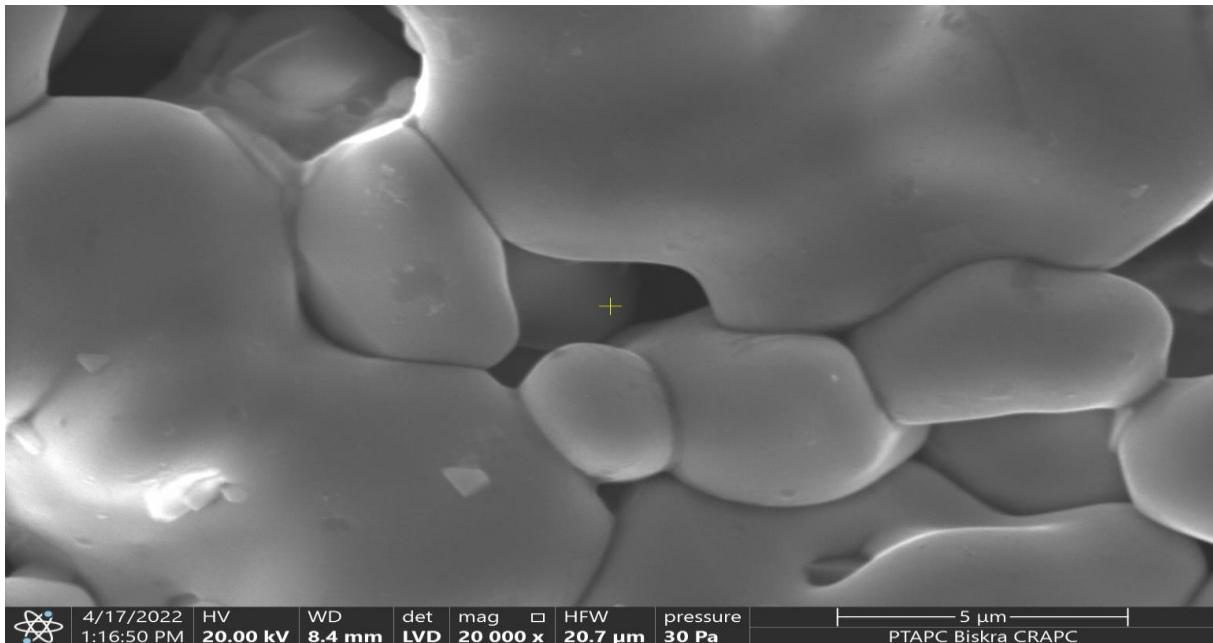
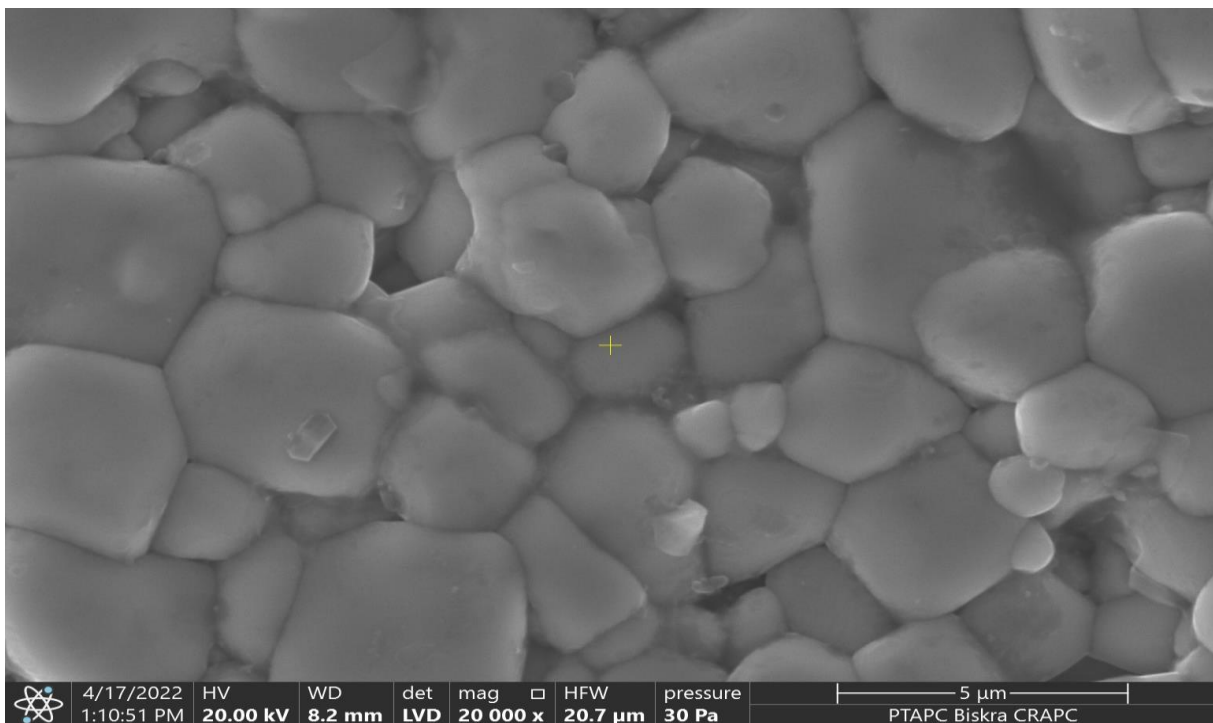
Annexe 2 :

Tableau 01 : Les huit raies les plus intenses, pour chaque phase, utilisées pour l'identification des phases initiales et apparaissant lors de la calcination du mélange initial¹.

Composé	d_{hkl} (Å)	2θ (°)	(hkl)	N° de la fiche A.S.T.M
Pb₃O₄ (Minium)	3.38 2.9 2.79 2.63 1.76 3.11 1.91 1.83	26.35 30.81 32.05 34.06 51.90 28.70 47.57 49.80	(211) (112) (310) (202) (332) (220) (213) (402)	8-19
ZrO₂ (Baddeleyite)	3.16 2.84 2.62 3.69 1.82 1.85 2.54 3.64	28.22 31.48 34.20 24.10 50.08 49.20 35.31 24.44	(-111) (111) (002) (011) (-220) (022) (200) (-110)	36-420
TiO₂ (Rutile)	3.25 1.69 2.49 2.19 1.62	27.42 54.30 36.00 41.20 56.80	(110) (211) (101) (111) (220)	21-1276
PbO (Massicot)	3.07 2.95 2.74 2.38 1.72 1.85 1.80 1.64	29.07 30.28 32.66 37.77 53.20 49.21 50.68 56.03	(111) (002) (200) (210) (113) (022) (220) (311)	5-570
PbO (Litharge)	3.12 2.81 1.87 1.68 2.51 1.54 1.99 1.56	28.60 31.82 48.65 54.60 35.75 60.00 45.55 59.18	(101) (110) (112) (211) (002) (103) (200) (202)	5-561

PbTiO₃	2.84	31.50	(101)	6-452
	2.76	32.40	(110)	
	3.90	22.80	(100)	
	2.30	39.14	(111)	
	1.61	57.20	(211)	
	1.95	46.54	(200)	
	4.15	21.40	(001)	
	1.66	55.30	(112)	
PbZrO₃	2.92	30.60	(122)	20-608
	2.94	30.40	(200)	
	1.69	54.16	(162)	
	2.08	43.50	(240)	
	2.39	37.60	(202)	
	1.68	54.55	(044)	
	2.05	44.15	(004)	
	4.15	21.40	(120)	
Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃	2.85	31.36	(110)	33-784
	2.89	30.91	(100)	
	1.66	55.30	(211)	
	2.02	44.84	(200)	
	2.35	38.27	(111)	
	4.04	21.99	(100)	
	1.68	54.60	(112)	
	4.15	21.40	(001)	
Pyrochlore	3.01	29.65	(222)	17-746
	1.84	49.50	(440)	
	2.61	34.40	(400)	
	1.56	59.18	(622)	
	6.03	14.70	(111)	

R. Mekhloufi, Etude de séquence réactionnelle de formation de la solution solide Pb_{0,95}Ba_{0,05} ((Zr_{0,53}Ti_{0,47}) (Al_{0,5} Sb_{0,5}))_{0,05} O₃, Thèse de magistère, Univ. Biskra (Algérie), 2000

Annexe 3 : Les micrographes de PZT SASF**Figure 1:** Le micrographe de PZT SASF $x=0.02$.**Figure 2:** Le micrographe de PZT SASF $x=0.08$.

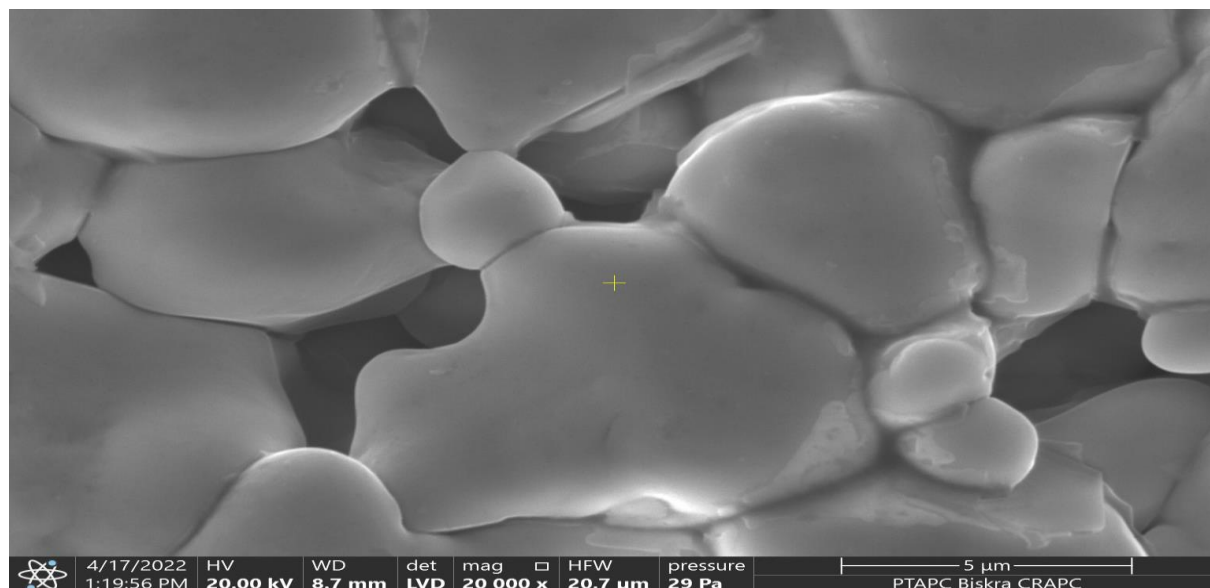


Figure 3: Le micrographe de PZT SASF $x=0.1$.