

## O9: Effet d'addition de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur l'agglomération et les propriétés diélectriques de la solution céramique : Pb<sub>0.98</sub>Ca<sub>0.02</sub>[(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)<sub>0.98</sub>(Cr<sup>3+</sup><sub>0.5</sub>, Ta<sup>5+</sup><sub>0.5</sub>)<sub>0.02</sub>]O<sub>3</sub>

LOUANES HAMZIOUI<sup>1</sup>, FARES KAHOUL<sup>2</sup>, AHMED BOUTARFAIA<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Département de chimie, laboratoire de chimie appliquée, Université de Biskra B. P. 145, RP-Biskra 07000, Algérie.

<sup>2</sup> Département de chimie, laboratoire de chimie appliquée, Université de Biskra B. P. 145, RP-Biskra 07000, Algérie. E-mail: [Fares\\_260@yahoo.fr](mailto:Fares_260@yahoo.fr)

<sup>3</sup> Département de chimie, laboratoire de chimie appliquée, Université de Biskra B. P. 145, RP-Biskra 07000, Algérie. E-mail: [aboutarfaia@yahoo.fr](mailto:aboutarfaia@yahoo.fr)  
[Hamzioui\\_louanes@yahoo.fr](mailto:Hamzioui_louanes@yahoo.fr)

**Mots clés :** PZT, Propriétés Diélectriques, Piézoélectricité, Matériaux électroniques, ceramique.

### Résumé:

C'est pourquoi il est nécessaire d'améliorer les propriétés des matériaux piézoélectriques et d'accroître la stabilité de certains coefficients piézoélectriques sous haut niveau de sollicitation (champ électrique et contrainte mécanique). Les propriétés des solutions solides PZT peuvent être modulées par adjonction d'un ou plusieurs cations qui vont substituer au Pb<sup>2+</sup> ou au couple (Zr<sup>4+</sup>/Ti<sup>4+</sup>). Ce travail a pour objectif, d'étudier l'influence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur les propriétés diélectriques et structurales d'un matériau en céramique de formule générale: Pb<sub>0.98</sub>Ca<sub>0.02</sub>[(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)<sub>0.98</sub>(Cr<sup>3+</sup><sub>0.5</sub>, Ta<sup>5+</sup><sub>0.5</sub>)<sub>0.02</sub>]O<sub>3</sub> et de structure pérovskite. Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par la méthode de synthèse à voie solide, un traitement thermique a été appliqué sur ces échantillons à différentes températures (1000, 1050, 1100, 1150 et 1180 °C). Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour cette étude telles que, DRX, la microscopie électronique à balayage et les mesures électriques. On peut constater que la température d'agglomération du ceamique Pb<sub>0.98</sub>Ca<sub>0.02</sub>[(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)<sub>0.98</sub>(Cr<sup>3+</sup><sub>0.5</sub>, Ta<sup>5+</sup><sub>0.5</sub>)<sub>0.02</sub>]O<sub>3</sub> peut être réduite après l'addition du phosphore sans compromettre les propriétés diélectriques. La densité agglomérée de 96% de la densité théorique a été obtenue pour l'addition de 4 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> après l'agglomération à 1050 °c pendant 2h. Au-dessus ou au dessous de 4 %, montres une densification inférieure.

### Introduction:

A partir de 1943 les progrès technologiques permettent l'élaboration des premiers matériaux piézoélectriques sous forme de céramique de titanate de baryum (BaTiO<sub>3</sub>). Dans les années 1950-1960 on a découvert de nouvelles céramiques qui donna un deuxième souffle à la piézoélectricité, c'est la solution solide de zirconate-titanate de plomb (PZT) de formule générale Pb (Zr Ti O). Ce matériau permet de réaliser un saut important dans le monde de la technologie puisque ils ont

d'excellentes propriétés piézoélectriques et ferroélectriques, en particulier dans la phase morphotropique (FPM) pour (0.45 < x < 0.55) entre les régions quadratique et rhomboédrique. Aujourd'hui les céramiques de types PZT sont utilisées dans de nombreuses applications telles que les générateurs d'impulsion, les capteurs et les actionneurs [1,9].

## 2. Méthodes expérimentales :

Les compositions étudiées sont données dans le tableau I. Ces compositions ont été synthétisées par réaction chimique à l'état solide. Des matières premières ont été mélangées et broyées pendant six heures. Après le broyage la poudre obtenue est compactée sous forme de pastilles à une pression de 750 kg/cm<sup>2</sup>. Puis une calcination préliminaire à 800°C est effectuée pendant 2h avec une vitesse de chauffage de 2°C/mn. Le mélange calciné et rebroyé pendant 4 heures puis pastillés sous 3000 kg/cm<sup>2</sup> est frittés à différentes températures (1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C et 1180°C) pendant 2 h. Les composés frittés sont soigneusement broyés, puis analysés par diffraction des rayons X (diffractomètre SIEMENS D500,  $\lambda_{Cu\ K\alpha 1}$  : 1.54056 Å) pour établir les phases cristallographiques: tétragonale, rhomboédrique et tétragonale-rhomboédrique (morphotrope).

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'estimer la distribution granulométrique, la taille moyenne des grains après le frittage et d'évaluer qualitativement la présence de porosité. Les micrographies sont réalisées à l'aide d'un microscope JMS 6400.

Les pastilles sont métallisées à l'aide d'une couche mince de la pâte d'argent sur les deux surfaces de la pastille. Après séchage, les pastilles métallisées ont subi une calcination à 750°C pendant trente minutes. Les variations de la constante diélectrique  $\epsilon_r$  ainsi que celle de l'angle des pertes ont été examinées en utilisant un pont de mesure de type RLC (pont de Schering) en fonction de la température et le taux de P<sup>+5</sup>.

Tableau 1 : Compositions choisies pour notre étude

N° d'échantillon	Matrice
1	$Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$
2	$Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3 + 2\% P_2O_5$
3	$Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3 + 4\% P_2O_5$
4	$Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3 + 6\% P_2O_5$
5	$Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3 + 8\% P_2O_5$
6	$Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3 + 10\% P_2O_5$

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Analyses par diffraction des rayons X

Les résultats des rayons X concernant les échantillons frittés à 1050°C sont illustrés sur la figure 1. D'après cette figure, les échantillons dopés avec P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et non dopés présentent une coexistence des deux phases tétragonale et rhomboédrique.

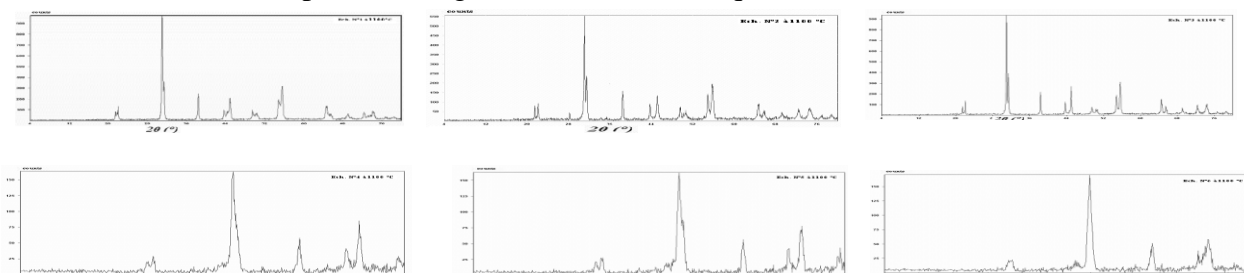


Figure 1: Les Diagrammes de DRX pour les échantillons frittés à 1050°C

#### 3.1.1. Evolution des paramètres de maille en fonction du pourcentage de dopants

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

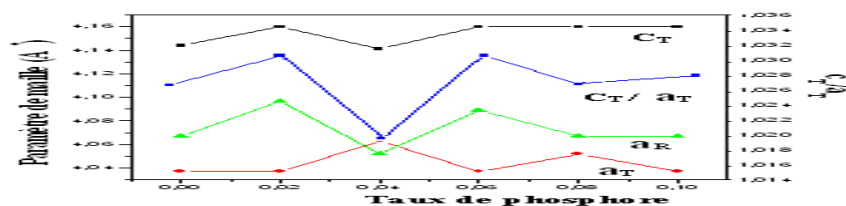


Figure 2 : Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction du taux de phosphore

### 3. 2. Etude morphologique: Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la forme et la taille des grains. Cette technique permet d'estimer la distribution granulométrique, la taille moyenne des grains après frittage et d'évaluer qualitativement la présence ou l'absence de porosité. La figure 3, présente les photographies prises par le microscope électronique à balayage (MEB) pour la composition -  $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$  dopé par 4% de  $P_2O_5$  à différentes températures de frittage (1000°C, 1050 °C, 1100 °C).

La taille moyenne des grains augmente avec l'augmentation de la température de frittage de 2  $\mu m$  à 1000 °C jusqu'à 2.671 2  $\mu m$  à 1050 °C pour former une solution plus dense et donc non poreuse. Puis cette taille diminue légèrement à 1100 °C pour atteindre la valeur de 2.51  $\mu m$ . Dans les PZT dopés en site A et en site B la compensation de charge peut se produire par diminution du nombre de lacunes d'oxygène. L'addition de  $P_2O_5$  mène donc aux diminutions des lacunes d'oxygènes qui entraînent le grossissement des grains pendant le frittage [10].

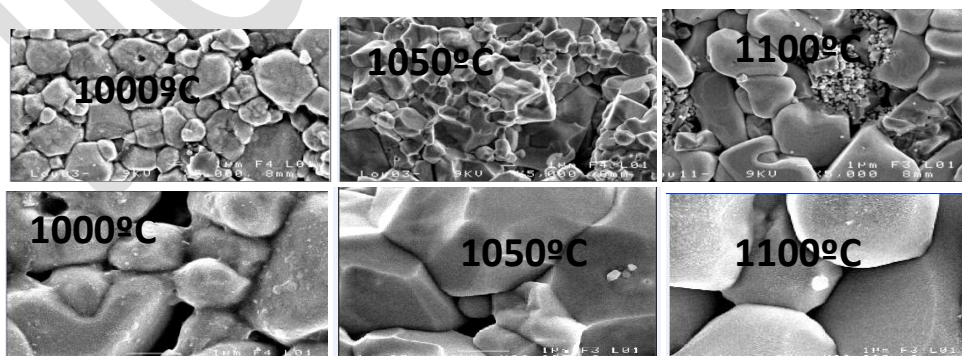


Figure 3: Les photographies prises par le microscope électronique à balayage pour la composition -  $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$  dopé par 4% de  $P_2O_5$  à différentes température (par différents agrandissements)

### 3. 3. La densité

L'étude de la densité est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage optimale. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [11].

La densité du système  $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]O_3$  est étudiée en fonction du taux de  $P_2O_5$  et en fonction de la température de frittage (figures 4). Cette étude est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage, trouver la composition la plus dense à température de frittage 1050 °C et voir l'effet du taux de dopage sur la densité.

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

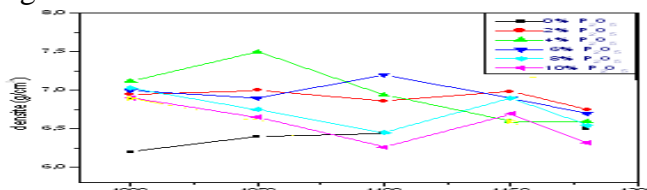


Figure 4 : Évolution de la densité en fonction de la température de frittage

### 3. 4. Etude des propriétés diélectriques

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

#### 3. 4.1. Variation de $\epsilon_r$ en fonction du pourcentage de dopants à différentes températures de frittage

Les courbes de la figure 5, montrent la variation de la constante diélectrique en fonction du pourcentage de dopants. D'après les allures de cette figure, on remarque que la constante diélectrique augmente avec l'augmentation du pourcentage de  $P_2O_5$ , elle atteint un maximum pour un échantillon dopé avec 4% de  $P_2O_5$ , c'est à dire au point où la densité est maximale, et ensuite elle diminue.

D'après la figure 5.b, il est clair que les courbes des différents échantillons ont pratiquement la même forme, elles diffèrent les unes des autres seulement par la position de leur sommet. L'introduction de 4% de  $P_2O_5$ , augmente fortement la valeur de la constante diélectrique jusqu'à 18808.190 à la température de transition 390°C et à la fréquence de mesure 1kHz. En revanche, l'introduction de (2%, 6%, 8% et 10%) de  $P_2O_5$  fait abaisser la valeur de la constante diélectrique pour la même fréquence de mesure.

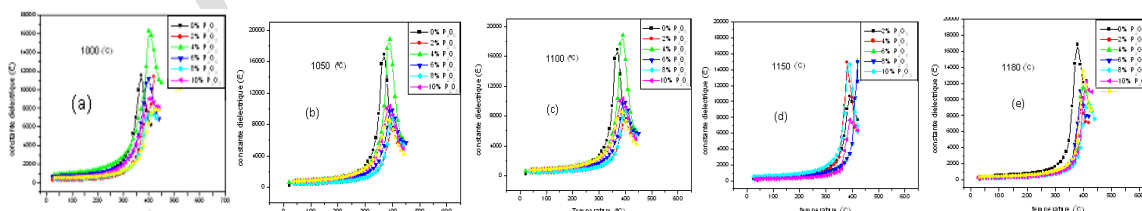


Figure 5: La variation de la constante diélectrique en fonction de la température et du pourcentage de dopants pour l'ensemble d'échantillons frittés à : a- 1000°C  
b- 1050°C c - 1100°C d- 1150°C e- 1180°C.

#### 3. 4.2. Evolution de $\tan \delta$ en fonction du pourcentage de dopants à différentes températures de frittage

Ce facteur qui varie selon la température et la fréquence, joue un rôle important particulièrement dans les circuits à hautes fréquences. La figure 6, montre la variation de l'angle des pertes en fonction de la température. L'angle des pertes croît avec l'augmentation de la température jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur maximale qui traduit un maximum de pertes diélectriques du mélange, qui sont dues au mouvement des moments dipolaires, puis diminue. Cette diminution causée par l'augmentation de la température entraîne une détérioration des propriétés du matériau.

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

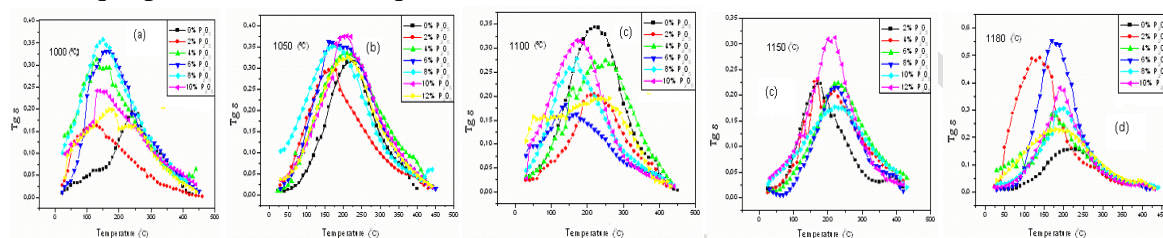


Figure 6 : La variation de l'angle des pertes en fonction de la température et du pourcentage de dopants pour l'ensemble d'échantillons frittés à : a- 1000°C  
b- 1050°C c - 1100°C d- 1150°C e- 1180°C.

#### 4. Conclusion

Les composés de la solution solide de Zirconate- titanate de plomb, notée PZT, de formule générale  $Pb_{0.98}Ca_{0.02}[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.98}(Cr^{3+}_{0.5}, Ta^{5+}_{0.5})_{0.02}]_{1-z}P_zO_3$  tel que Z varie de 0.00 jusqu'à 0.10 par une pas de 0.02, ont été préparés à partir d'un mélange d'oxydes selon la méthode céramique.

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

L'étude des propriétés diélectriques de notre composé à l'état solide en fonction de la température nous permet d'avoir des valeurs élevées de la constante diélectrique et une faible perte diélectrique à  $z = 0.04$ , tel que :  $\epsilon_r = 762$ ,  $\tan \delta = 0.0094$  et  $T_c = 390^\circ C$ .

#### Références:

- [1]- Shiwei Zhou, Improving ultrasound transducer performance using FEA-assisted design and digitized waveform compensation techniques. Thèse doct, January 2006.
- [2]- P.Welter. Matériaux Diélectriques, Master Matériaux.
- [3]- Okaile . Introduction de physique de l'états solids.
- [4]- Les céramiques industrielles applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes. Rapport. Octobre 1999.
- [5]- Les céramiques techniques. Rapport .Avril 2002
- [6]- Jian Li .Design and development of a piezoelectric linear actuator for smart structures. Thesis master. May 2004.
- [7]-Benoit Guifard .Elaboration et caractérisation de céramique ferroélectrique de type PZT

Flouré. Thèse doct .01October 1999.

[8]- Sheril Satija .B.Tech. Hydrogène Barrier for ferroelectric memories .Thesis master. May 2006.

[9]- Eric Boucher. Elaboration et caractérisation de céramique PZT BI-Substituée et Modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique.

Thèse doct.13 Décembre 2002

[10]- O. OHTAKA, R. VON DER MUHL, J. RAVEZ, Journal of the American Ceramic Society, vol 78, N°3,p 805-808, (1995).

[11]- K. ELLY, M. LEONARD, C. TANTIGATE AND A. SAFARI, J. Am. Ceram, Soc, Vol 80, N°4, P 957, (1997).

JICOC 2012