

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**



UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

**FACULTE DES SCIENCES APPLIQUES
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES**



Mémoire de fin d'étude

**En vue de l'obtention du diplôme de
Master en génie des procédés
Option : Génie de l'environnement**

THEME :

**Synthèse, étude structurale et morphologique
des nouveaux matériaux en
céramique**

Présenté par :

LEBSSISSE Lamia

Devant le Jury composée de :

Président : TABCHOUCHE Ahmed

Examineur : HENNI Abdellah

Rapporteur : KAHOUL Fares

Année Universitaire 2016/2017

Remercîments

Ce travail à été effectué aux laboratoires pédagogiques du département de génie des procédés de l'Université kasdi merbah Ouargla sous la direction de Monsieur le docteur **KAHOUL Fares**

Je tiens tout d'abord à remercier Mon grand respect et ma gratitude vont au premier lieu au **Dr. KAHOU L Fares** pour ses conseils précieux, sa générosité, son suivi et l'aide qu'il m'a apporté tout au long de la réalisation de ce travail.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur chef département ,

DR. TABCHOUCH Ahmed qui m'a donné l'accès à la salle blanche de son laboratoire où une grande partie des travaux de la thèse a été réalisée.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au **Dr. TABCHOUCH Ahmed** qui a aimablement accepté de présider ce jury.

Je tiens également à remercier tous les membres du jury, d'avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse mes plus sincères remerciements à mes collègues, Et pour les encouragements et les conseils efficaces, qu'elle n'a cessé de me prodiguer tout au long de réalisation de ce travail, qu'elle accepte mes sentiments de reconnaissance et dévouement.

Je remercie aussi tous les enseignants qui ont contribué à ma formation

Je remercie chaleureusement ma famille plus particulièrement qui m'ont toujours aidé et encouragé.

Enfin je remercie toutes personnes qui ont de près ou de loin contribué à ce résultat.

Merci.....

Dédicace

Je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers plus

particulièrement à

MA mère et mes frères et sœurs

Mon mari.....

mes collègues

Résumé

Une série de compositions de céramiques piézoélectrique de type PZT de formule générale $Pb_{1-x} Y_{x/2} Bi_{x/2} [(Zr_{0.53} Ti_{0.47})_{0.92} - (Mn_{1/3} Sb_{2/3})_{0.08}] O_3$ où $x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ successivement, ont été élaborées par voie solide et à une température de frittage $1100^{\circ}C$. Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser nos produits : la diffraction de rayon X (DRX) et la spectroscopie Raman. Cette étude nous a permis de dégager un certain nombre de résultats : la densité est maximale pour un taux de dopage qui correspond à une valeur de $x=2\%$, l'ensemble des échantillons sont cristallisés dans une structure tétragonale, cette phase tétragonale de cristallisation est confirmée par la spectroscopie Raman.

Mots clés : Raman, PZT, synthèse, propriétés piézoélectrique, propriétés électromécaniques, propriétés diélectriques, DRX

Abstract:

A series of piezoelectric ceramic compositions $Pb_{1-x} Y_{x/2} Bi_{x/2} [(Zr_{0.53} Ti_{0.47})_{0.92} - (Mn_{1/3} Sb_{2/3})_{0.08}] O_3$ where $x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ successively, were prepared by solid route and at a temperature of sintering $1100^{\circ}C$. Several techniques were used to characterize our samples: The X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. This study with allowed us to release a certain number of results: the density is maximum for a rate of doping which corresponds to a value of $x=2\%$, the whole of the samples are crystallized in a structure tetragonal, this phase tetragonal of crystallization is confirmed by the Raman spectroscopy.

Keywords : Raman, PZT, synthesis, piezoelectric properties, electromechanical properties, dielectric properties, XRD

المخلص:

مشروع هذا العمل الذي قمنا به، يهدف إلى التحضير وتحديد شروط الحصول على مركبات جديدة من نوع PZT ذات الصيغة العامة $Pb_{1-x} Y_{x/2} Bi_{x/2} [(Zr_{0.53} Ti_{0.47})_{0.92} - (Mn_{1/3} Sb_{2/3})_{0.08}] O_3$ أين x تأخذ القيم التالية: 0.00، 0.01، 0.02، 0.03، 0.04، 0.05 على التوالي، انطلاقاً من أوكسيدات صلبة وفق درجة حرارة تلييد 1100 درجة مئوية. عدة تقنيات استعملت لتشخيص العينات كالأشعة السينية و الأشعة الطيفية Raman. سمحت لنا هذه الدراسة باستخلاص عدة نتائج من بينها : الكثافة القصوى تحصلنا عليها بالنسبة للعينة المقدره قيمتها ب: $x = 2\%$ ، أكدت دراسة الأشعة السينية (DRX) أن جميع العينات المحضرة بالسراميك لديها صيغة بيروفسكيتية ذات التناظر الرباعي (tétragonale) ، هذه الصيغة البيروفسكيتية ذات التناظر الرباعي أكدت بعرض هذه العينات على الأشعة الطيفية Raman.

الكلمات المفتاحية : Raman، PZT ، التحضير، الخصائص البيزوكهربائية، الخصائص الالكتروميكانيكية، الخصائص العازلة الكهربائية، XRD .

Sommaire

Liste des figures	i
Liste des tableaux	ii
Introduction générale	1
Références bibliographiques	3
Chapitre I: Généralités sur les céramiques	
1. Introduction	4
2. Les céramiques	5
3. Propriétés des céramiques	5
a. La microstructure	5
b. Liaison chimique.....	5
c. Le Vieillissement.....	6
d. L'élasticité.....	7
4. Les céramiques piézoélectriques de type PZT	7
4.1. Description de la structure pérovskite PZT.....	8
4.2. Critères de stabilité de la structure pérovskite.....	9
a. Condition d'électro neutralité	9
b. Condition Stœchiométrique.....	9
c. Condition Géométrique.....	9
4.3. Diagramme de phase des solutions solides	10
4.4. Dopage de PZT	11
Substitution par un dopant iso valent	11
Substitution par un dopant accepteur.....	11
Substitution par un ion de valence supérieur à l'ion substitué.....	12
4.5. Effet du dopage sur les propriétés physiques des PZT.....	13
4.6. Stabilisation du PZT.....	13
4.7. Caractéristiques physiques d'une céramique PZT.....	14
5. Applications des matériaux piézoélectriques	15
6. Les avantages et les inconvénients des céramiques PZT	15
Références bibliographiques	17

Chapitre II: Techniques expérimentales

1. Introduction	18
2. La méthode céramique	18
3. Procédure expérimentale	19
3.1. Produits de départ.....	19
3.2. Elaboration.....	20
3.2.1. Préparation de la céramique.....	20
3.2.1. 1.Préparation des poudres.....	21
3.2.1. 2. Mise en forme	22
3.2.1. 3. Frittage des échantillons compactés	23
4. Caractérisation morphologique des céramiques	25
4.1. La densité (d)	25
4.2. La porosité (p)	25
4.3. Spectroscopie Raman	26
5. La diffraction des Rayons X	28
6. Conclusion	29
Références bibliographiques	30

Chapitre III Résultats et discussions

1. Introduction	31
2. Synthèse	31
3. Résultats et discussion	32
3.1. Stabilité de la structure pérovskite après le dopage.....	32
3.1.1. Condition d'électro neutralité.....	32
3.1.2. Condition Stoechiométrique.....	33
3.1.3. Condition Géométrique.....	33
3.2. Etude morphologique des céramiques PYB-ZTMS.....	33
3.2.1. La densité.....	34
3.2.2. La porosité	34
3.2.3. Analyses par diffraction des rayons X.....	35
3.2.4. Evolution de paramètres de maille.....	40
3.2.5. Spectroscopie Raman.....	41
Références bibliographiques	46
<u>Conclusion général</u>	48

Liste des figures

Figure		page
Figure I.1:	Microstructure typique	5
Figure I.2:	Illustration des différents types de liaisons, ainsi la zone des liaisons concernant les céramiques et les verres (zone en rouge)	6
Figure I. 3 :	Propriétés des céramiques en fonction de liaison ion-covalente	6
Figure I.4:	Maille pérovskite cubique du PZT.....	8
Figure I.5:	Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres de la structure pérovskite ABO_3	8
Figure I.6:	Diagramme de phase du PZT.....	10
Figure I.7:	Distorsions de la structure pérovskite.....	11
Figure I.8:	Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs	12
Figure II.1:	Schéma de l'élaboration d'une céramique piézoélectrique de type PZT.....	21
Figure II.2 :	Schéma du pressage axial.....	23
Figure II. 3 :	Evolution de l'activité du PbO en fonction de la température pour différents mélanges.....	24
Figure II. 4 :	Dispositif de frittage.....	25
Figure II.5 :	Diagramme de Jablonski : Evolution de l'énergie.....	26
Figure II.6 :	Schéma de principe d'un spectromètre Raman de vibration d'un atome stimulé par un laser	27
Figure II.7 :	Principe du diffractomètre à poudre.....	29
Figure III.1 :	Evolution de la densité en fonction du taux de dopage.....	34
Figure III.2 :	Evolution de la porosité en fonction du taux de dopage.....	35
Figure III.3:	Spectres de diffraction typiques des phases tétragonale (T) et rhomboédrique (R).	35
Figure III.4:	Les différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R).....	36
Figure III.5:	Les diagrammes de rayons X des céramiques PZT-SFN frittés à 1100°C.....	40
Figure III.6 :	Evolution des paramètres de maille des céramiques PYB-ZTMS frittés à 1100°C.....	41
Figure III.7 :	Les spectres Raman obtenus pour les échantillons en céramique de PYB-ZTMS frittés à 1100°C.....	44

Liste des tableaux

Tableau	page
Tableau I.1: Les caractéristiques des PZT comparées à celles d'autres matériaux piézo-électriques	14
Tableau I.2: Application des matériaux piézoélectriques.....	15
Tableau II.1: Nature et pureté des produits utilisés dans..... nos synthèses.	19
Tableau III.1: Différentes compositions préparées pou..... r notre étude.	31
Tableau III.2: Les fractions et les rayons atomiques des..... constituant PYB-ZTMS	32
Tableau III.3: Les conditions d'électro neutralité.....	32
Tableau III.4: Les conditions Stœchiométrique	33
Tableau III.5: Les conditions géométriques	33
Tableau III.6: Région de coexistence des phases Tétragonale-..... Rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant.	36
Tableau III.7: Nature des phases cristallographiques à 1100 °C.....	40
Tableau III.8: Mode de vibration Raman pour les PZT modifiés par..... Y^{3+} , Bi^{3+} , Mn^{3+} et Sb^{5+} dans la gamme de 200-1000 cm^{-1}	45

Introduction générale

Introduction générale

À travers l'histoire de l'humanité, les premières civilisations se sont construites grâce à des matériaux naturels : le bois, la pierre, le cuir, l'os, la corne, le lin ou le chanvre. Mais plus récemment, l'émergence des matières plastiques, puis des composites, dans le bâtiment l'automobile l'aéronautique, le sport ou le secteur militaire. Un objet naturel ou en matière plastique dépend des caractéristiques de la matière qui le constitue. Mais progressivement, les chercheurs et les ingénieurs ont eu le besoin d'utiliser des matériaux comportant eux-mêmes leurs propres fonctions. C'est l'avènement des matériaux intelligents, nés au début des années 1980 de travaux menés principalement aux États-Unis dans le domaine de l'aérospatiale. Grâce aux matériaux intelligents les fonctions sont inscrites dans la forme et dans la matière. Les matériaux deviennent adaptatifs et évolutifs. Cette révolution pour le XXI^e siècle marque le grand retour de la chimie [1].

L'effet piézoélectrique est connu depuis de nombreuses années. Le phénomène de piézoélectricité a été découvert par les frères Pierre et Jaque Curie en 1880 sur le quartz et il s'appelle L'effet piézoélectrique direct, L'effet inverse fut énoncé théoriquement par Lippmann en 1881 et vérifié expérimentalement dans la même année par les frères Curie. Les premières applications industrielles apparaissent pendant la première guerre mondiale avec le générateur d'ondes ultrasonores[2-6]. A partir de 1943 les progrès technologiques permettent l'élaboration des premiers matériaux piézoélectriques sous forme de céramique de titanate de baryum (BaTiO_3). Dans les années 1950-1960 la découverte de nouvelles céramiques qui donna un deuxième souffle à la piézoélectricité, c'est la solution solide de zirconite titanate de plomb (PZT) de formule générale $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$. 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 morpho tropique (FPM) pour $(0.45 < x < 0.55)$ entre les régions quadratique et rhomboédrique. Les céramiques de types PZT sont utilisées dans de nombreuses applications telles que les générateurs d'impulsion, les capteurs et les actionneurs [6,7].

Les matériaux piézoélectriques capables de convertir l'énergie électrique en énergie mécanique (et réciproquement) sont très largement utilisés pour des applications de transduction ultrasonore (imagerie médicale et contrôle non destructif) ainsi que pour des applications de capteurs et d'actionneurs. De plus, la plupart des matériaux piézoélectriques utilisés de nos jours sont de type PZT, aux lois de comportements hystérétiques.

Ce travail consacré à la synthèse d'un nouveau matériau en céramique de formule générale : $\text{Pb}_{1-x} \text{Y}_{x/2} \text{Bi}_{x/2} [(\text{Zr}_{0.53} \text{Ti}_{0.47})]_{0.92} - (\text{Mn}_{1/3} \text{Sb}_{2/3})_{0.08} \text{O}_3$ où $x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ pour un but de visualisé l'effet de dopage sur la stabilité de la zone de coexistence de deux phases ferroélectriques par l'analyse de diffraction des rayons X et la Spectroscopie Raman.

Ce mémoire compose de trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une présentation générale sur les céramiques ferroélectriques de structure pérovskite et sur les solutions solides PZT en particulier.
- Le deuxième chapitre revient sur la technique expérimentale utilisée pour l'élaboration des échantillons en céramiques par voie solide et résume les principales techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des céramiques élaborées telles que la caractérisation structurale par diffraction des rayons X et la Spectroscopie Raman.
- Le troisième chapitre concernera l'étude morphologique du système ternaire PZT-SFN, et présente également une étude structurale des PZT-SFN avec l'influence de la concentration du taux des dopants sur la stabilité structurale de nos échantillons en céramiques synthétisés à une température de frittage 1100 °C.

Nous terminons enfin ce présent mémoire par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] J. Rosnay, « les matériaux intelligents », 278^{ème} conférence de l'Université de tous les savoirs (CNAM), France (2000).
- [2] A. Aydi, « Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxer de formule $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M = Ba, Ca) », thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, France (2005).
- [3] F. Giraud, « Modélisation causale et commande d'un actionneur piézo-électrique à onde progressive », thèse de doctorat, université Lille 1, France (2002).
- [4] M. Bullo, « Modélisation et commande du moteur piézoélectrique à onde progressive », thèse de doctorat, école polytechnique fédérale de Lausanne, suisse (2005).
- [5] W. S .Oates, « Fracture of ferroelectric materials», these de doctorate Ph .d., the academic faculty, Georgia institute of technology, Atlanta, USA (2004).
- [6] E. Boucher, « Elaboration et caractérisation de céramique PZT BI-Substituée et Modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique», thèse de doctorat, institut National des Sciences Appliquées INSA de Lyon, France (2002).
- [7] S. Zhou, « Improving ultrasound transducer performance using FEA-assisted design and digitized wave form compensation techniques», these de doctorate, university de Virginia, USA (2006).

Chapitre I

Généralités sur Les céramiques

1. Introduction

La céramique (du grec *keramikos*, « argile cuite ») est le premier matériau que l'homme ait fabriqué par transformation de matières premières. C'est l'art dont les procédés ont le moins changé: on façonne une pâte que l'on cuit dans un four pour effectuer la transmutation de matière qui aboutira à un objet de céramique. Les céramiques doivent leurs qualités distinctives tant à la composition de la pâte qu'aux modalités de cuisson. Les premières céramiques employées étaient les silicates. Elles étaient utilisées pour les poteries émaillées. Elles ont connu ensuite une utilisation plus étendue allant de la porcelaine aux appareils sanitaires. Les oxydes purs, les carbures, les borures, les nitrures, les siliciures, les sulfures ont été successivement inclus dans la catégorie des céramiques. Il faut, tout de même, distinguer deux types de matériaux:

- les céramiques traditionnelles (silico-alumineux), qui sont issues de matières premières naturelles (argile, kaolin, quartz) et généralement mises en œuvre par coulée (barbotine).
- les céramiques techniques (associations métal-métalloïde), obtenues le plus souvent par frittage (traitement thermomécanique qui, dans un premier temps, provoque la cohésion de granulés de poudre avec un « aggloméré » préparé par compression à froid, cette ébauche étant ensuite chauffée dans des fours spéciaux) ou électro-fusion (les oxydes sont coulés directement dans un moule).

Nous nous intéresserons à ce deuxième type qui doit son apparition aux céramistes sollicités pour développer de nouveaux matériaux très fiables, très performants et nécessitant l'utilisation de nouvelles technologies. Ces céramiques mettent à profit leurs propriétés électriques, isolantes, magnétiques, optiques, supraconductrices, thermiques thermomécaniques...etc. [1,2].

Dans ce chapitre nous présenterons des définitions générales sur les diélectriques les céramiques et les importantes propriétés qui apparaissent dans ces matériaux comme la piézoélectricité et la ferroélectricité. Ensuite nous donnerons les conditions sine qua non pour qu'un matériau présente l'effet piézoélectrique. Enfin nous présenterons les matériaux ferroélectriques de structure pérovskite.

2. Les céramiques

Le terme céramique échelonne souvent des objets rustiques comme les argiles les briques et les tuiles mais il signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mises en forme) et densifiées par un traitement thermique (le frittage). La plupart des céramiques sont des matériaux poly-cristallins, c'est-à-dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés entre eux par des joints de grains comme illustré en figure I.1 [3].

3. Propriétés des céramiques

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

❖ a. La microstructure

On définit la microstructure d'un matériau par la distribution et l'arrangement des phases comportant un grand nombre de microstructures bien ordonnées (grains) qui sont reliés entre eux par des zones moins ordonnées (joint de grains) (figure I.1). Ainsi, il existe toujours une proportion plus ou moins importante de porosité. Cette dernière qui est une discontinuité dans les matériaux, est responsable en partie de leur fragilité. La plus part des céramiques sont préparées à partir de poudres consolidées et englobées (rendues plus stables et solides) par un traitement thermique « FRITTAGE » qui permet de transformer la poudre en une pièce massive bien densifiée. Elle peut être sous forme de poudre, couche mince, fibre...etc.

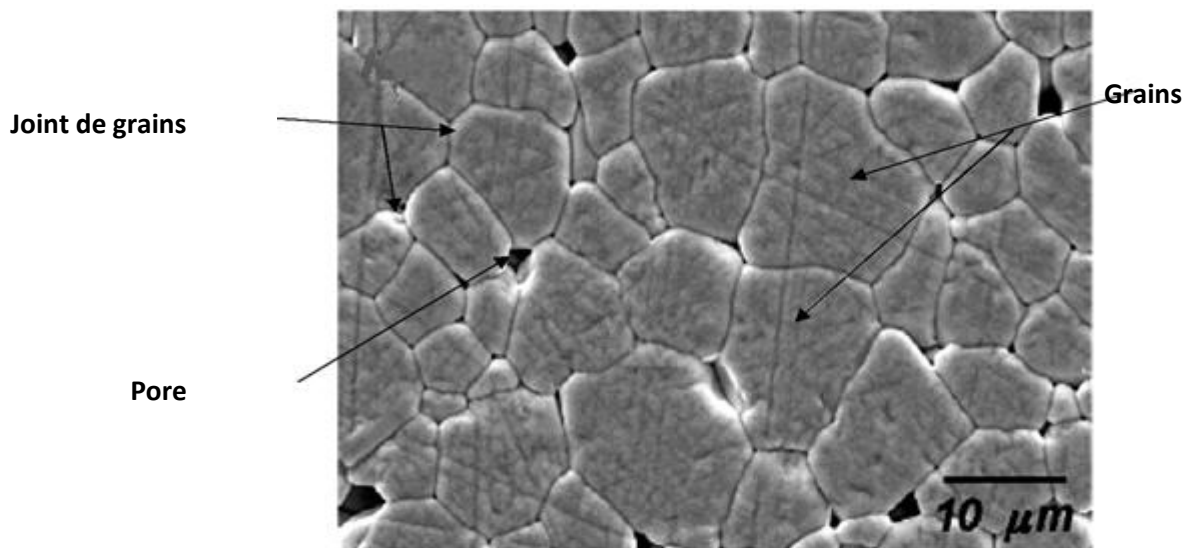


Figure I.1: Microstructure typique [4]

❖ b. Liaison chimique

On différencie les céramiques à caractère majoritairement covalent et celles à caractère majoritairement ionique dans leurs liaisons atomiques. Donc on a une association de deux liaisons ioniques et covalentes dites: liaisons ion-covalentes (figure I.2).

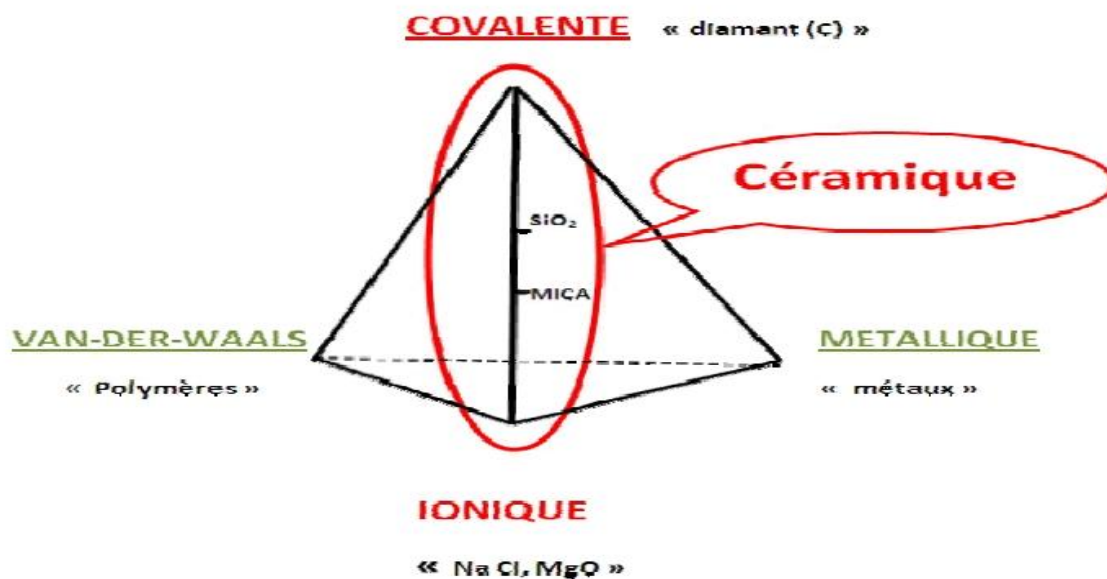


Figure I.2: Illustration des différents types de liaisons, ainsi la zone des liaisons concernant les céramiques et les verres (zone en rouge).

En général, une céramique est constituée d'un métal associé à un non-métal par exemple: Al_2O_3MgO , NiO , ZrO_2 ... etc. Quelques exceptions cependant sont à relever: certaines céramiques constituées de deux non-métaux, exemples: SiC , BN ...etc. Les céramiques ion-covalentes, montrent une bande de valence remplie et une bande de conduction entièrement vide d'où leur propriétés d'isolants.

Les températures de fusion des céramiques sont très élevées, car les liaisons ion-covalents sont très stables et très fortes. Le schéma ci-dessous présente le développement de quelques propriétés des céramiques qui dépendent de la liaison forte de type ion-covalente, comme le montre la figure I.3.

Figure I. 3 : Propriétés des céramiques en fonction de liaison ion-covalente

dureté ↗	transition fragile ductile (à HT) ↘
fragilité ↗	fluage HT
M. Young ↗	Dilatation thermique (α) ↘
T fusion ↗	résistance corrosion oxydation ↗
Isolant elect. ↗	
Isolant ther. ↗	

❖ c. Le Vieillissement

Les propriétés des matériaux ferroélectriques soumis à des sollicitations mécaniques, électriques ou thermiques répétées peuvent être modifiées et décroître

sensiblement avec le temps. Ce phénomène appelé vieillissement est relié à la variation progressive de la configuration des murs de domaines avec le temps. Ces derniers se réarrangent dans une configuration plus stable qui minimise l'énergie de la céramique piézoélectrique. Dans certains matériaux cela fait apparaître un champ interne E_i , de direction opposée à l'axe de polarisation, qui diminue sensiblement la polarisation rémanente.

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

$$X(t) = X(t_0) + A \ln(t/t_0) \quad (\text{I. 1})$$

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

Dans certains corps ferroélectriques, il apparaît un champ interne de direction opposé à l'axe de polarisation. Ce champ est induit par des charges d'espaces. Il en résulte un réarrangement des espèces placées dans une configuration de haute énergie vers des sites de plus faible énergie. Cela se traduit par une chute, d'abord rapide, puis plus lente de la polarisation rémanente, ce phénomène, généralement observé dans les solutions solides de PZT, stabilise le matériau vis-à-vis des sollicitations extérieures [5].

❖ d. L'élasticité

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

$$E = (\text{Contrainte} / \text{Déformation}) \text{ (N/m)} \quad (\text{I.2})$$

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

4. Les céramiques piézoélectriques de type PZT

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

Les PZT sont préparés à partir d'un mélange binaire de PbTiO_3 (ferroélectrique) et de PbZrO_3 (anti-ferroélectrique) [6, 7]. Il faut savoir que ce mélange est miscible en toutes proportions. Le produit de ce mélange $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ à des caractéristiques piézoélectriques et diélectriques nettement supérieures à celles des composés initiaux [8].

➤ 4.1. Description de la structure pérovskite PZT

La structure pérovskite ABO_3 se présente sous la forme d'un arrangement compact d'ions A et B constituant un réseau cubique centré et les ions O^{2-} sont en forme cubique face centré (figure I.4). Il est cependant plus simple de la décrire comme un réseau d'octaèdres BO_6 liés par leurs sommets, le cation A occupe la cavité dite cuba octaédrique entre 8 octaèdres (figure I.5) [9, 10].

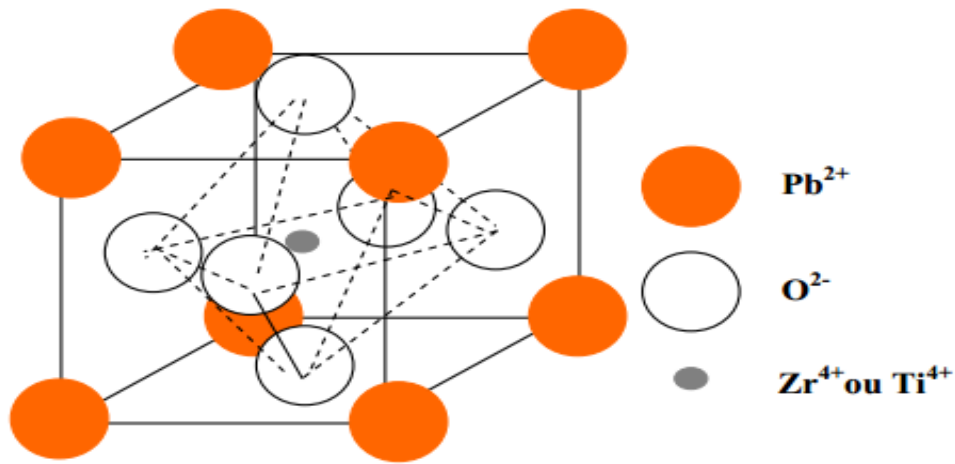


Figure I.4: Maille pérovskite cubique du PZT.

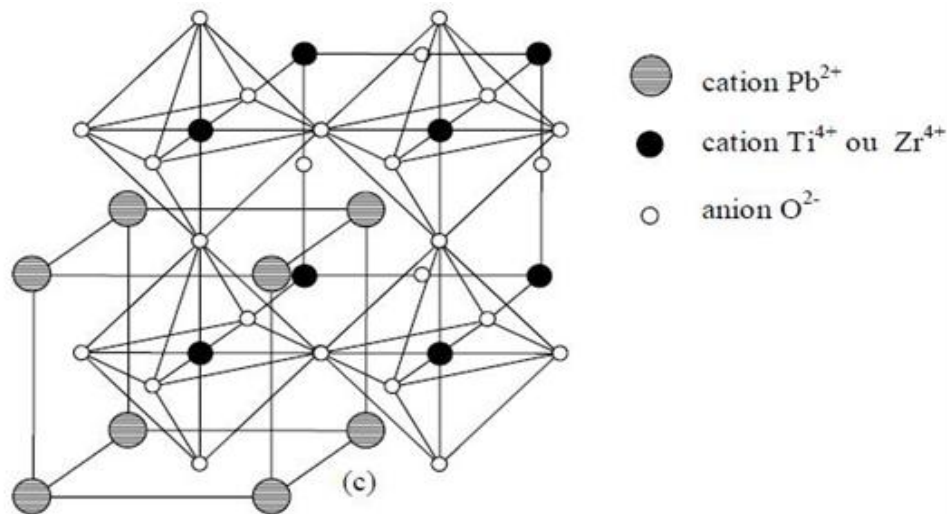


Figure I.5: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres de la structure pérovskite ABO_3 .

Les cations A ont un grand rayon, une faible valence avec un nombre de coordination 12 (Ba^{+2} , Ca^{+2} , Na^+ , Pb^{+2} , K^+ ,), B représentent les cations de rayon plus faible, de charge plus élevée, avec un nombre de coordination 6 (Ti, Nb,.....).

La structure pérovskite cubique est Centro-symétrique, de groupe d'espace $Pm3m$. Les composés qui appartiennent à cette structure ($SrTiO_3$, $SrZrO_3$, $BaZrO_3$,...) ne sont pas ferroélectriques. La phase ferroélectrique apparaît dans les composés qui possèdent une structure pérovskite distordue (faible variation des paramètres cristallins par rapport à la phase cubique: abaissement de symétrie).

On distingue deux types de structures pérovskites selon les atomes qui occupent les sites A et B:

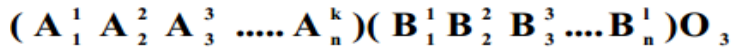
- ✓ Les pérovskites simples, dont les sites A et B sont respectivement occupés par un seul type d'atomes: $BaTiO_3$, $KNbO_3$, $PbTiO_3$... etc.
- ✓ Les pérovskites complexes, dont l'un des deux sites A et B sont occupés par deux types d'atomes: $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (BNT), $PbMg_{1/3}Nb_{1/3}O_3$ (PMN), $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (KBT). Les deux sites A et B pouvant aussi être substitués simultanément: $(Pb_{1-x}Ca_x)(Zr_yTi_{1-y})O_3$ (PCZT).

➤ 4.2. Critères de stabilité de la structure pérovskite

Il existe trois paramètres principaux qui rendent compte de la stabilité de la structure pérovskite:

a. Condition d'électroneutralité

Soit le composé de structure pérovskite suivant:



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

$$\sum_{i=1}^k X_{A_i} n_{A_i} + \sum_{j=1}^l X_{B_j} n_{B_j} = 6 \quad (I.3)$$

Avec:

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

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

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

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

b. Condition Stœchiométrique

$$\sum_{i=1}^k X_{A_i} = 1; 0 \leq X_{A_i} \leq 1 \quad (I.4)$$

$$\sum_{j=1}^l X_{B_j} = 1; 0 \leq X_{B_j} \leq 1 \quad (I.5)$$

c. Condition Géométrique

Les rayons des cations doivent obéir à la relation:

$$t = \frac{(\bar{R}_{A_i} + R_0)}{\sqrt{2} (\bar{R}_{B_j} + R_0)} \quad (I.6)$$

Avec :

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

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

Où R_{A_i} , R_{B_j} et R_0 sont les rayons ioniques des atomes A, B et O. D'après Poix, la structure n'est possible que pour $0,8 \leq t \leq 1,08$. Toutefois, la pérovskite sera d'autant plus stable que t est proche de 1.

Pour $t=1$: tous les ions sont en contact, on aura un empilement compact parfait. Le rayon de l'ion B dans l'intervalle de 0.6-0.7Å, semble être une condition favorable pour produire la ferroélectricité.

Pour $t > I$: l'ion B peut être mobile dans le réseau.

Pour $t < I$: l'ion A peut-être mobile dans le réseau.

➤ 4.3. Diagramme de phase des solutions solides

La figure I.6 est une schématisation du diagramme de phase du PZT. La zone notée **AF** est une phase anti-ferroélectrique caractéristique du zirconate de plomb (PbZrO_3) et qui ne présente pas d'intérêt ici car non piézoélectrique.

Lorsque x est compris entre 0,45 et 0,55 environ, la phase obtenue est la Frontière Morphotropique de Phase (FMP). Plusieurs définitions de cette phase ont été proposées. Pour Cao et al. , cette zone correspond à une composition pour laquelle les énergies libres des phases adjacentes sont égales. Selon Jaffe et al. [11, 12] la composition morpho tropique correspond à un mélange de phases adjacentes en quantité égale. Cependant deux types de mélange sont possibles:

- ✓ mélange de deux phases de compositions différentes dont la quantité est définie par la règle des mélanges.
- ✓ mélange de deux phases de compositions identiques mais de structures cristallines différentes.

Les compositions de cette zone présentent une polarisation rémanente importante du fait de la coexistence simultanée des deux phases (rhomboédrique et quadratique). Cela explique les propriétés exceptionnelles des céramiques PZT et pourquoi la majorité des applications industrielles se font avec des compositions chimiques autour de cette zone morphotropique.

Pour expliquer le maximum de l'activation piézo-électrique dans la FMP, plusieurs auteurs considèrent ce maximum comme une conséquence du maximum du constant diélectrique associé à une polarisation rémanente importante.

La largeur de la zone morphotropique dépend fortement du procédé de fabrication des céramiques. Certains auteurs considèrent qu'il est également possible de modifier cette largeur en introduisant des impuretés dans le réseau cristallin [13, 14].

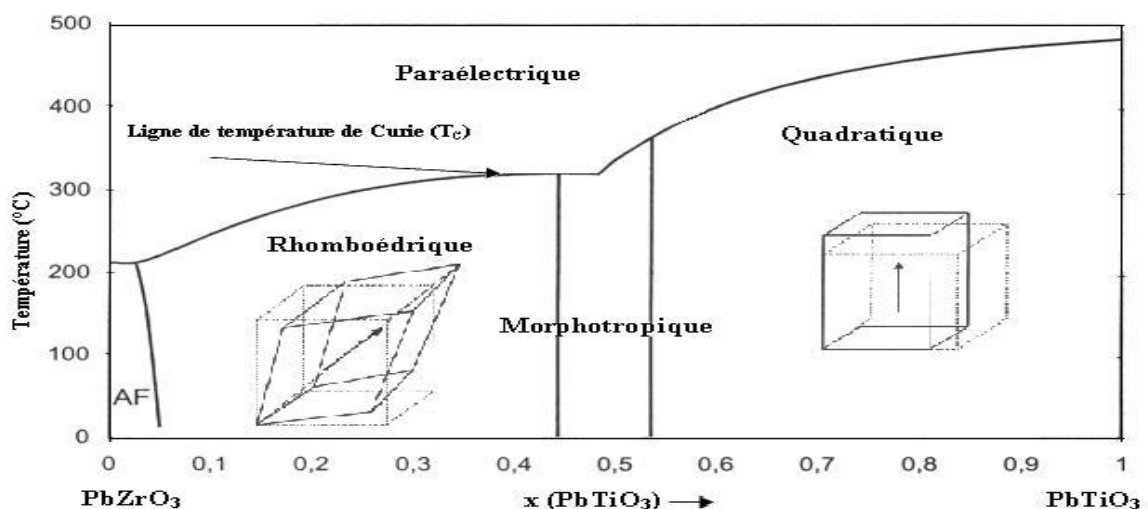


Figure I.6: Diagramme de phase du PZT.

Les deux phases ferroélectriques sont obtenues par déformation de la maille cubique paraélectrique, et présentent alors un moment dipolaire permanent. Pour la phase quadratique, un côté du cube est allongé pour donner l'axe (c) alors que les deux autres côtés sont compressés pour donner l'axe (a) quadratique.

Pour la phase rhomboédrique, le cube est étiré suivant une diagonale qui traverse entièrement la maille (Figure I.7) [15].

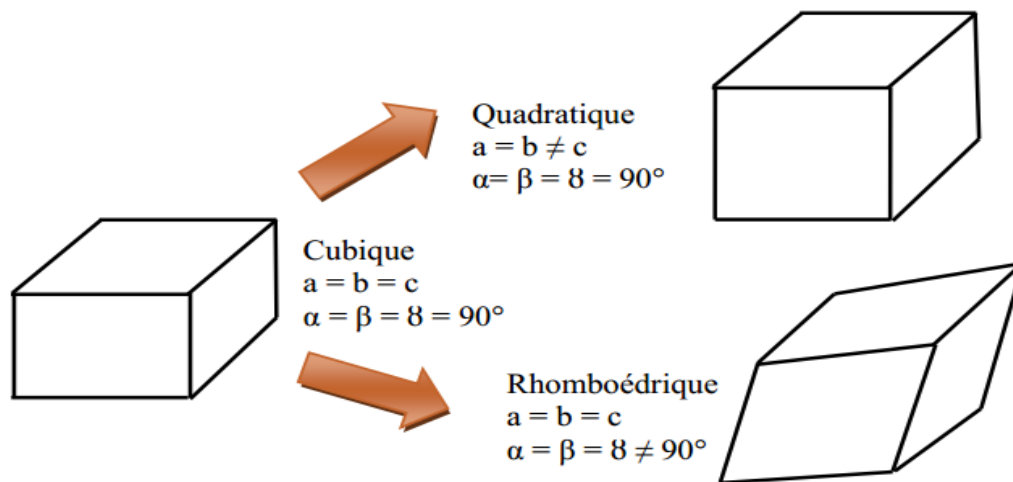


Figure I.7: Distorsions de la structure pérovskite.

➤ 4.4. Dopage de PZT

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

Suivant leur rayon ionique et leur valence, les dopants sont généralement classés en trois catégories [16].

➤ *Substitution par un dopant isovalent (de valence égale à celle de l'ion substitué):*

L'utilisation des dopants iso-valent comme Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} en sites A et Ce^{4+} en sites B de la pérovskite n'a pas été très développée dans les études portant sur le dopage des PZT.

Néanmoins, il est à noter que ces dopants augmentent le caractère ionique de la maille, ce qui se traduit par une diminution du point de Curie, une augmentation de la permittivité diélectrique du PZT à température ambiante [17].

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

Les matériaux PZT dopés avec des accepteurs sont dits durs car ils se dépolarisent difficilement sous l'action d'une contrainte. Les dopants accepteurs montrent à un comportement différent de celui des PZT non-dopés incluant: une diminution rapide de la taille des domaines et une augmentation de la densité de ces derniers à de faibles

concentrations en dopants. Un développement du caractère « ondulatoire » des parois des domaines pour des concentrations modérées indiquant ainsi l'épinglage des parois des domaines. Cependant, l'électro-neutralité des PZT est assurée par l'apparition de lacunes d'oxygène qui rendent le matériau non stœchiométrique (figure I.8). Les dopants accepteurs entraînent un vieillissement des propriétés du PZT et donc la présence d'un champ interne. Ils provoquent également une augmentation: du facteur de qualité mécanique, du champ coercitif et de la conductivité.

Et une diminution: de la permittivité, des coefficients de couplage, des pertes diélectriques et de la taille des grains de la céramique.

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

Les matériaux PZT dopés avec des donneurs sont dits « doux » car ils sont facilement dépolarisables et ne sont pas ou peu affectés par le vieillissement. Cependant, l'excès de charge positive apporté par les dopants donneurs est compensé par des lacunes cationiques. Les dopants donneurs conduisent au développement d'allures régulières des domaines avec l'augmentation de la concentration qui inclut: des domaines de taille micrométriques et des structures de domaines complètes caractérisées par une forte et large dépendance de la réponse diélectrique de la température.

Les dopants donneurs entraînent généralement une augmentation: de la permittivité des pertes diélectriques, des coefficients de couplage et de la complaisance élastique. Et on observe également une diminution: du facteur de qualité mécanique, de la conductivité, du champ coercitif et du point de Curie.

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

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

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

La figure I.8 est un schéma explicatif de la mobilité des lacunes d'oxygène dans le matériau dopé.

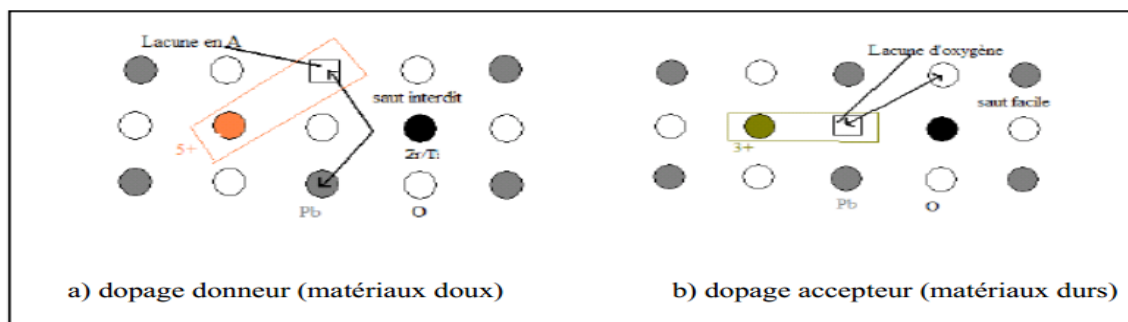


Figure I.8: Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs

➤ 4.5. Effet du dopage sur les propriétés physiques des PZT

On distingue ainsi deux familles de céramique: les céramiques dites douces et celles dites dures, selon la propension que présente le matériau à se dépolariser. Le choix du type de céramique s'effectue en fonction de l'application visée.

➤ *PZT doux:*

Habituellement les PZT doux ont des hautes valeurs de coefficient piézoélectrique ($d_{33} > 300$ pc /N), d'un champ coercitif bas ($E_C < 2$ KV/mm), et d'une polarisation rémanente élevée ($P_r > 0,3 \mu\text{c}/\text{mm}^2$) [18].

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

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

➤ *PZT durs:*

Ce sont les dopants accepteurs, comme: Fe^{3+} , Mg^{2+} et Al^{3+} . Ils provoquent l'augmentation du facteur de qualité mécanique Q_m mais abaissent les pertes diélectriques et les pertes mécaniques [19]. Les applications de puissance (piézomoteurs, transducteurs pour nettoyage par ultrasons...) nécessitent l'utilisation de céramiques dures pour leurs faibles pertes mécaniques et diélectriques.

✓ 4.6. Stabilisation du PZT

L'hystérésis étant préjudiciable aux qualités de la céramique, il est nécessaire de stabiliser les coefficients piézoélectriques et diélectriques des céramiques. Sous haut niveau de sollicitation, les coefficients des céramiques doivent varier linéairement et de façon non hystérique. Dans les céramiques piézo-électriques, G. Artl distingue quatre types de pertes [20]:

- ✓ Celles dues au mouvement des murs de domaines.
- ✓ Celles liées au réseau cristallin.
- ✓ Celles qui proviennent de la microstructure de la céramique poly cristalline.
- ✓ Celles dues à la conductivité.

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

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

De nombreux auteurs, L. Eyraud et Hartal [20, 21] distinguent trois types de mécanismes pour expliquer le phénomène de stabilisation des murs de domaines.

➤ **Effet de volume**

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

➤ **Effet de murs de domaines**

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

➤ **Effet des joints de grains**

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

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

D'autre part, la configuration des murs de domaines peut être stabilisée par la création d'une polarisation induite de compensation. Cette polarisation est créée par la présence de site donneur et accepteur dont les électrons vont pouvoir commuter entre eux pendant la phase de polarisation. Ce transfert d'électrons tend à diminuer les charges d'espèces existant aux murs de domaines. La diminution de la densité de charge d'espèces par les charges libres disponibles conduit à une position d'équilibre d'énergie minimum des parois de domaines [22].

Ce phénomène favorise la réversibilité des caractéristiques électromécaniques sous sollicitations.

✓ **4.7. Caractéristiques physiques d'une céramique PZT**

Le tableau suivant présente quelques caractéristiques des PZT comparées à celles d'autres matériaux piézo-électriques. Le PZT est apprécié pour ses meilleures propriétés piézo-électriques par rapport aux autres composites. Il constitue la majorité des matériaux utilisés pour l'élaboration des céramiques massives mais aussi des couches épaisses piézoélectriques.

Tableau I.1: Les caractéristiques des PZT comparées à celles d'autres matériaux piézo-électriques.

	Quartz	LiNbO₃	BaTiO₃	PZT
Densité (g. cm⁻³)	2,5	4,4	5,7	7,5
Constante diélectrique	4,5	29	1200	200-4000
d₃₃ (C.N⁻¹).10⁻¹²	2	6	180	40-750
g₃₃ (V.m.N⁻¹).10⁻³	50	20	17	15-40
Température de Curie	573	1210	130	<350
Coefficient de couplage kt (%)	10	10	40	40-70

5. Applications des matériaux piézoélectriques

Il est possible de distinguer trois grandes classes d'application des matériaux piézoélectriques selon qu'il s'agisse de l'effet piézoélectrique direct et/ ou inverse qui est mis en jeu. Quelques applications des matériaux piézoélectriques sont données dans le tableau I.2 en fonction de l'effet utilisé.

Tableau I.2: Application des matériaux piézoélectriques.

Applications basées sur l'effet piézoélectrique direct	Applications basées sur l'effet piézoélectrique inverse	Applications basées sur les deux effets
<u>Générateurs d'impulsion haute tension:</u> ➤ Allumage des explosifs ➤ Allumage des gaz	<u>Traducteurs ultrasonores de puissance:</u> ➤ Perçage et soudage ➤ Ultrasonore	<u>Traducteurs ultrasonores de faible puissance :</u> ➤ Contrôle non destructif
➤ Briquets	➤ Nettoyage ultrasonore ➤ Projecteur sonore	➤ Diagnostic médical ➤ Lignes à retard
<u>Capteurs :</u> ➤ Microphones, hydrophones ➤ Télécommandes ➤ Accéléromètres ➤ Jauges et dureté de contraintes	<u>Dispositifs de positionnement :</u> ➤ Contrôle des petits mouvements en mécanique ➤ Actuateurs pour positionnement des miroirs	<u>Filtres électromécaniques :</u>
		➤ Capteurs sonores
	➤ Imprimante à jet d'encre	

6. Les avantages et les inconvénients des céramiques PZT

Les avantages des céramiques PZT peuvent être regroupés comme suit:

- ✓ Les céramiques PZT sont caractérisées par le coût abordable et peuvent être obtenues sous différentes formes.
- ✓ Leur température de Curie, d'environ 320 °C, permet de les utiliser à des températures très supérieures à celles du titanate de baryum.
- ✓ Les céramiques PZT possèdent un coefficient de couplage électromécanique k_p très élevé par rapport à d'autres matériaux piézo-électriques. Cela nécessite une application d'une énergie électrique moyenne pour obtenir une énergie mécanique.
- ✓ Leurs pertes électriques sont faibles, elles ne s'échauffent donc presque pas et leur rendement acoustique est très bon.
- ✓ Les PZT peuvent supporter des déformations beaucoup plus grandes que la plupart des autres céramiques, c'est pourquoi on peut obtenir la même puissance, avec un cristal de plus faible volume.

A cause des tous ces avantages, le PZT (titanate de zirconate de plomb) est très utilisé dans les équipements ultrasonores du commerce. De plus, il peut être façonné à volonté, que ce soit sous forme de disques, de tubes ou de blocs.

Le principal désavantage d'une céramique PZT réside dans son impédance acoustique très élevée par rapport à d'autres matériaux piézo-électriques. Elles sont donc plus difficiles à coupler aux autres matériaux.

Références bibliographiques

- [1] S. Liebus, Couches minces ferroélectriques appliquées aux dispositifs microondes accordables en fréquence, Thèse doctorat, Université de Limoges (2003).
- [2] A. P. R. Perrin et J.P. Scharff, Chimie industrielle, 2^{ème} édition, Paris (1999).
- [3] Les céramiques industrielles applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes, Rapport. October (1999).
- [4] F.J. Shackelford, H. Robert and S. Doremu, Ceramic and Glass Materials Structure, Properties and Processing, Publisher: Springer, p 209 (2008).
- [5] I. Tkuro, Fundamentals of piezoelectricity, press edition, Oxford, (1990).
- [6] J.H. Koh, S.J. Jeong, M.S. Ha and J.S. Song, Electric field induced fracture mechanism and aging of piezoelectric behavior in $\text{Pb}(\text{Mg},\text{Nb})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ multilayer ceramic actuators, Ceramics International, 30, p 1863 (2004).
- [7] K.H. Hardtl, Electrical and Mechanical losses in ferroelectric ceramics, ceramics international, Vol. 2, 121 (1982).
- [8] K. Carl and K.H. Hartl, Electrical after effects in $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ceramics, ferroelectrics, 17, p 473 (1978).
- [9] G.H. Haertling, Ferroelectric ceramics: History and Technology, J. Amr. Soc., 82, p 797 (1999).
- [10] R.H. Michell, perovskite modern and ancient, Almaz Press, (2002).
- [11] E. Defay, Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ sur silicium pour applications aux microsystèmes, Thèse de doctorat, Lyon (1999).
- [12] W. Cao and L.E. Cross, Theoretical model for the morphotropic Phase boundary in PZT solid solution, Physical review B-Condensed matter, 47, p 4825 (1993).
- [13] V. Carl and K.H. Hardtl, Polarization, electrostriction and piezoelectric activity of $\text{Pb}(\text{ZrX Ti1-X})\text{O}_3$ ceramics, J. de Physique, p 251 (1972).
- [14] C. Cheon and J. park, Temperature stability of the resonant frequency in Cr_2O_3 doped $\text{Pb}(\text{Zrx}, \text{Ti1-x}) \text{O}_3$ ceramics, J. Mater. Sci. Lett., p 2043 (1997).
- [15] B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, Piezoelectric ceramics, Academic Press, London, p 136 (1971).
- [16] D. Berlincourt, Piezoelectric ceramic compositional development, J. Acoust. Soc. Am., 91, p 3034 (1992).
- [17] L. Eyraud, P. Eyraud and B. Claudel, Influence of simultaneous heterovalent substitutions in both cationic sites on the ferroelectric properties of PZT type ceramics, J. Sol. St. Chem., 53, p 266 (1984).
- [18] H. Zheng, I.M. Reaney, W.E. Lee and H. Thomas, Effects of Octa hedral tilting on the Piezoelectric Properties of Strontium/Barium/Niobium-Doped Soft Lead Zirconate Titanate Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 85, p 2337 (2002).
- [19] C. Prakash and O.P. Thakur, Effects of samarium modification on the structural and dielectric properties of PLZT ceramics, Materials Letters, 57, p 2310 (2003).
- [20] G. Artl, Strong, dielectric dispersion in ferroelectric ceramics at microwave Ferroelectrics, 108, p 215 (1990).
- [21] L. Eyraud, P. Gonnard and B. Claudel, Cause of instability and aging of piezoelectric power ceramic, J. Amer. Ceram. Soc., 73, N° 7, p 1854 (1990).
- [22] J. Mugnier, B. Varrel, M. Bahtat, C. Bovier and J. Serughetti, Effect of annealing temperature on TiO_2 mono layer thin films as studied by wave guideraman spectroscopie and electron microscopy, J. Mat. Sci. Lett., 11, p 875 (1992).

Chapitre II

Technique expérimental

1. Introduction

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

Il existe deux grandes voies de fabrication des céramiques : la synthèse par la méthode solide (méthode céramique) et la synthèse par la méthode liquide ou chimique.

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

2. La méthode céramique

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

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

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

- ✓ Elle met en jeu de hautes températures qui nécessitent de grandes quantités d'énergie.
- ✓ La lenteur des réactions à l'état solide : le temps de réaction se mesure en heures, et le déroulement des réactions dépend largement du cycle thermique (vitesse d'échauffement et le temps de maintien).
- ✓ L'hétérogénéité de composition du produit final obtenu : souvent, connue sous le nom de fluctuation de composition ou la composition du produit final diffère de la composition voulue (stœchiométrie des réactifs).

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

3. Procédure expérimentale

✓ 3.1. Produits de départ

Les Oxydes de base sont des poudres commerciales, dont les puretés données par les fournisseurs sont rassemblées dans le tableau II.1 :

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

Produits commercialisés	Masse molaire (g/mole)	Degré de pureté (%)	Le fournisseur
Pb ₃ O ₄	685.57	97	Accros
TiO ₂	79.87	99	Alfa Aesar
ZrO ₂	123.22	99	Alfa Aesar
Mn ₂ O ₃	86.94	90	Alfa Aesar
Sb ₂ O ₅	291.5	99.99	Alfa Aesar
Bi ₂ O ₃	223.2	99.96	Alfa Aesar
Y ₂ O ₃	225.82	99.6	Alfa Aesar

Oxyde de Plomb PbO

L'Oxyde de Plomb est un solide jaune avec une structure orthorhombique ($a = 5.489\text{Å}$, $b = 4.755\text{Å}$, $c = 5.891\text{Å}$) portant alors le nom massicot ou sous forme d'un solide rouge (Litharge) de structure quadratique ($a = 3.9729\text{Å}$, $c = 5.0192\text{Å}$) et qui présente un point de fusion à $880\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il y a une transition de l'Oxyde rouge au jaune à $587\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Dioxyde de Titane TiO₂

C'est une poudre amorphe et blanche à froid. Il possède une température de fusion de $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le rutile TiO₂ est de structure quadratique et de paramètre $a = 4.59\text{Å}$ et $c = 2.96\text{Å}$.

Oxyde de Zirconium ZrO₂

Zirconia (Oxyde de Zirconium) de couleur blanche. Il présente une bonne dureté une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion, une conductivité thermique basse et un coefficient de frottement bas [3].

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

L'oxyde de Bismuth (Bi₂O₃)

L'oxyde de bismuth a une formule de composé chimique Bi₂O₃, et être sous la forme d'une poudre cristalline jaune, dense, sans odeur.

L'oxyde d'yttrium(III) Y_2O_3

Est un composé chimique de formule Y_2O_3 . Il s'agit d'un solide blanc cristallisé et stable à l'air libre. C'est le plus important composé de l'yttrium du point de vue industriel. Les céramiques en Y_2O_3 offrent des applications potentielles dans la réalisation de lasers à phase solide. Les réalisations incorporant de l'ytterbium

comme dopant permettent ainsi un fonctionnement en mode continu et en mode pulsé. Sa température de fusion est de $2425^\circ C$.

Trioxyde de di-antimoine (Sb_2O_3):

Le trioxyde de di-antimoine (Sb_2O_3) se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanche, peu soluble dans l'eau. C'est le produit de la réaction entre le trichlorure d'antimoine et l'eau et il se forme également lors de la fonte de minerais contenant de l'antimoine, il se retrouve en faible quantité dans l'écorce terrestre. Le trioxyde de di-antimoine est également appelé « trioxyde de di-antimoine » ou « oxyde d'antimoine » et dans l'industrie, on parle de « blanc d'antimoine »

L'oxyde de manganèse (Mn_2O_5)

L'oxyde de manganèse Mn_2O_5 est un composé chimique aussi connu comme **dioxyde de manganèse**.

Il est de couleur noire ou brun. On le trouve naturellement dans la pyrolusite, principale source de manganèse métallique. Il est également présent dans les nodules de manganèse.

✓ 3.2. Elaboration

3.2.1. Préparation de la céramique

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

La fabrication des céramiques se fait en plusieurs étapes comme on peut voir sur l'organigramme de la Figure II. 1.

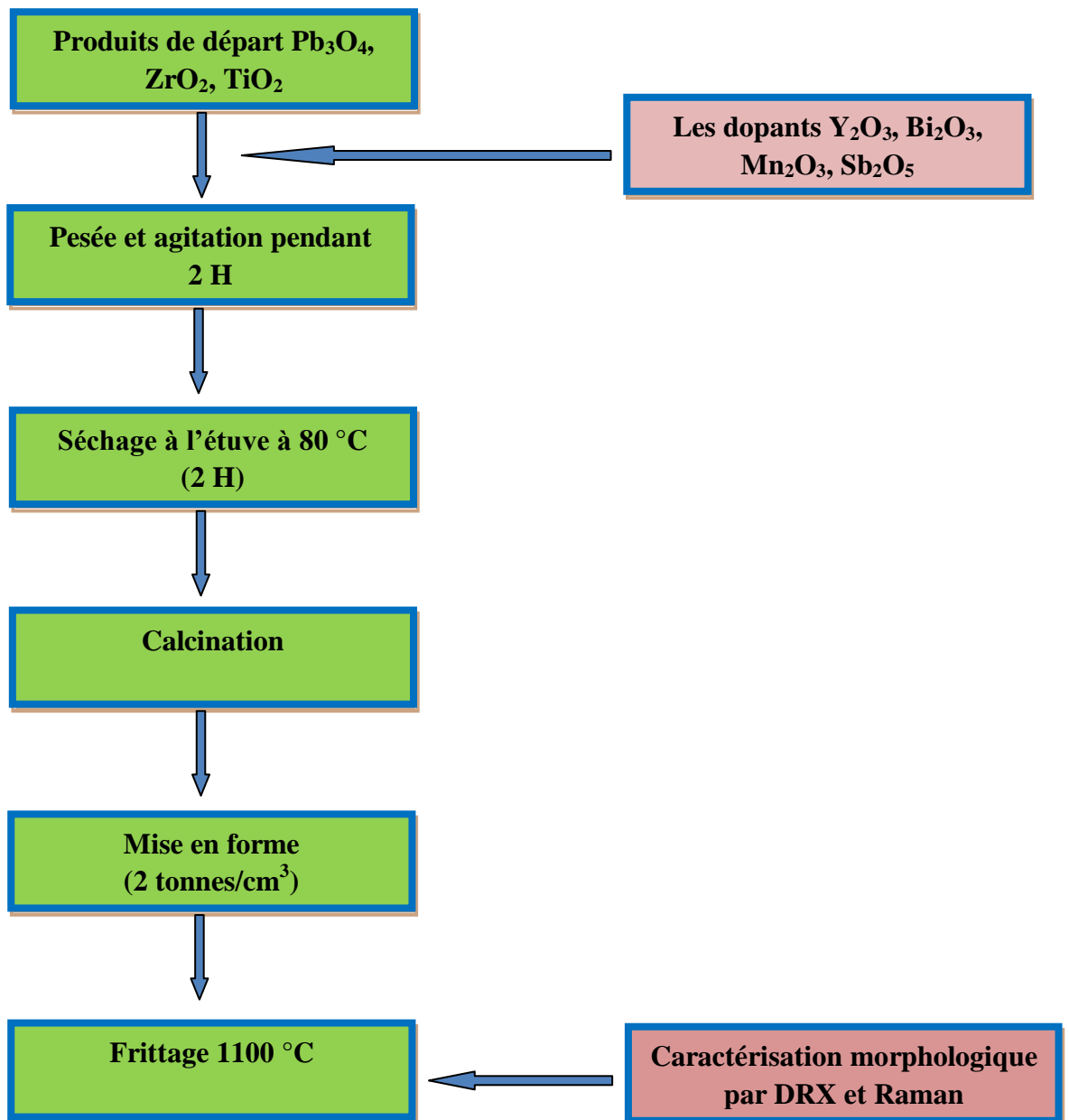


Figure II. 1 : Schéma de l'élaboration d'une céramique piézoélectrique de type PZT.

✓ 3.2.1.1. Préparation des poudres

Les poudres ont été élaborées par voie solide. Ce procédé présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et peu coûteux. Il consiste à faire réagir, à haute température, un mélange d'Oxyde des éléments du matériau à élaborer. Cette technique se fait en trois étapes principales :

➤ *Le mélange*

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

Les précurseurs de départ sont des poudres d'oxydes tels que l'oxyde de Plomb (PbO), l'oxyde de Titane (TiO₂), l'oxyde de Zirconium ZrO₂, l'oxyde de Niobium Nb₂O₅, l'oxyde de Fer Fe₂O₃ et l'oxyde de Samarium (Sm₂O₃).

➤ *Traitement thermique*

La poudre obtenue subit ensuite un premier traitement thermique appelé calcination. Cette réaction chimique à l'état solide, parfois appelé chamottage, permet d'obtenir la phase recherchée. Elle peut avoir lieu sous différentes atmosphères. La chamotte, nom donné au matériau après chamottage, est une poudre constituée de gros agglomérats plus ou moins soudés entre eux par un début de frittage.

Le premier traitement thermique est réalisé vers 80 °C pendant deux heures dans un four programmable (Nabertherm-D 2804-Lilienthal / Brumen) avec une pente de montée en température de 2 °C/min.

➤ *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 [6, 7]. Ce broyage est réalisé dans des conditions identiques au premier broyage.

✓ **3.2.1.2. Mise en forme**

L'étape de mise en forme consiste à donner au matériau sa forme définitive. Au laboratoire, il existe une méthode de mise en forme: le pressage encore appelé compactage qui peut se faire de manière axiale ou isostatique.

Le pressage uni axial (Figure II.2) est réalisé par l'intermédiaire d'une presse elle permet d'assurer la tenue mécanique de la pièce.

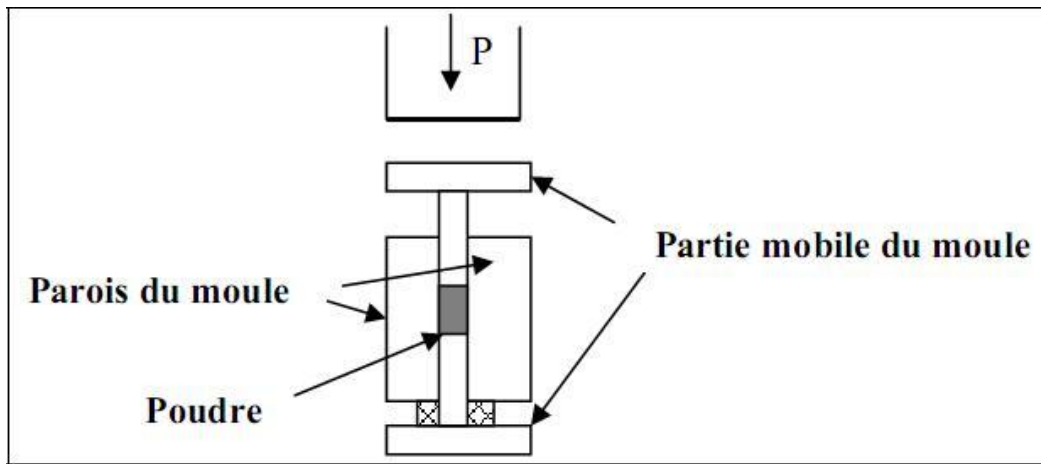


Figure II.2 : Schéma du pressage axial.

La pièce obtenue est dite « pièce crue » par opposition à la pièce frittée qui a subi un cycle thermique à haute température. La pression appliquée est déterminée pour obtenir une densité en cru optimale. La valeur 1000 kg/cm^2 est la pression souvent retenue de la poudre du poids de 1g. Plus la densité en cru est importante, plus la densité après frittage est importante. Cependant, si les pressions appliquées sont trop élevées, le démoulage risque de s'accompagner d'une relaxation de contraintes trop violente et des fissures peuvent apparaître.

Les frottements de la poudre contre les parois du moule se traduisent par un flux hétérogène. Ces problèmes peuvent être évités application par d'une pression progressive et des temps de pressage suffisamment longs pour permettre une bonne transmission des contraintes. On ajoute à la poudre pressée des gouttes d'eau bi-distillée pour faciliter le compactage, pour avoir une bonne distribution des grains (augmenter la densité et la surface de contact des grains) et parfois pour faciliter le glissement des grains entre eux. Les échantillons prennent alors des formes d'une géométrie cylindrique: pastilles ou tores, ce qui permet de s'affranchir de l'étape d'usinage [8].

✓ 3.2.1.3. Frittage des échantillons compactés

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. La première étape du frittage correspond à la formation de ponts entre les grains. A l'issue de cette étape, la pièce présente une certaine tenue mécanique et l'ensemble des grains forment un squelette traversé de pores ouverts vers l'extérieur. Au cours de l'étape suivante, les grains grossissent et les porosités ouvertes sont éliminées. Les mécanismes de densification mis en jeu au cours de cette étape sont nombreux et complexes. Ils nécessitent des déplacements de matière qui se font soit par diffusion en volume soit par diffusion en surface des grains. Enfin, lors de la dernière étape, les joints de grains se déplacent et le volume des grains augmente [8].

Donc le frittage peut être défini comme étant la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants [9]. Le frittage des échantillons est une opération délicate. Elle dépend essentiellement du profil thermique (vitesse de montée et palier) et de l'atmosphère de frittage. Ces deux paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau [10]. La température de frittage choisie est de : $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, avec une vitesse de chauffage $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, pendant deux heures.

Il est connu que l'ajout de petites quantités d'excès de PbO , PbTiO_3 , PbZrO_3 a pour effet l'augmentation de la densité des céramiques, et par conséquent l'amélioration des propriétés diélectrique du produit final [12-13].

Lors du frittage de la céramique PZT, le problème majeur est la volatilité de l'oxyde de Plomb PbO . Il doit être effectué sous atmosphère relativement riche en PbO pour minimiser leur volatilisation qui rend le matériau non stœchiométrique.

L'atmosphère de PbO dans l'enceinte de frittage est établie en introduisant une pastille d'oxyde mixte (PbZrO_3 , PbTiO_3 , PbO ou PZT) dont la masse dépend de la taille du brut. On préfère utiliser une poudre de PbZrO_3 car son activité du PbO est plus grande que celle du PbTiO_3 et du PZT (figure II. 3).

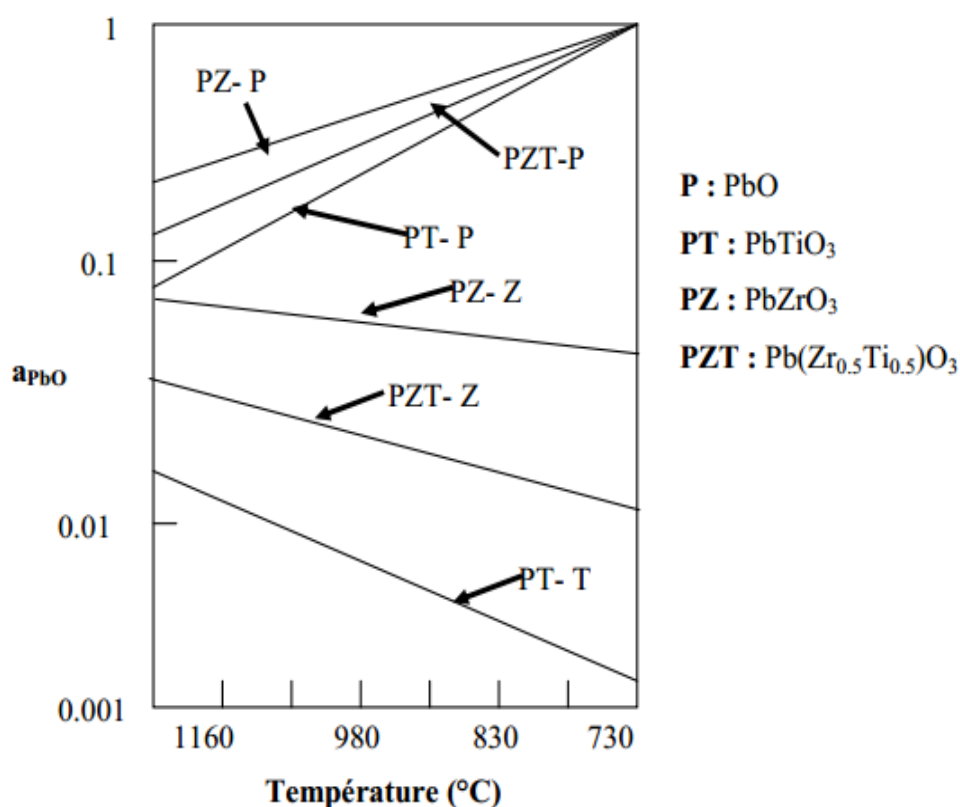


Figure II. 3 : Evolution de l'activité du PbO en fonction de la température pour différents mélanges.

Les échantillons à fritter sont placés dans un creuset fermé par un couvercle en alumine. Une petite tranche de PbZrO_3 est introduite à l'intérieur de creuset qui contient la poudre en Al_2O_3 . On isole la tranche de PbZrO_3 de la pastille à fritter pour éviter la diffusion des ions titane du PZT vers PbZrO_3 . La poudre en Al_2O_3 qui entoure les échantillons à frités sert

également un rôle tampon thermique pendant le refroidissement naturel du four.

Après l'étape de frittage, nous avons pris uniquement les échantillons dont les pertes ou les gains en poids ne dépassent pas les 2 %. La figure (II. 4) donne le dispositif de frittage constitué d'un creuset étanche en alumine permettant le maintien d'une atmosphère riche en PbO.

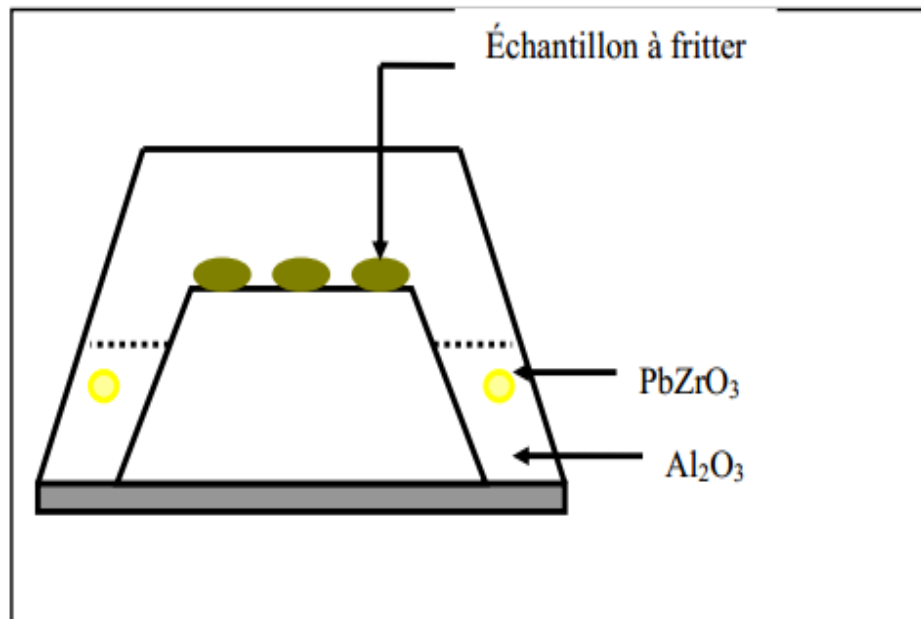


Figure II. 4 :Dispositif de frittage.

4. Caractérisation morphologique des céramiques

✓ 4.1. La densité (d)

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

La densité est calculée par la relation :

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

Où :

m : Masse de l'échantillon (g).

φ: Diamètre de l'échantillon(cm)

e: Epaisseur de l'échantillon (cm).

✓ 4.2. La porosité (p)

L'intérêt de l'étude de la porosité en fonction de la température est multiple le plus important est d'aboutir à des échantillons de céramiques encore moins poreux, parce que

leurs propriétés mécaniques dépendent de leur porosité. Ce point constitue en effet un paramètre critique dans la technologie des céramiques de type PZT.

La porosité est exprimée par la relation :

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

Où :

d : Densité calculée à l'aide d'un palmer électronique (g/cm^3).

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

✓ 4.3. Spectroscopie Raman

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

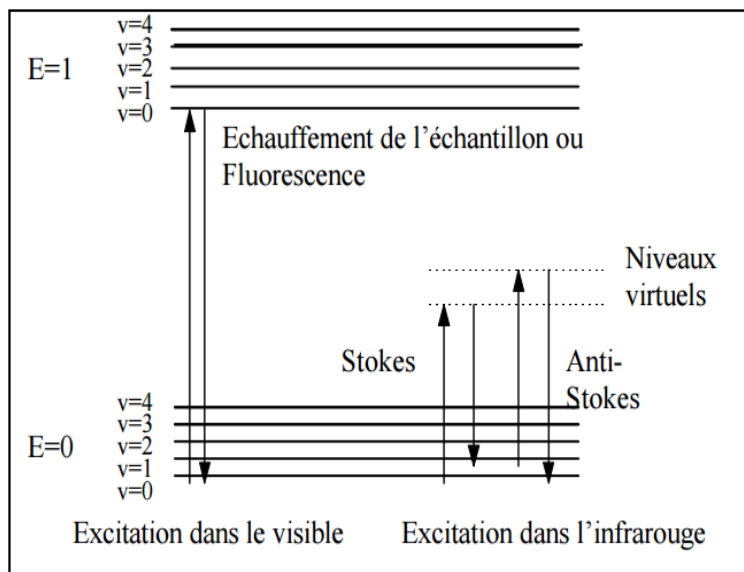


Figure II. 5 : Diagramme de Jablonski : Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser.

Dans le cadre de la spectrométrie Raman, on s'intéresse aux énergies de vibration et de rotation, très faibles, en comparaison de celles des photons incidents. Comme l'indique le schéma ci dessus cette dernière ne correspond pas à un saut entre deux niveaux énergétiques et l'explication du phénomène Raman doit faire intervenir des niveaux énergétiques virtuels.

Pourtant une molécule ne peut à priori absorber un photon pour passer à un état plus excité que si l'énergie de ce dernier correspond à l'écart entre le niveau énergétique actuel de la molécule et un autre niveau "permis". C'est le système de la quantification des niveaux d'énergie.

Or, ici, on observe que la molécule absorbe quand même une partie du rayonnement incident, juste ce qu'il faut pour sauter sur un niveau d'énergie possible. Du point de vue quantique, on peut l'expliquer en utilisant la relation d'incertitude d'Heisenberg :

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h/2p$$

Comme le laps de temps pendant lequel la molécule s'approprie l'énergie nécessaire est très court, l'incertitude sur l'énergie est très grande. La molécule peut donc utiliser une partie de l'énergie incidente. Le photon qui a cédé une fraction de son énergie a maintenant une énergie $h\nu - \Delta E$, où ΔE représente un saut énergétique entre deux niveaux d'énergie permis (de rotation ou de vibration translation). Il est donc caractérisé par une fréquence plus faible (raies Stokes

Le phénomène aboutissant à la formation des raies Anti-Stockes est similaire .

Lorsqu'une molécule est dans un état excité -ce qui est très peu probable - elle peut se désexciter en donnant de l'énergie à un photon incident. Le photon a alors l'énergie $h\nu + \Delta E$. Ce qui se traduit en terme spectral par l'apparition de raies symétriques à celles de Stokes (par rapport à celle de Rayleigh ie la longueur d'onde incidente). Leur amplitude est toutefois faible (inférieure à celle des raies Stokes notamment) car conformément à la loi de répartition de Boltzmann la probabilité de présence des états excités est très faible

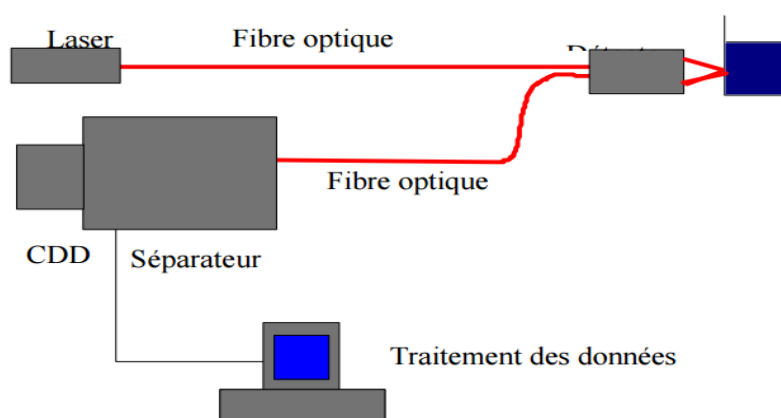


Figure II.6 : Schéma de principe du la spectroscopie Raman.

Le spectromètre Raman est constitué suivant le schéma précédent: les radiations d'une source laser puissante sont conduites dans une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser et provoquent son excitation. La lumière produite est recueillie par un capteur, puis acheminée par une fibre optique jusqu'au séparateur. Couplé à un détecteur celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement.

Les informations accessibles par spectrométrie Raman

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues :

- identification de phases ou de composés chimiques
- caractérisation des matériaux
- détermination de la structure moléculaire
- étude des systèmes amorphes et cristallins

La spectroscopie Raman fournit en effet des informations de natures différentes. Elle permet de caractériser aussi bien l'ordre à courte, qu'à moyenne ou grande distance. Le spectre Raman d'un composé indique donc aussi bien le type de liaison d'un composé que sa structure cristalline.

Ses performances sont particulièrement remarquables. Il s'agit de la méthode spectroscopique dotée de la meilleure résolution (un micron) pour l'identification et la caractérisation de composés ou de phases. Sa capacité à identifier les systèmes amorphes est également inégalée.

5. La diffraction des Rayons X

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

Le terme poudre signifie simplement que le faisceau incident tombe sur un ensemble de cristallites, orientées aléatoirement, suffisamment nombreuses pour que toutes les orientations soient réalisées. L'échantillon est plan, son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre et peut tourner autour de cet axe à une vitesse angulaire constante et réglable

□. La fente (F) d'entrée d'un compteur se déplace sur le cercle (c) à une vitesse 2 □ □

Les mouvements sont réglés de telle façon que si l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon est nul, la source (S), l'axe (C) et la fente (F) se trouvent rigoureusement dans le plan de référence SCP du diffractomètre, lorsque l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence θ , la fente du détecteur se trouve donc en position 2θ [15, 16].

Lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode de poudre fournit une série de couples (θ , I), la longueur d'onde étant connue, on peut donc convertir directement l'angle θ en distance inter réticulaire [17] par la formule suivante :

$$d_{hkl} = n\lambda / (2 \sin \theta) \quad \text{II. 4}$$

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

n: Nombre entier.

θ : Angle de diffraction.

d_{hkl} : Distance inter réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h , k , l

. Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme $I=f(2\theta)$, la figure II. 7.

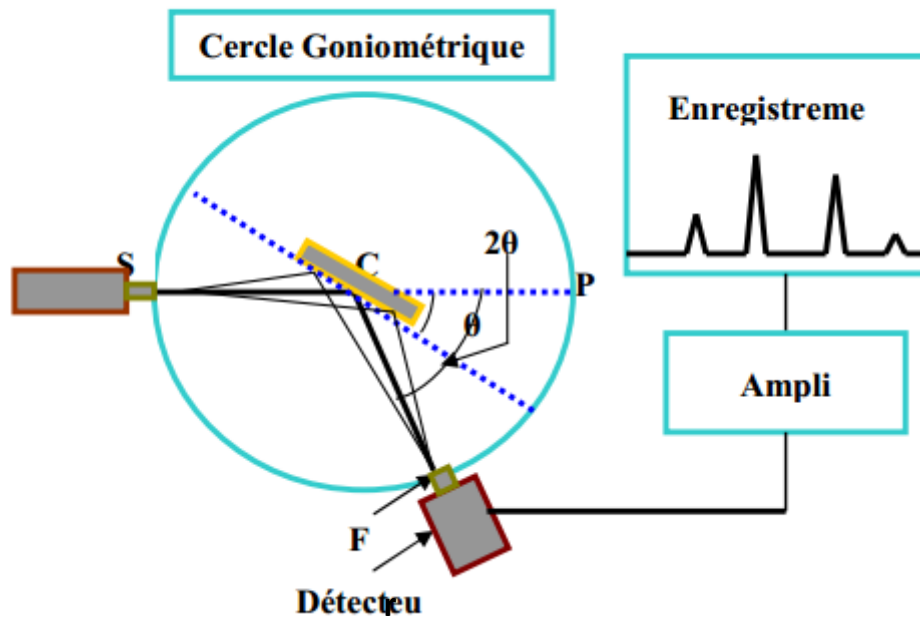


Figure II. 7 : Principe du diffractomètre à poudre.

6. Conclusion :

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

References bibliographiques

- [1] S-E. Park, K. Markowshi, S. Yoshikawa and L. E. Cross, Effect on electrical properties of Barium and Strontium additions in the Lead Lanthanum Zirconate Stannate Titanate system, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, p 407 (1997).
- [2] A. P. Singh, S. K. Mishra, D. Pandey, CH. D. Prasad and R. Lal, Low – temperature synthesis of chemically homogeneous Lead Zirconate Titanate (PZT) powders by a semi-wet method, *J. Mater. Science*, 28, p 5050 (1993).
- [3] S. Kalpakjian and S. R. Schmid, *Manufacturing processes for engineering materials* fourth edition, Prentice Hall, (2003).
- [4] R. B. Heslop and K. Jones, *Inorganic chemistry: a guide to advanced study*, Amsterdam-Oxford-New York, (1976).
- [5] F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry* (wiley eastern Ltd New Delhi) 3rd ed., p 422 (1976).
- [6] J. M. Haussoune, *Technique de l'ingénieur*, E1820-2 (1996).
- [7] J. M. HAUSSONNE, *Céramique pour l'électronique et l'électrotechnique*, presses polytechniques et universitaires Romandes, (2002).
- [8] *Les Céramiques Industrielles*, Etude réalisée par le CARMA, Centre d'animation régional en matériaux avancés, Applications industrielles et développements potentiels dans les Alpes-Maritimes, (1999).
- [9] G. CIZERON, le frittage sous son aspect physico-chimique, *L'industrie céramique*, 611, p 47 (1968).
- [10] L. E. DEPERO, L. SANGALETTI, F. PARMIGIANI, E. GIULOTTO and L. ROLLANDI, Structural modeling based on the oxygen sub lattice features in the perovskite family, *Material Research Society Symposium-Proceedings*, 453, p 461 (1997).
- [11] M. Lejeune and J. P. Boilot, Optimization of dielectric properties of Lead-Magnesium Niobate ceramics, *J. Am. Ceram. Soc. Bull*, (United states), 65, p 679 (1986).
- [12] S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Schulze and L. E. Cross, Dielectric properties of Lead-Magnesium Niobate ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, p 311 (1984).
- [13] H. Wang and W. A. Schulze, The role of excess Magnesium oxide or Lead oxide in determining the microstructure and properties of Lead Magnesium Niobate, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, p 825 (1990).
- [14] S. Zhang, Z. Zheng, J. Wang and J. Chen, Heterogeneous photo catalytic decomposition of benzene on lanthanum-doped TiO₂ film at ambient temperature, *Chemosphere* 65, p 2282 (2006).
- [15] L. Ben Amor, Détermination des propriétés diélectriques et piézoélectriques des céramiques : $x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3\text{-}z\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Nb}_{3/5})\text{O}_3$, Thèse de Magister. Université de Biskra (2005).
- [16] J. P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod, Paris, (1997).
- [17] J. L. Martin and A. George, *Caractérisation expérimentale des matériaux II*, presses polytechniques et universitaires Romandes, (1998).

Chapitre III

Résultats et discussions

1. Introduction

Les PZT sont utilisés pour la réalisation des capteurs piézoélectriques, des transducteurs piézoélectriques, des condensateurs, et aussi les applications en optoélectronique [1- 6]. Cette vaste utilisation des PZT en industrie est reliée à sa structure qui présente plusieurs phases en fonction de la température et la concentration [7]. Spécifiquement en fonction de température, les titan-zirconites de plomb subi une dislocation des octaèdres en changeant la structure à plusieurs types de symétries : orthorhombique, rhomboédrique, tétragonale ou bien même une transition de phase de structure ferroélectrique (orthorhombique, rhomboédrique ou tétragonale) au par électrique (cubique centrosymétrique) qui montre un comportement Ferro-Para électrique classique (normale). L'incorporation des dopants à la solution solide PZT change ce comportement classique au comportement relaxeurs [1, 2].

Dans le but de l'amélioration et de l'optimisation des caractéristiques fonctionnelles, des dopants entrent systématiquement dans les solutions solides PZT autant que donneurs, accepteurs ou à la fois des dopants donneurs et accepteurs pour trouver des applications industrielles qui obéissent aux demandes de cahier de charge.

Dans ce contexte, nous allons voir dans ce chapitre les résultats d'étude structurale et morphologique des différents nouveaux matériaux a base de PZT, dopée au site A de la pérovskite par Y^{3+} et Bi^{3+} et au même temps au site B avec Mn^{3+} et Sb^{5+} près de la zone morpho tropique (FMP) avec le rapport Zr/ Ti (53/47) pour avoir une région de coexistence de phase tétragonale et rhomboédrique.

2. Synthèse

La synthèse de nos échantillons en céramique a été faite par la méthode céramique (la voie solide), définie de façon détaillée, dans le chapitre II. La formule chimique de nos échantillons que nous avons choisie pour cette étude est : $Pb_{1-x} Y_{x/2} Bi_{x/2} [(Zr_{0.53} Ti_{0.47})]_{0.92} - (Mn_{1/3} Sb_{2/3})_{0.08} O_3$ où x est prend différentes valeurs $x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ successivement, cette formule est abrégée dans le texte comme suit PYB-ZTMS.

Le tableau III.1 illustre les différentes compositions à étudier dans ce travail. On note que la recherche des limites de la zone de coexistence nous a amené à ajouter des compositions à droite ou à gauche du diagramme ternaire.

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

N° d'échantillon	Matrice
A₀ (x=0.00)	Pb [(Zr _{0.53} Ti _{0.47})] _{0.92} - (Mn _{1/3} Sb _{2/3}) _{0.08} O ₃
A₁ (x=0.01)	Pb _{0.99} Y _{0.05} Bi _{0.05} [(Zr _{0.53} Ti _{0.47})] _{0.92} - (Mn _{1/3} Sb _{2/3}) _{0.08} O ₃
A₂ (x=0.02)	Pb _{0.98} Y _{0.01} Bi _{0.01} [(Zr _{0.53} Ti _{0.47})] _{0.92} - (Mn _{1/3} Sb _{2/3}) _{0.08} O ₃
A₃ (x=0.03)	Pb _{0.97} Y _{0.015} Bi _{0.015} [(Zr _{0.53} Ti _{0.47})] _{0.92} - (Mn _{1/3} Sb _{2/3}) _{0.08} O ₃
A₄ (x=0.04)	Pb _{0.96} Y _{0.02} Bi _{0.02} [(Zr _{0.53} Ti _{0.47})] _{0.92} - (Mn _{1/3} Sb _{2/3}) _{0.08} O ₃
A₅ (x=0.05)	Pb _{0.95} Y _{0.025} Bi _{0.025} [(Zr _{0.53} Ti _{0.47})] _{0.92} - (Mn _{1/3} Sb _{2/3}) _{0.08} O ₃

3. Résultats et discussion

✓ 3.1. Stabilité de la structure pérovskite après le dopage

Le tableau III.2 présente les fractions et les propriétés de chaque constituant de PYB-ZTMS qu'on va utiliser pour vérifier les conditions de stabilité de la structure pérovskite.

Tableau III.2 : Les fractions et les rayons atomiques des constituant PYB-ZTMS

	$R_{A_i} \text{ \AA}$	$R_{B_i} \text{ \AA}$	Nombre de valence	Echa A_0 où $x_1=0.00$	Echa A_1 où $x_1=0.00$	Echa A_2 où $x_2=0.01$	Echa A_3 où $x_3=0.02$	Echa A_4 où $x_1=0.03$	Echa A_5 où $x_1=0.04$
Pb	1,19		2	1	0,99	0,98	0,97	0,96	0,95
Y	0,90		3	0,00	0,05	0,01	0,015	0,02	0,025
Bi	1,03		3	0,00	0,05	0,01	0,015	0,02	0,025
Zr		0,72	4	0,4876	0,4876	0,4876	0,4876	0,4876	0,4876
Ti		0,605	4	0,4324	0,4324	0,4324	0,4324	0,4324	0,4324
Mn		0,66	3	0,0266	0,0266	0,0266	0,0266	0,0266	0,0266
Sb		0,60	5	0,0533	0,0533	0,0533	0,0533	0,0533	0,0533
O		1,4	2	/	/	/	/	/	/

3.1.1. Condition d'électro neutralité

Le tableau III.3 donne les résultats de la condition d'électro neutralité pour chaque échantillon de PYB-ZTMS étudié.

Tableau III.3 : Les conditions d'électro neutralité

	X	$\sum X_{A_i} * n_{A_i} + \sum X_{B_i} * n_{B_i}$
A_0	0.00	6,02
A_1	0,01	6,03
A_2	0,02	6,04
A_3	0,03	6,05
A_4	0,04	6,06
A_5	0,05	6,07

On observe que la somme de nombre de valence de la structure pérovskite des échantillons élaborés est augmenté avec l'augmentation du taux des dopants et autour d'une valeur de six pour chaque échantillon de A_0 à A_5 , même on note que l'échantillon A_0 est le plus neutre que les autres car $\sum X_{A_i} * n_{A_i} + \sum X_{B_i} * n_{B_i} = 6,02$.

Les valeurs de ce tableau sa confirme bien comme il faut la stabilité de critère de la condition d'électroneutralité de la structure pérovskite des échantillons étudiés.

3.1.2. Condition Stœchiométrique

Le tableau III.4 représente les résultats de la condition Stœchiométrique pour chaque échantillon de PYB-ZTMS étudié.

Tableau III.4 : Les conditions Stœchiométrique

	X	$\sum X_{Ai}$	$\sum X_{Bi}$
A ₀	0,00	1	1
A ₁	0,01	1	1
A ₂	0,02	1	1
A ₃	0,03	1	1
A ₄	0,04	1	1
A ₅	0,05	1	1

La somme des fractions X_{Ai} et X_{Bi} de la structure pérovskite est égale à 1 pour l'ensemble des échantillons, alors on dit que la condition stœchiométrique est vérifiée.

3.1.3. Condition Géométrique

Le tableau III.5 montre les résultats de la condition Stœchiométrique pour chaque échantillon de PYB-ZTMS étudié.

Tableau III.5 : Les conditions géométriques

	X	t
A ₀	0,00	0,873
A ₁	0,01	0,872
A ₂	0,02	0,872
A ₃	0,03	0,871
A ₄	0,04	0,870
A ₅	0,05	0,869

D'après les valeurs de facteur de tolérance regroupée dans le tableau III.5, on observe clairement que les valeurs de ce facteur sont inférieures à 1 pour l'ensemble des échantillons de PYB-ZTMS étudié, ce qui confirme que les compositions céramiques qu'on a sélectionnées pour cette étude sont stables en terme géométrique, car la structure pérovskite sera plus stable que t est proche de 1.

D'après Goldschmidt [8] La structure pérovskite est stable si : $0.8 < t < 1.09$ et cela est vérifié dans les 6 nuances.

Donc on peut synthétiser ces échantillons en céramiques car toutes les compositions obéissent aux conditions de stabilité d'une pérovskite.

✓ 3.2. Etude morphologique des céramiques PYB-ZTMS

3.2.1. La densité

L'augmentation de la densité implique une diminution du nombre et de dimension des pores, donc le volume de la maille diminue et par conséquent la structure devient plus compacte.

La variation de la densité en fonction du taux des dopants x (%), des différentes compositions frittées à 1100 °C est illustrée sur les figures III.1.

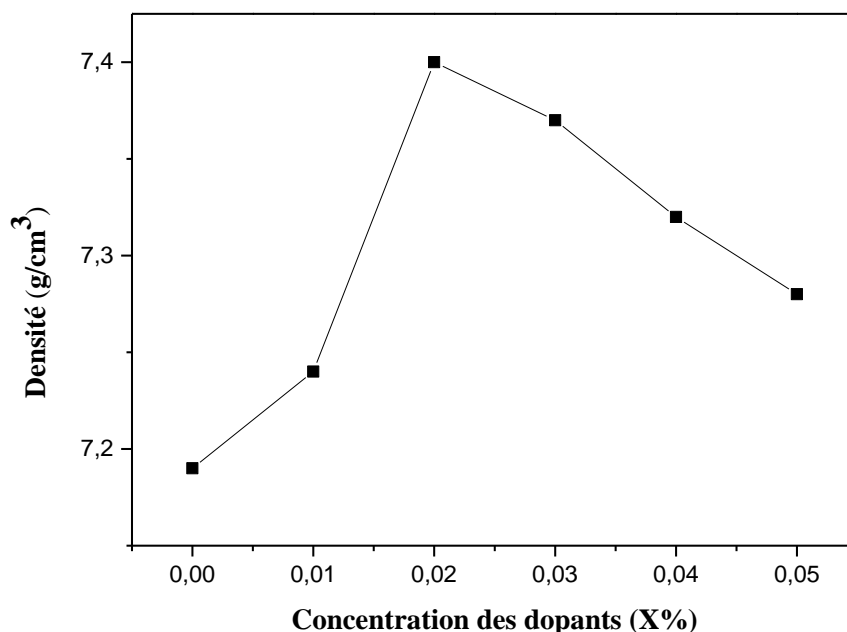


Figure III.1 : Evolution de la densité en fonction du taux de dopage.

La figure III.1 montre que la densité augmente avec l'augmentation de la concentration des dopants jusqu'à atteindre une valeur maximale de 7.4 g/cm³ à $x = 2$ % (92.5 % de la densité théorique), donc l'échantillon A₃ est l'échantillon le plus dense.

3.2.2. La porosité

La figure III.2 présente la variation de la porosité en fonction de la concentration des dopants pour les échantillons en céramiques frittés à 1100 °C. Nous constatons que l'allure de la courbe de la porosité est l'inverse de celle de la densité, elle diminue jusqu'à un minimum pour l'échantillon où le taux de dopage égal à 2 %, qui correspond à la densité maximale puis elle augmente.

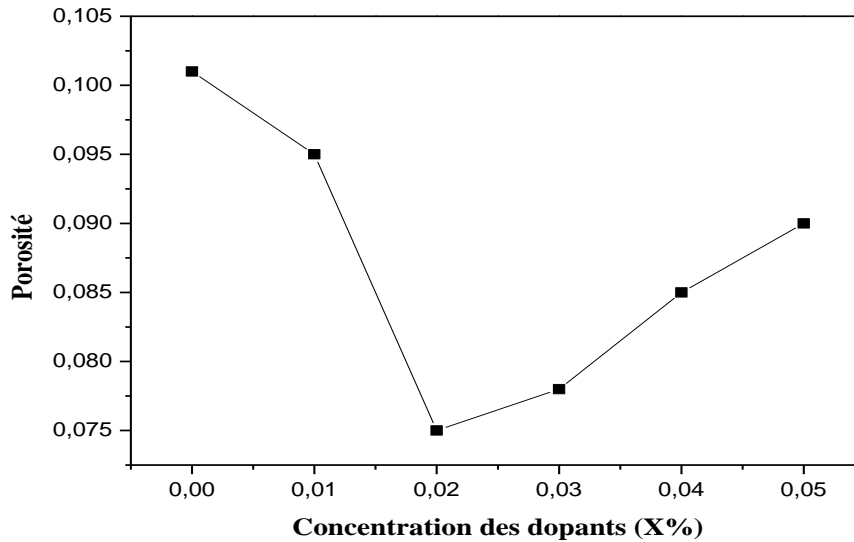


Figure III.2 : Evolution de la porosité en fonction du taux de dopage.

3.2.3. Analyses par diffraction des rayons X

Afin d'établir la ligne de transition de phase de nouveau matériau de céramique de type Zirconate-Titanate de Plomb contenant des dopants tels que l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 , l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 , l'oxyde de manganèse Mn_2O_3 , l'oxyde d'antimoine Sb_2O_5 , nous avons entrepris une étude par la méthode "d'addition géométrique".

En dessous de la température de Curie, la structure de la céramique piézoélectrique de type PZT se présente sous la forme de deux phases: l'une tétragonale (T) correspondant à la composition riche en Titane, l'autre rhomboédrique (R) correspondant à la composition riche en Zirconium. Dans la structure rhomboédrique (R), la raie (200) reste inchangée (fig. III.3-a). Dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002) [9] (fig. III.3-b).

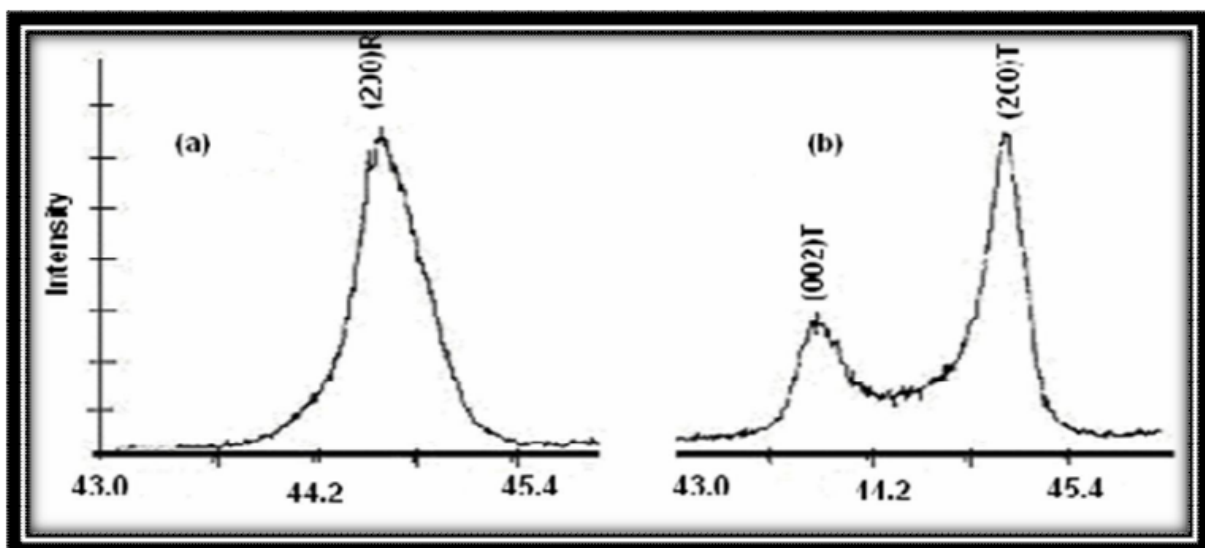


Figure III.3 : Spectres de diffraction typiques des phases : tétragonale (T) et rhomboédrique (R).

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

L'allure des raies diffractées par les échantillons où coexistent les deux phases tétragonale et rhomboédrique (T+R) peut être représentée par trois types de diagramme de diffraction [10] (fig. III.4-a, b, c).

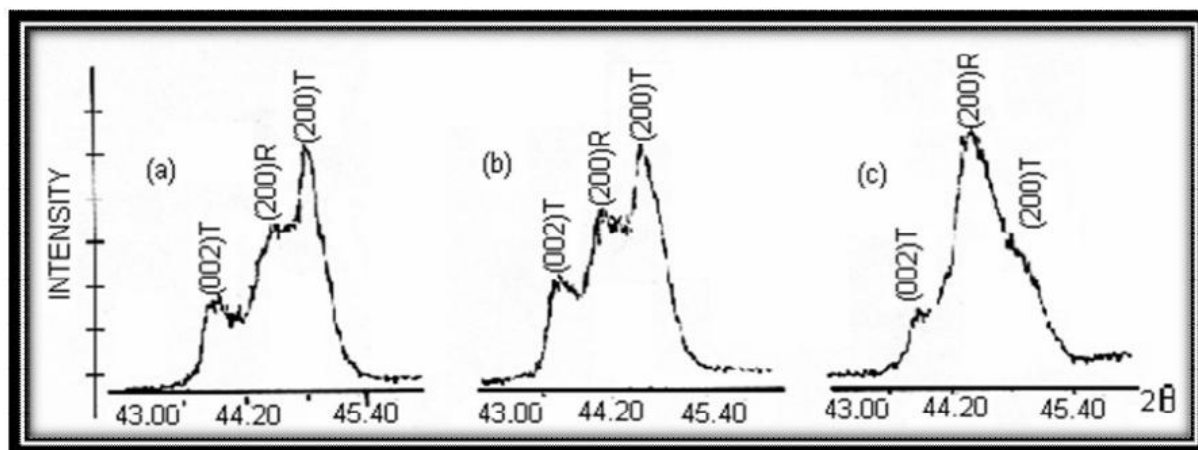


Figure III.4: Les différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R).

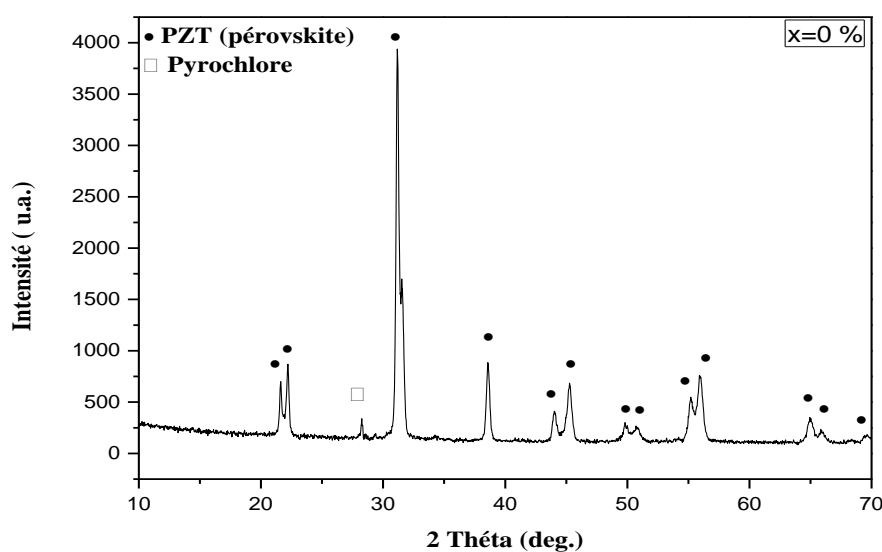
Il est à noter que de nombreux chercheurs ont reporté que la coexistence des phases tétragonale (T) et rhomboédrique (R) peut être détecté dans plusieurs régions du spectre de rayons X, elle n'est pas comprise dans telle ou telle région du spectre. Le tableau III.6 ci-dessous résume les régions en 2θ les plus importantes de coexistence des phases R et T.

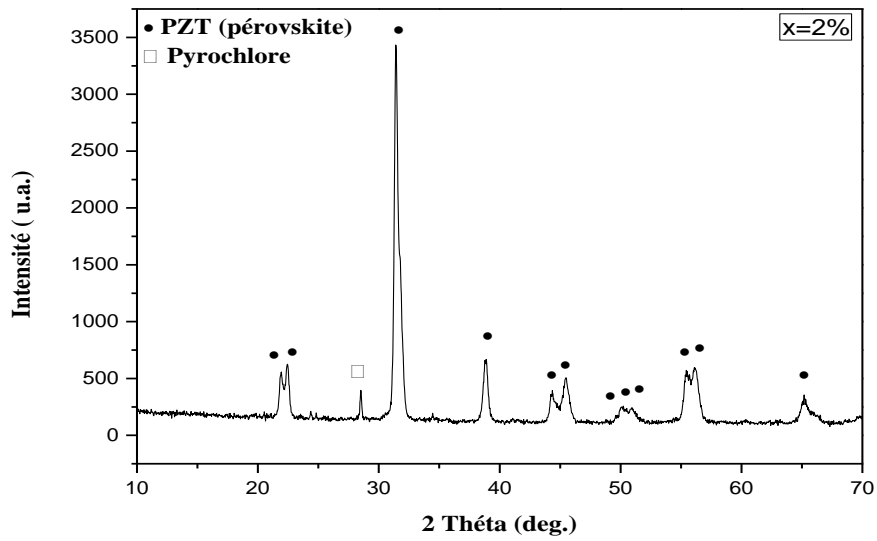
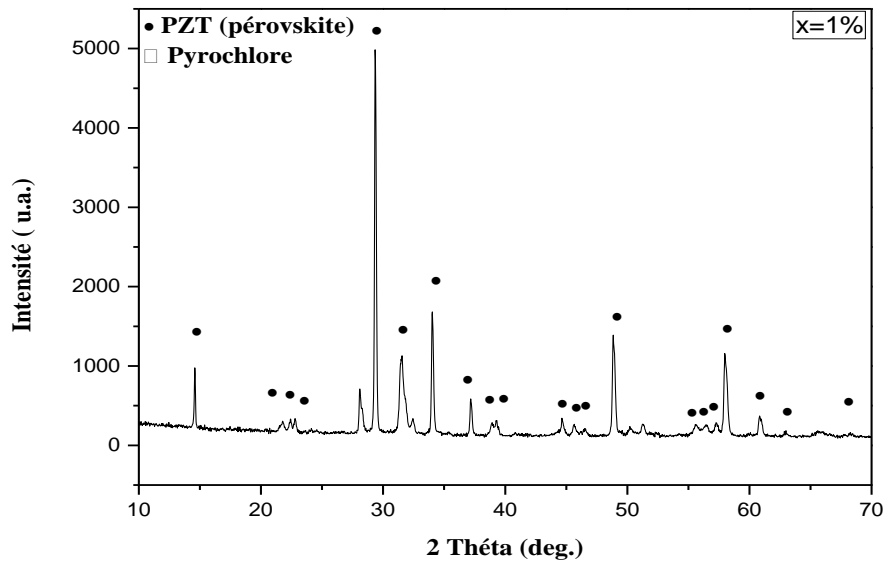
Tableau III.6 : Région de coexistence des phases Tétragonale-Rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant.

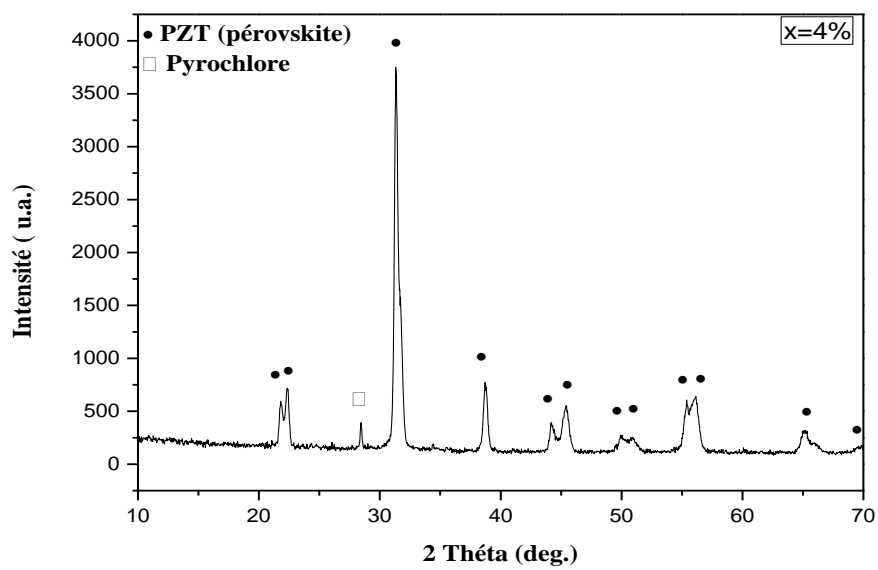
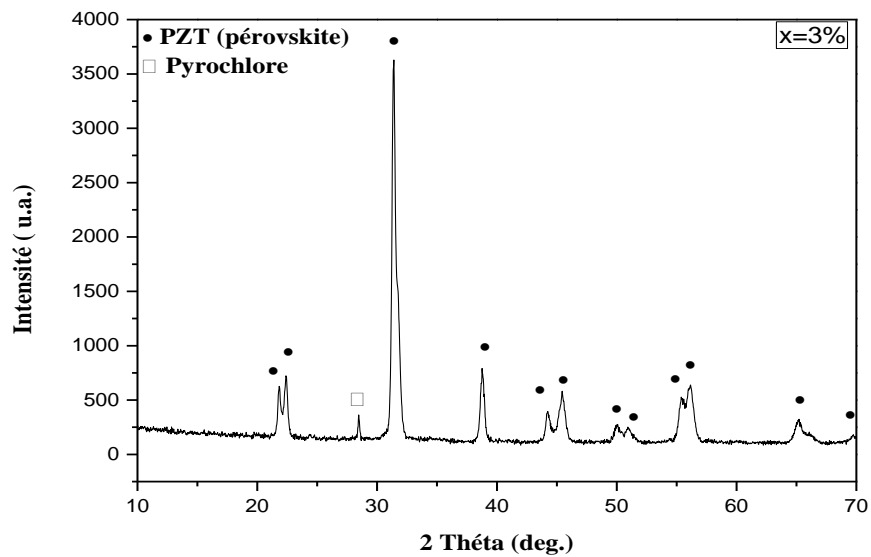
2θ	$(HKL)_T$	$(HKL)_R$
21-23	(001) et (100)	(100)
30-33	(101) et (110)	(110) et (10-1)
37-40	(111)	(111) et (11-1)
43-47	(002) et (200)	(200)
53-56	(112) et (211)	(211), (2-1-1) et (21-1)

Les compositions frittées $\text{Pb}_{1-x} \text{Y}_{x/2} \text{Bi}_{x/2} [(\text{Zr}_{0.53} \text{Ti}_{0.47})]_{0.92} - (\text{Mn}_{1/3} \text{Sb}_{2/3})_{0.08} \text{O}_3$ sont soigneusement broyées, puis analysés par diffraction des rayons X pour établir les phases cristallographiques: tétragonale, rhomboédrique et tétragonale-rhomboédrique. Les échantillons frittés ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D500 utilisant le rayonnement K_α du cuivre ($\lambda_{\text{Cu K}\alpha 1}$: 1.54056 Å). Les diagrammes de diffraction sont enregistrés dans le domaine angulaire $0^\circ < 2\theta < 70^\circ$ qui semble être suffisant pour l'identification des différentes phases. La diffraction des rayons X sur tous les échantillons de PYB-ZTMS est effectuée à l'ambiante.

Les résultats des rayons X (DRX) des échantillons céramiques PZT dopées avec différentes quantités d'addition YBMS sont présentés sur la figure III. 5 et le tableau III. 7. On constate à partir de cette figure, les échantillons étaient tous de la phase pure de pérovskite sans autres impuretés telles que la phase pyrochlore. En outre, les échantillons frittés à 1100 °C sont cristallisés avec une phase tétragonale qu'est caractérisée généralement par des pics séparés : (100), (001) à environ $2\theta = 22^\circ$ et (200), (002) à environ $2\theta = 45^\circ$, ce qui indique que la formation de la phase tétragonale n'est pas affectée par l'addition du dopant YBMS.







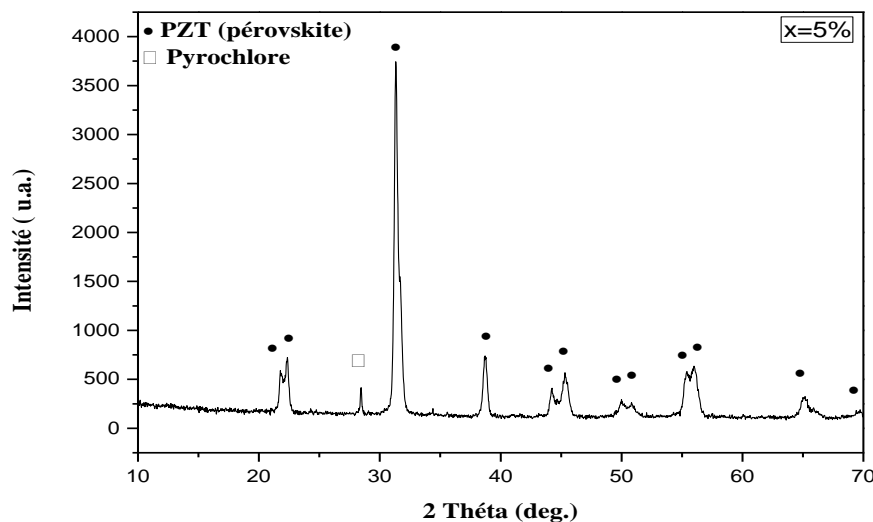


Figure III.5 : Les diagrammes de rayons X des céramiques de PZT-SFN frittés à 1100°C.

Tableau III.8: Nature des phases cristallographiques à 1100 °C.

Echantillon	Taux des dopants x (%)	Nature des phases
A ₀	0	T
A ₁	1	T
A ₂	2	T
A ₃	3	T
A ₄	4	T
A ₅	5	T

D'après la nature des phases cristallographiques obtenues et illustrées par DRX et dans le tableau III.8, on constate que la structure cristalline pour l'ensemble des échantillons synthétisés à la température de frittage 1100 °C et à différents taux de concentration des dopants est cristallisée dans une structure tétragonale.

3.2.4. Evolution de paramètres de maille

L'analyse cristallographique à été réalisée pour les six compositions dopées avec YBMS de la solution $Pb_{1-x} Y_{x/2} Bi_{x/2} [(Zr_{0.53} Ti_{0.47})]_{0.92} - (Mn_{1/3} Sb_{2/3})_{0.08} O_3$ qui à été frittée à 1100 °C. Les paramètres de maille a_T , c_T de la structure tétragonale des PYB-ZTMS ont été calculés à partir des angles de diffraction (2θ), la figure III.6 résume les résultats de cette analyse.

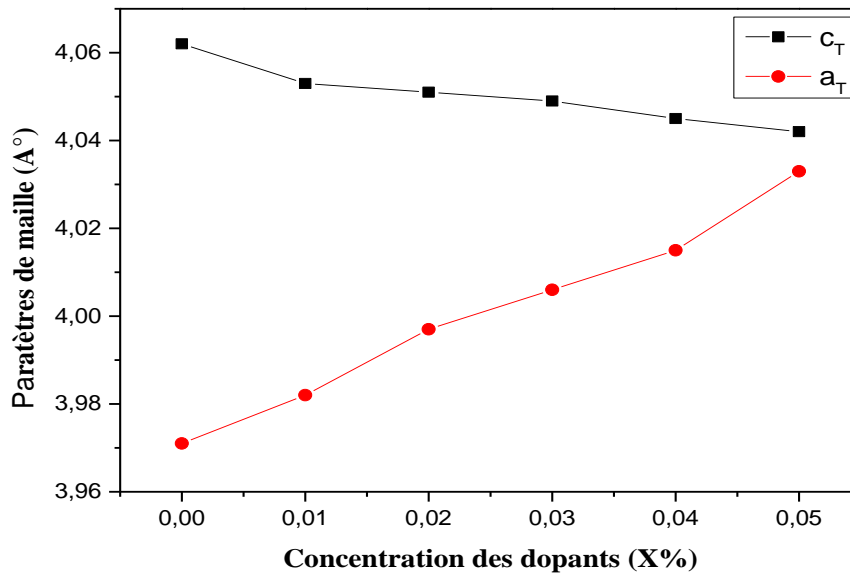


Figure III.6 : Evolution des paramètres de maille des céramiques PYB-ZTMS frittés à 1100°C.

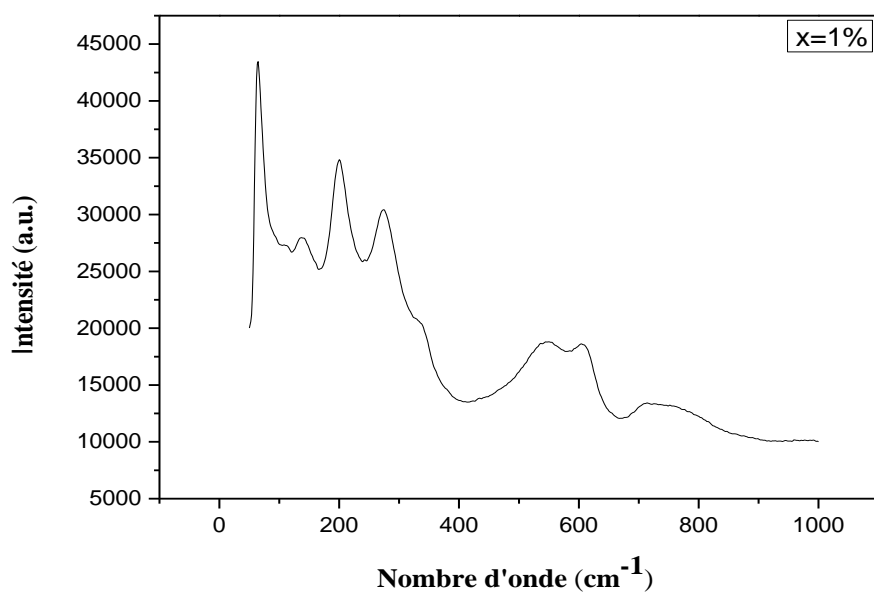
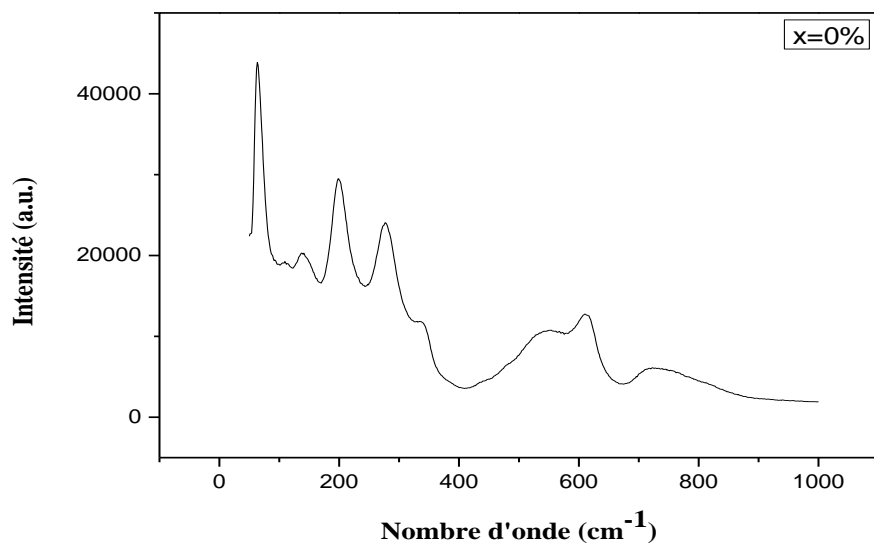
Nous remarquons que les paramètres de maille sont très sensibles à la variation de la composition des dopants. Les deux paramètres a_T et c_T l'un est croit et l'autre décroît respectivement en fonction de l'augmentation de la concentration des dopants. La variation de ces paramètres est reliée à la distorsion de la structure tétragonale, défini par le rapport c_T/a_T , qui diminue lorsque la concentration des dopants croit.

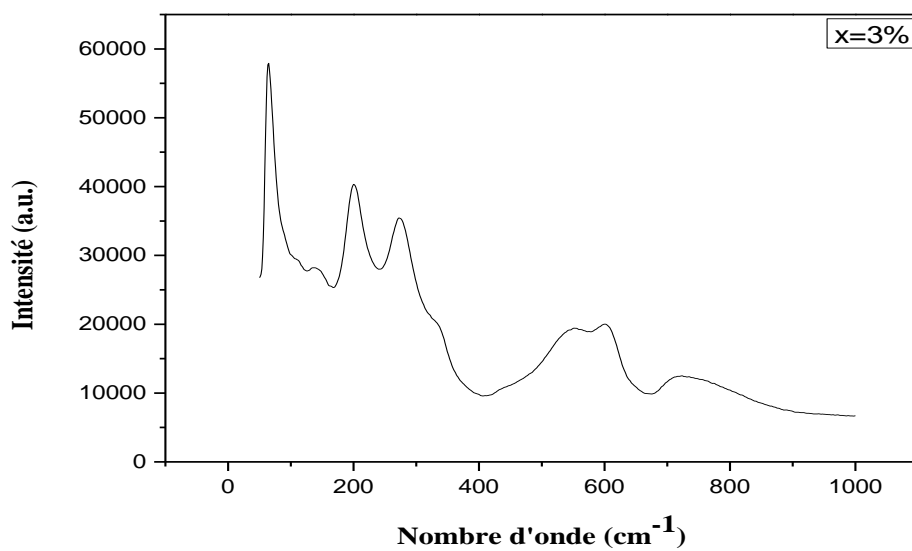
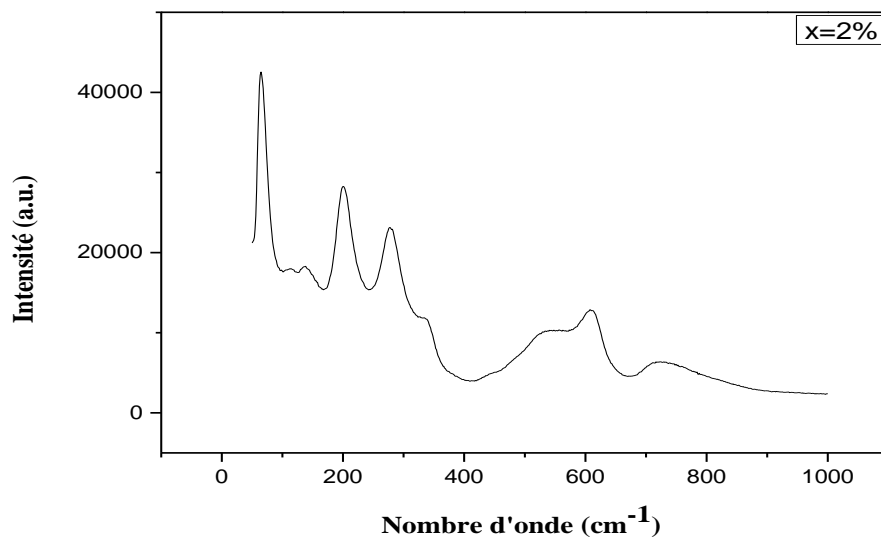
L'influence de la substitution des dopants sur les paramètres de maille peut être expliquée selon Goldschmidt par la différence entre les rayons ioniques des différents dopants.

3.2.5. Spectroscopie Raman

La spectroscopie et la micro spectroscopie Raman sont des méthodes non destructives d'observation et de caractérisation de la composition moléculaire et de la structure externe d'un matériau. Elles exploitent le phénomène physique selon lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière y circulant. Ce décalage en fréquence correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu, et donne des informations sur le milieu traversé. Ces informations et notamment l'analyse de ce décalage permettent de remonter à certaines propriétés du matériau (milieu traversé) à caractériser.

Nous avons utilisé la spectroscopie Raman afin de confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X c'est-à-dire la cristallisation de PYB-ZTMS.





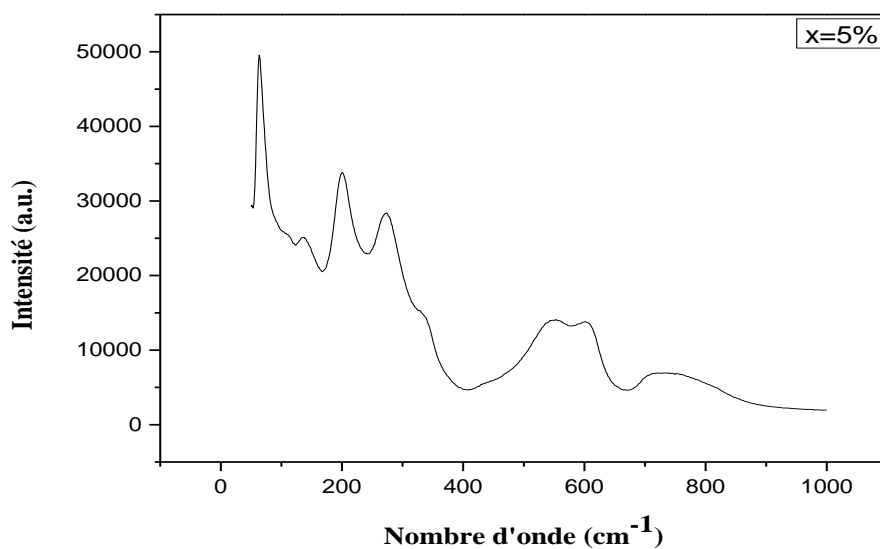
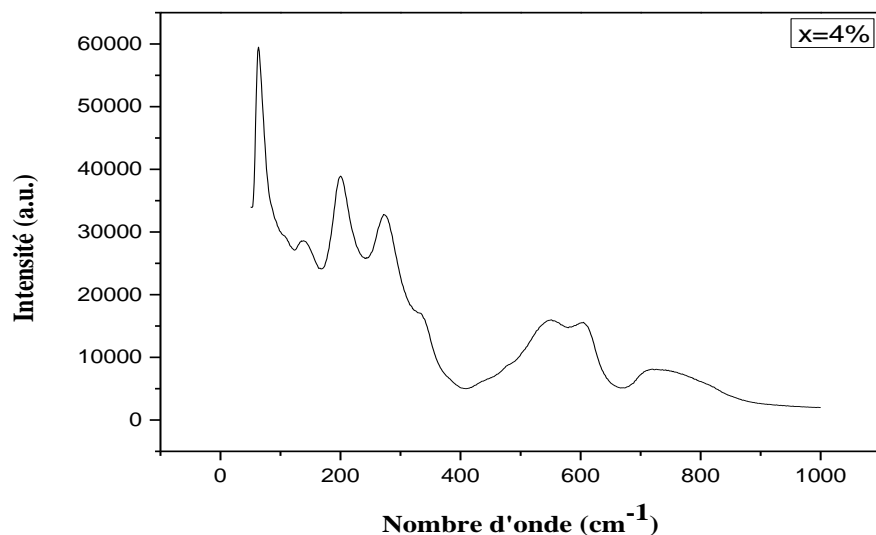


Figure III.7 : Les spectres Raman obtenus pour les échantillons en céramique de PYB-ZTMS frittés à 1100°C.

Les spectres Raman à température ambiante enregistrés dans la gamme de nombre d'onde 0-1000 cm^{-1} pour les poudres de PZT modifiées par la présence de Y^{3+} , Bi^{3+} , Mn^{3+} et Sb^{5+} comme dopants sont représentés sur la figure III.7. Les spectres montrent des pics autour de 204, 225, 265, 325, 425, 558, 706 et 759 cm^{-1} , ce qui correspond bien aux pics typiques de Raman pour la pérovskite PZT [11-13]. Chaque pic représente le mode vibratoire actif Raman pour un échantillon donné, ce qui suggère que les échantillons sont purs et ne contiennent aucune inhomogénéité de composition.

Les spectres Raman montrent également et clairement quelque soit la valeur de concentration des dopants x %, la structure cristalline des PYB-ZTMS non change pas est reste stable c.à.d. tétragonale. Les valeurs des vibrations de Raman de nos échantillons sont groupées dans le tableau III.9, ces valeurs sont confirmées que les échantillons de PYB-ZTMS étaient exempts d'inhomogénéité de composition.

Tableau III.8: Mode de vibration Raman pour les PZT modifiés par Y^{3+} , Bi^{3+} , Mn^{3+} et Sb^{5+} dans la gamme de 200-1000 cm^{-1} [13-30].

Nombre d'onde Raman (cm^{-1})	Mode de vibration	Structure cristalline
204	BO ₆ Rotation	Tétragonale
225	BO ₆ Rotation	Rhomboédrique
265	B-Localisé	Rhomboédrique ou Tétragonale
325	BO ₆ Rotation	Rhomboédrique ou Tétragonale
425	O-B-O Pliant (Recourbement)	Rhomboédrique ou Tétragonale
558	O-B-O Pliant (Recourbement)	Rhomboédrique
706	O-B-O Pliant (Recourbement)	Tétragonale
759	B-O Etirage	Rhomboédrique

References bibliographiques

- [1] J. M. Hassonne, Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique, French Edition, Octobre 2002.
- [2] J. M. Hassonne, J. L. Barton, P. Bowen, C. P. Carry, Céramiques et verres, Presses polytechniques et universitaires, EPFL (Lausanne- Suisse), Octobre 2005
- [3] L.H. Parker, A.F. Tasch, IEEE Circuits Devices Mag., 1, p 17 (1990).
- [4] T. Hawaguchi, H. Adachi, K. Setsone, O. Yamazaki, K. Wasa, Appl. Opt. 23, p. 2187 (1984).
- [5] K. K. Deb, Ferroelectrics, 82, p 45 (1988).
- [6] D. C. Hill, H.L. Tuller, Ceramic Sensors: Theory and Practice, Marcel Dekker, New York, (1988).
- [7] G.H. Haertling, Ferroelectrics, 75, p 25 (1987).
- [8] V. M. Goldschmit, Geochem, Vert. Elem., 8, p 7 (1927),
- [9] L. Qian, Microstructural characteristics and electrical properties of $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3(0.1-x)\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_30.9\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ high power piezoelectric ceramics, Mat. Sc. Eng., 163, p 145 (2009).
- [10] H. Lian-Xing and L. Cheng-En, Effects of addition of MnO on piezoelectric properties of lead zirconate titanate, J. Mat. Sc., 35, p 2477 (2000).
- [11] A.G. Souza Filho, K.C.V. Lima, A.P. Ayala, I. Guedes, P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, J. Mendes Filho, E.B. Araújo, and J.A. Eiras, Raman scattering study of the $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ system: Rhombohedral-monoclinic-tetragonal phase transitions, Phys. Rev. B, 66, p 1321 (2002).
- [12] J. Frantti, V. Lantto, S. Nishio, and M. Kakihana, Effect of A- and B- cation substitutions on the phase stability of PbTiO_3 ceramics, Phys. Rev. B, 59, p 12 (1999).
- [13] A. Kumar and S.K. Mishra, Effects of Sr^{2+} substitution on the structural, dielectric, and piezoelectric properties of PZT-PMN ceramics, Inte. Jour. Mine. Metal. Mater, 21, p 175 (2014).
- [14] B. Noheda and D.E. Cox, Bridging phases at the morphotropic boundaries of lead oxide solid solutions, Phase Transitions, 79, p 5 (2006).
- [15] G. Burns, J.A. Sanjurjo, and E. López-Cruz, High-pressure Raman study of two ferroelectric crystals closely related to PbTiO_3 , Phys. Rev. B, 30, p 7170 (1984).
- [16] J.A. Sanjurjo, E. López-Cruz, and G. Burns, Pressure dependence of the line width of the soft phonons in PbTiO_3 , Solid State Commun., 48, p 221 (1983).
- [17] C.H. Perry and D.B. Hall, Temperature dependence of the Raman spectrum of BaTiO_3 , Phys. Rev. Lett., 15 p 700 (1965).
- [18] L.M. Li, Y.J. Jiang, and L.Z. Zeng, Temperature dependence of Raman spectra in BaTiO_3 , J. Raman Spectrosc., 27, p 503 (1996).
- [19] G. Burns and B.A. Scott, Lattice modes in ferroelectric perovskite: PbTiO_3 , Phys. Rev. B, 7, p 3088 (1973).

- [20] G. Burns and B.A. Scott, Raman spectra of polycrystalline solids: application to the $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ system, *Phys. Rev. Lett.*, 25, p 1191 (1970).
- [21] Y. Ikeuchi, S. Kojima, and T. Yamamoto, Raman scattering study of cubic to tetragonal phase transitions of Ti-rich Pb ($\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}$) O_3 , *J. Appl. Phys.*, 36, p 2985 (1997).
- [22] M. El Marssi, R. Farhi, X. Dai, A. Morell, and D. Viehland, A Raman scattering study of the ferroelectric ordering in rhombohedral and tetragonal La-modified lead zirconate titanate ceramics, *J. Appl. Phys.*, 80, p 1079 (1996).
- [23] H.Q. Fan, W.Q. Jie, C.S. Tian, L.T. Zhang, and H.E. Kim, Domain morphology and field-induced phase transition in ‘two phase zone’ of PZN-based ferroelectrics, *Ferroelectrics*, 269, p 33(2002).
- [24] A.M. Glazer, P.A. Thomas, K.Z. Baba-Kishi, G.K.H. Pang, and C.W. Tai, Influence of short-range and long-range order on the evolution of the morphotropic phase boundary in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, *Phys. Rev. B*, 70, p 184123 (2004).
- [25] R. Loudon, The Raman effect in crystals, *Adv. Phys.*, 13, p 423 (2001).
- [26] H.X. Zhang, A. Uusimaki, S. Leppavuori, and P. Karjalainen, Phase transition revealed by Raman spectroscopy in screen- printed lead zirconate titanate thick films, *J. Appl. Phys.*, 76, p 4294 (1994).
- [27] D. Bauerle and A. Pinczuk, Low frequency vibrational modes and the phase transitions of rhombohedral $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, *Solid State Commun.*, 19, p 1169 (1976).
- [28] J. Frantti and V. Lantto, Structural studies of Nd-modified lead zirconate titanate ceramics between 11 and 680 K at the morphotropic phase boundary, *Phys. Rev. B*, 56, p. 221 (1997).
- [29] A.G. Souza Filho, P.T.C. Freire, J.M. Sasaki, I. Guedes, J. Mendes Filho, F.E.A. Melo, E.B. Araújo, and J.A. Eiras, A Raman investigation of $\text{PbZr}_{0.94}\text{Ti}_{0.06}\text{O}_3$ ceramics under high-pressure, *Solid State Commun.*, 112, p 383 (1999).
- [30] C.M. Foster, Z. Li, M. Grimsditch, S.K. Chan, and D.J. Lam, Anharmonicity of the lowest-frequency $\text{A}_1(\text{TO})$ phonon in PbTiO_3 , *Phys. Rev. B*, 48, p 10160 (1993).

Conclusion général

Au cours de ce mémoire, nous nous sommes d'abord intéressés à la synthèse d'un nouveau matériau de type céramique à base de PZT selon la formule $\text{Pb}_{1-x} \text{Y}_{x/2} \text{Bi}_{x/2} [(\text{Zr}_{0.53} \text{Ti}_{0.47})]_{0.92} - (\text{Mn}_{1/3} \text{Sb}_{2/3})_{0.08} \text{O}_3$ avec x prend les valeurs 0.00; 0.01; 0.02; 0.03; 0.04; 0.05 successivement. L'influence de la concentration des dopants $x\%$ du matériau synthétisé a été étudiée et examinée en détail dans l'objectif d'évaluer les propriétés structurales et morphologiques de ces matériaux.

Les compositions élaborées sont des céramiques de type PZT dopées et frittées à 1100 °C, substituée par un mélange accepteurs et donneurs des dopants en site A et B de la structure pérovskite à 0.00; 0.01; 0.02; 0.03; 0.04; 0.05 en masse d'une matrice dopante YBMS. L'objectif principal de cette étude, est de déterminer le taux des dopants qui engendre une céramique plus dense et de visualisé l'effet des dopants sur la stabilité de la structure cristallographique de ces nouveaux composés en céramique PYB-ZTMS. Plusieurs analyses ont été utilisées pour l'identification morphologique et structurale telles que: la diffraction des rayons X et la Spectroscopie Raman.

Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit:

- L'effet du taux des dopants sur la densité et la porosité a été étudié afin d'atteindre le taux de dopage optimale. Ce taux où $x = 2\%$ (échantillon A_2) correspond à la valeur maximale de la densité, donc la valeur minimale de la porosité et correspond aussi au produit de meilleure qualité physique.
- L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) confirme la pureté de nos échantillons et montre une stabilité de la structure cristalline par la présence de la phases tétragonale pour l'ensemble des échantillons synthétiser à différent taux des dopants.
- Les paramètres de maille sont très sensibles à la variation de la composition des dopants, cette sensibilité est due aux paramètres a_T et c_T respectivement l'un est croit et l'autre décroît en fonction de l'augmentation de la concentration des dopants.
- La spectroscopie Raman est utilisée afin de confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X c'est-à-dire la structure cristalline de non échantillons de PYB-ZTMS est confirmée par la présence de la phase tétragonale.