



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
JE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة قاصدي مرباح ورقلة
UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA



FACULTE DES SCIENCES APPLIQUEES
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

THÈSE EN VUE DE L'OBTENTION D'UN DIPLÔME DE DOCTORAT (LMD)

Spécialité : Procédés, Environnement et Matériaux

Intitulé

Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau de céramiques
piézo-électriques : $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3-x\text{GdMnO}_3$

Présentée et Soutenue publiquement par :

BAKHALED YAMNA

Le : 27 /06/ 2022

Devant le jury composé de :

M ^{me} . Z.GHIABA	Professeur	Université'Ouargla	Présidente
M ^r . L.HAMZIOUI	Professeur	Université de M'Sila	Rapporteur
M ^r . D.CHEBLI	Professeur	Université de Setif 1	Examinateur
M ^r . O.BACHA	MCA	Université d'Ouargla	Examinateur
M ^r . A.HENNI	MCA	Université'Ouargla	Examinateur
M ^{elle} . N.CHAOUCH	MCA	Université'Ouargla	Examinatrice

Année universitaire : 2021 – 2022

REMERCIEMENTS

Bien qu'il s'agisse d'une des premières pages de ce manuscrit de thèse, c'est aussi la dernière page que j'ai rédigé. C'est pourquoi, quand j'en suis arrivé à l'écrire, je me suis dit que la fin de l'aventure de la thèse était proche. J'ai repensé à tous les moments passés et, avant d'entamer une nouvelle expérience, j'ai naturellement souhaité remercier les personnes qui m'ont permis de réaliser le travail dont ce manuscrit est le reflet. Par ces quelques mots, croyez bien que je vous exprime toute ma gratitude.

En premier lieu, je tiens à remercier très chaleureusement Messieurs HAMZIOUI Louaneset KAHOUL Fares pour le soutien scientifique, et pour ses précieux conseils et aussi ses encouragements.

Mes plus vifs remerciements vont aussi à Madame GHIABA Zineb pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury, Madame CHAOUCH Noura et Messieurs BACHA Oussama, HENNI Abdellah, CHEBLI Derradjiprofesseur de l'Université de Sétif pour avoir accepté d'être membre de mon jury.

Je suis reconnaissant envers Monsieur HAMZAOUI Ahmed Hichem, Professeur de l'Université de Tunis, qui m'a aidé à l'accomplissement de ce travail dans la partie caractérisation.

Naturellement, je m'adresse mes plus vifs remerciements à mon mari Mohamed Lazhar, pour sa présence, ses précieux conseils et son soutien sans faille au cours de la préparation de cette thèse.

Enfin, je remercie mon père pour ses constants encouragements ainsi que tous les membres de ma famille **Bakhaled** et belle famille **Messiaid**.

Résumé

Ce travail a pour objectif, d'élaborer, de synthétiser et d'étudier les propriétés diélectriques, d'un nouveau matériau en céramique de type PZT de structure pérovskite dans le système ternaire :

$(1-X) \text{Pb} (\text{Zr}_{0.53} \text{Ti}_{0.47}) \text{O}_3\text{-XGdMnO}_3$ Avec $0\% \leq x \leq 5\%$.

Les échantillons élaborés pour cette étude ont été préparés par la méthode de synthèse par la voie solide. Un traitement thermique a été appliqué sur ces échantillons à différentes températures (1100°C, 1150 °C et 1180 °C).

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées dans cette étude, telle que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX ou EDS) et les mesures électriques.

Les résultats des rayons X (DRX), révèlent que pour l'ensemble des échantillons ont une phase de pérovskite pure de symétrie tétragonale. La masse volumique a été obtenue égale à 7.22 g/cm³ qui correspond ($\approx 94\%$ de la masse volumique théorique).

L'étude des propriétés diélectriques de tous les échantillons a montré une forte permittivité diélectrique ($\epsilon_r = 475324$) et un faible facteur de dissipation ($\text{tg } \delta = 6\%$) pour la composition $x=4\%$.

Mots clés : Propriétés diélectriques, PZT, structure pérovskite, diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), permittivité diélectrique, facteur de dissipation.

ABSTRACT

The objective of this work to elaborate, synthesize and study the dielectric properties of a new PZT type ceramic material with a perovskite structure in the ternary system:



The samples elaborated for this study were prepared by the solid-state synthesis method. Heat treatment was applied to these samples at different temperatures (1100°C, 1150°C and 1180°C).

Different characterization techniques were used in this study, such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX or EDS) and electrical measurements.

The X-ray results (XRD), reveal that for all the samples have a pure perovskite phase of tetragonal symmetry. The density was obtained equal to 7.22 g/cm³ which corresponds to (≈94% of the theoretical density).

This study of the dielectric properties of all the samples showed a high dielectric permittivity ($\epsilon_r = 475324$) and a low dissipation factor ($\text{tg } \delta = 6\%$) for the composition $x=4\%$.

Keywords: Dielectric properties, PZT, perovskite structure, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), dielectric permittivity, dissipation factor.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو التحضير و تركيب ودراسة الخواص لمادة سيراميك جديدة من نوع PZT ذات بنية بيروفسكايت في النظام الثلاثي: $(1-X)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3\text{-XGdMnO}_3$ مع $0\% \leq x \leq 5\%$

تم تحضير هذه العينات للدراسة بطريقة تركيب الحالة الصلبة و تم تطبيق المعالجة الحرارية لهذه العينات عند درجات حرارة مختلفة (1100 درجة مئوية ، 1150 درجة مئوية و 1180 درجة مئوية) باستخدام تقنيات التوصيف المختلفة ، مثل حيود الأشعة السينية (XRD) ، والمسح المجهر الإلكتروني (SEM) ، والتحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX أو EDS) والقياسات الكهربائية.

حيث كشفت نتائج الأشعة السينية (XRD) أنه بالنسبة لجميع العينات لديها طور بيروفسكايت نقي من تناظر رباعي الزوايا. وتم الحصول على كتلة حجمية تساوي 7.22 غ / سم³ التي توافق (≈94% من الكتلة الحجمية النظرية).

كما أظهرت الدراسة الخواص العازلة لجميع العينات سماحية عازلة عالية ($\epsilon_r = 475324$) وعامل تبديد منخفض ($\text{tg}\delta = 6\%$) للتركيبية $x = 4\%$

الكلمات المفتاحية: الخصائص العازلة ، PZT ، هيكل البيروفسكايت ، حيود الأشعة السينية (XRD) الفحص المجهر الإلكتروني (SEM) ، سماحية العزل الكهربائي ، عامل التبديد

Sommaire

Remerciements	i
Résumé	ii
Abstract	iii
ملخص	iv
Sommaire	v
Liste des figures	viii
Liste des tableaux	ix
Liste des symboles	x

Introduction Générale	01
Références bibliographiques	03

Chapitre I : Eléments bibliographiques

I.1. Introduction	05
I.2. Diélectriques	06
I.3. Céramiques	06
I.4. Propriétés des céramiques	06
I.4.1. Propriétés Générales...	07
A- la microstructure	07
B-.Liaison chimique	07
I.4.2. Propriétés Physiques	08
I.4.2.1. La di-électricité	08
A. La permittivité diélectrique (ϵ_r)	09
B. L'angle de perte ($\text{tg}\delta$).	11
C. La Rigidité diélectrique	12
D. La résistance d'isolement, La résistivité (ρ) et la conductibilité (γ) électrique	12
I.4.2.2. La polarisation diélectrique	12
I.4.2.3. La Piézoélectricité	14
A. Définition	14
B. La piézoélectricité naturelle	15
C. Origine de la piézo-électricité	16
D. Matériaux piézoélectriques	17
I.4.2.4. La pyroélectricité	18
I.4.2.5. La ferroélectricité..	18
A. Définition	18
B. Polarisation et domaines ferroélectriques	19
C. Ferroélectricité et transitions de phases	21
D. Le cycle d'hystérésis ferroélectrique	22
I.4.2.6. Le Vieillissement	23
I.4.2.7. L'élasticité	23
I.5. Les céramiques piézoélectriques de type PZT	23
I.5.1. Description de la structure pérovskite PZT	24
I.5.2. Diagramme de phase des solutions solides	25
I.5.3. Caractéristiques physiques des PZT	27
A. La constante piézoélectrique de charge d_{mn}	27
B. La constante piézoélectrique de tension g_{mn}	27

C. Le coefficient de couplage électromécanique K	28
D. Le coefficient de surtension mécanique Q_m	29
I.5.4. Dopage de PZT	29
A. Dopants isovalents	29
B. Dopants accepteurs	29
C. Dopants donneurs	30
D. Dopants polyvalents	30
I.5.5. Effet du dopage sur les propriétés physiques des PZT	31
I.5.6. Stabilisation du PZT	31
I.5.7. Caractéristiques physiques d'une céramique PZT	33
I.6. Applications des matériaux piézoélectriques	33
I.7. Les avantages et les inconvénients des céramiques PZT	34
Références bibliographiques	36

Chapitre II: Techniques de synthèse et de caractérisation

II.1. Introduction	41
II.2. La méthode céramique	41
II.3. Procédure expérimentale	42
II.3-1- Produits de départ	42
II.3-2- Elaboration	43
II.3-2-1- Préparation de la céramique	43
II.3-2-1-1- Préparation des poudres	44
II.3-2-1-2- Mise en forme	46
II.3-2-1-3- Frittage des échantillons compactés	47
II.4. Caractérisation morphologique des céramiques	49
II.4-1- La masse volumique	49
II.4-2- La porosité	50
II.4-3- Microscopie électronique à balayage (MEB)	50
A. Taille des grains	50
B. Principe de fonctionnement du Microscopie Électronique à Balayage	51
II.5. La diffraction des Rayons X	53
II.5-1- Diffractomètre à poudre	53
II.6. Caractérisations diélectriques	54
II.6-1- Les mesures diélectriques	54
II.6-1-1- Mesure de la constante diélectrique	54
II.6-1-1-1- Mesure directe : LCR mètre	55
II.6-1-1-2- Mesure du facteur de dissipation	57
II.6-1-1-3- Mesure de la résistivité et la conductibilité électrique	58
II.6-1-1-4- Mesure de la rigidité électrique (tension de claquage)	59
II.7. Conclusion	60
Références bibliographies	61

Chapitre III : Etude structurale et physique de la céramique PZT-GM

III.1. Introduction	65
III.2. Synthèse	66
III.3. Résultats et discussion	66
III.3-1- Etude morphologique des céramiques PZT-GM	66
III.3-1-1- La masse volumique	66

A- Evolution de la masse volumique en fonction de la température de frittage	66
B- Evolution de la masse volumique en fonction de la composition	67
III.3-1-2- La porosité	68
III.3-1-3. Étude Microstructural de la céramique	69
A- La microscopie électronique à balayage (MEB)	69
B- Analyse spectrométrique dispersive en énergie (EDS)	70
III.3-2- Etude structurale des PZT-GM	73
III.3-2-1- Analyses par diffraction des rayons X	73
III.3-2-2- Evolution des paramètres de maille des PZT- GM	74
A- Evolution des paramètres de maille en fonction de la température de frittage	74
B-Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition	75
III.3-3-Etude physique	76
III.3-3-1- Les propriétés diélectriques.	76
A.la variation de ϵ_r en fonction du taux de dopant à différentes température de frittage.	77
B. la variation de $\tan\delta$ en fonction du taux de dopant à différentes température de frittage	77
C. La permittivité diélectrique en fonction de Ture a 1180 et 1KHZ	78
D. La perte ($\tan\delta$) en fonction de Ture a 1180 et 1KHZ	79
E La permittivité (ϵ_r) et perte ($\tan\delta$) aux différentes fréquences	79
F. L'évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence	82
G. Etude du facteur de dissipation en fonction de la fréquence	82
III.3-3-2- la résistivité et la conductivité	83
A. La résistivité	83
B. La conductivité	84
Conclusion.	85
Références bibliographies	87
Conclusion générale	89

Liste des figures

Figure		Page
Figure I.1:	Microstructure typique	07
Figure I.2:	Schéma d'un condensateur : (a) doté d'un vide, (c) assorti d'un matériau diélectrique	09
Figure I.3:	Illustration des effets Piézoélectriques d'un matériau en céramique: a) Effet direct b) effet inverse	15
Figure I.4:	Piézoélectricité du Quartz naturel à l'équilibre (a) et avec une force appliquée (b) .	16
Figure I.5:	Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité	16
Figure I.6:	Hierarchisation des classes cristallines	17
Figure I.7:	Représentation en 2D des domaines ferroélectriques	19
Figure I.8:	Polarisation d'une céramique pour générer l'effet de Piézoélectricité.	20
Figure I.9:	Mouvement des parois de domaines ferroélectriques et ferroélastiques. Cas d'une maille quadratique. Les domaines à 180° sont uniquement ferroélectriques, les domaines à 90° sont ferroélectriques et ferroélastiques.	21
Figure I.10:	Cycle d'hystérésis $P = f(E)$ d'un matériau ferroélectrique	22
Figure I.11:	Maille pérovskite cubique du PZT	25
Figure I.12:	Diagramme de phase du PZT	26
Figure I.13:	Distorsions de la structure pérovskite	27
Figure I.14:	Numérotation des directions	28
Figure I.15:	Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs.	30
Figure II. 1:	Schéma de l'élaboration d'une céramique piézoélectrique de type PZT	44
Figure II. 2:	Schéma du pressage axial	46
Figure II. 3:	Evolution de l'activité de PbO en fonction de la température pour différents mélanges	48
Figure II. 4:	Dispositif de frittage	49
Figure II. 5:	Schéma du MEB	51
Figure II. 6:	Schéma de la poire de diffusion	52
Figure II. 7:	Principe du diffractomètre à poudre	54
Figure II. 8:	Schéma du dispositif de mesure de la permittivité diélectrique en fonction de la température	55
Figure II.9 :	Angle de perte diélectrique	57
Figure II.10:	Schéma équivalent d'un condensateur	58
Figure II.11:	Montage représentant la méthode de mesure de la tension de claquage d'un isolant	59
Figure III.1:	Evolution de la masse volumique en fonction de la température de frittage.	67
Figure III.2:	Evolution de la masse volumique en fonction du taux de dopage de GM à différentes températures de frittage.	68
Figure III.3 :	Variation de la porosité en fonction de la température de frittage	68
Figure III.4:	Micrographies MEB des compositions frittées à 1180°C : (a) 0%, (b) 2%, (c) 3% et (d) 4%..	70
Figure III. 5:	Spectre du X-EDS des compositions frittées à 1180°C : (a) 0%, (b) 2%	71
Figure III.6:	Spectre du X-EDS des compositions frittées à 1180°C : (c) 3% et (d) 4%	72

Figure III.7.a:	Les diagrammes de rayons X des céramiques de PZT-GM frittés à 1180°C.	73
Figure III.7-b:	Les diagrammes de rayons X des céramiques de PZT-GM frittés à 1150 °C.	74
Figure III.8 :	Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion de l'échantillon N ^o = 5 (x=4%) en fonction de la température de frittage.	75
Figure III.9 :	Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction du taux de GM.	76
Figure III.10:	Variation de la constante diélectrique en fonction du taux de dopant à différentes températures de frittage.	77
Figure III.11:	Variation de Tan (d) en fonction du taux de dopant à différentes températures de frittage.	78
Figure III.12:	Évolution de constant diélectrique de céramique PZT-GM en fonction de la température, fritté à 1180°C et 1 kHz.	78
Figure III.13:	Évolution de tan δ de céramique PZT-GM en fonction de la température, fritté à 1180°C et 1 kHz.	79
Figure III.14:	Evolution de la permittivité (ε)et l'angle de perte(tanδ) diélectrique des compositions frittées à 1180°C : (a) 0%, (b) 1%, (c) 2% ,(d) 3% ,(e) 4% et (f) 5%	81
Figure III.15 :	Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence température de frittage 1180°C	82
Figure III.16 :	Evolution de l'angle des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour tous les échantillons	83
Figure III.17 :	Variation de la résistivité en fonction de la température à différentes fréquences pour l'ensemble des échantillons frittés à 1180°C.	84
Figure III. 18:	Évolution de la conductibilité électrique (ζ _{dc}) en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons frittés à 1180°C à différentes fréquence .	85

Liste des tableaux

Tableau	Page	
Tableau I.1:	Propriétés des céramiques en fonction de liaison iono-covalente	08
Tableau I.2:	Les différents types de polarisation	13
Tableau I.3:	Les caractéristiques des PZT comparées à celles d'autres matériaux piézo-électriques	33
Tableau I.4:	Application des matériaux piézoélectriques	34
Tableau II.1 :	Nature et pureté des produits utilisés dans nos synthèses	42
Tableau III.1:	Différentes compositions préparées pour notre étude.	66
Tableau III.2:	La taille moyenne des grains des céramique PZT-GM	69

Liste des symboles

AF: Anti-ferroélectrique

C : Capacité (Farad)

DRX: Diffraction des Rayons X

E: Champ électrique

e: Épaisseur

FE :Ferro-électrique

GM: Gadolinium Manganèse $GdMnO_3$

I: Courant

MEB: Microscopie Electronique à Balayage

P: Polarisation

PZT: Titano-zirconate du plomb $Pb (Zr_{1-x} Ti_x) O_3$

PT: Titanate de plomb ($PbTiO_3$)

PZ: Zirconate de plomb ($ZrTiO_3$)

PE: Para-électrique

S. cm^{-1} : Siemens. cm^{-1} (unité de conductibilité)

Tc: Température de curie

T:Tétragonale

Φ : diamètre

σ : conductivité électrique

δ : l'angle de perte diélectrique

ϵ : permittivité

Å : Angström

ρ : résistivité

ϵ_r : permittivité relative

ϵ_0 : permittivité de vide de ($\epsilon_r= 8,854. 10^{-12}$ F/m)

Introduction générale

Introduction générale

Depuis un demi-siècle et jusqu'à nos jours, une activité de recherche importante a été dédiée aux matériaux qui possèdent une polarisation spontanée, en l'absence de champ électrique. Parmi eux, se trouvent la famille des oxydes complexes ferroélectriques dérivés de la structure pérovskite ABO_3 , démontrant la richesse de cette famille. Un tel matériau peut être modifié par dopage chimique et peut contenir à la fois différents cations en sites A et en sites propriétés structurale et électrique du matériau. La facilité avec laquelle cette structure peut être modifiée confère à ces matériaux fonctionnels des champs d'applications très divers on les retrouve par exemple aussi bien dans les condensateurs (propriétés diélectriques DE), les mémoires non-volatiles (propriétés ferroélectriques FE), les détecteurs infrarouges (propriétés pyroélectriques PE), les capteurs et actionneurs (propriétés piézoélectriques PE), etc. De tels matériaux peuvent même assurer plusieurs fonctions, quelquefois simultanément ; on les qualifie alors de matériaux multifonctionnels [1-12].

Aujourd'hui, les céramiques de type PZT sont utilisées dans de nombreuses applications telles que : les générateurs d'impulsion, les capteurs et les actionneurs [13]. De nombreux travaux effectués ces dernières années sur les céramiques piézoélectriques $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ attestent de l'importance de ces matériaux au voisinage de la frontière morpho tropique de phase où coexistent les deux phases et exhibent les valeurs les plus élevés de la constante diélectrique et du facteur de couplage [14]. Cette frontière sépare les deux phases ferroélectriques, l'une tétragonale (composition riche en Ti) et l'autre rhomboédrique (composition riche en Zr) [15]. Ces propriétés sont généralement améliorées par l'ajout d'un ou plusieurs cations qui vont se substituer au Pb^{2+} en site A et /ou couple (Zr^{4+}/Ti^{4+}) en site B de la structure pérovskite [16,17]. L'élaboration des diverses céramiques dopées a été réalisée par la méthode " de mélange des poudres d'oxydes " voie solide.

Notre objectif est donc d'élaborer, de synthétiser et de caractériser un nouveau matériau en céramique substitués de formule générale : $(1-X)Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3-GdMnO_3$; abrégée dans la suite PZT-GM, mais également de relier leurs propriétés diélectrique à leur composition et notamment à la nature des substitutions en site A et B, ainsi qu'à leur homogénéité chimique et à leurs microstructure.

Le présent travail est composé de trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présenterons un aperçu général relatif aux diélectriques et aux céramiques. Ensuite, nous donnerons quelques notions de base relatives à la piézoélectricité, la ferroélectricité et la pyroélectricité de ces matériaux céramiques. Puis, nous passerons aux caractéristiques de la structure pérovskite. Enfin, nous aborderons les solutions solides de type PZT, la notion des domaines ferroélectriques, le dopage et les applications des matériaux piézo-électriques.

Dans le deuxième chapitre, il sera question d'abord des techniques expérimentales pour la synthèse des échantillons en céramique par voie solide. Nous aborderons ensuite la caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX), la caractérisation morphologique par microscope électronique à balayage (MEB) et spectrométrie dispersive en énergie (EDS). Enfin, on passera en revue les différents montages électriques pour les mesures diélectriques.

Le troisième chapitre sera consacré à la synthèse de matériaux piézoélectriques de formule générale $(1-x) \text{Pb}(\text{Zr}_{0.53} \text{Ti}_{0.47}) \text{O}_3\text{-GdMnO}_3$ Avec $0\% \leq x \leq 5\%$. Puis l'étude structurale de système ternaire PZT-GM telles que la densité, la porosité et les paramètres de maille et l'étude des propriétés diélectriques qui traite également les différents facteurs électriques en fonction de la composition, le pourcentage de dopants, la température, la température de frittage et la fréquence.

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

Références bibliographiques

- [1] R. S. Roth. (1957), Classification of Perovskite and Other ABO_3 -Type Compounds, Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol. 58, No.2, p.75-88.
- [2] F. S. Galasso. (1969), Structure, Properties and Preparation of Perovskite Type Compounds, International Series of Monographs in Solid State Physics, Vol. 5 Paperback.
- [3] Tejuca, L. G., Fierro, J. L. G. (1993), Properties and applications of perovskite type oxides, Crc Press-Taylor & Francis.
- [4] G. H. Haertling. (1999), Ferroelectric Ceramics: History and Technology, Journal of American Ceramic Society, vol. 82, No14, p. 797–818.
- [5] A.S. Bhalla · R. · Rustumroy. (2000), the perovskite structure -a review of its role in ceramic science and technology, Mat Res Innovat, Springer-Verlag, 4:3-26.
- [6] M. E. Lines and A. M. Glass (2004), Principles and applications of ferroelectrics and related materials, Oxford.
- [7] M. Muller (2006), Inorganic Structural Chemistry, Second Edition John Wiley Sons, Ltd.
- [8] M. Johnsson and M. Lemmens. (2007), Crystallography and Chemistry of Perovskites, Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials.
- [9] Z-G Ye. (2008), Handbook of dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials, Synthesis, properties and applications, W. P. L. Cambridge England.
- [10] K. Uchino C. (2010), Advanced piezoelectric Materials Science and technology, Oxford W.P.
- [11] Y .Mao, H. Zhou, S. Wong. (2010), Synthesis, Properties, and Applications of Perovskite-Phase Metal Oxide Nanostructures, Material Matters, 52, 50.
- [12] A Navrotsky., D. Weidner. (2013), Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science, Geophysical Monograph Series, Volume 45.

- [13] E. Boucher, Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique, Thèse de doctorat, université de Lyon (2002).
- [14] A. Garg and D.C. Agrawal, “Structural and electrical studies of CeO₂ modified Lead-Zirconated-Titanate ceramics”, J. Mater. Sci: Mater. Electron. 10,649-52 (1999).
- [15] B. Noheda, Structure and high-piezoelectricity in Lead oxide solid solutions. Appl. Phys. Lett (2002).
- [16] T. Kamiya, T. Suzuki, T. Tsurumi and M. Daimon, Effect of Manganese addition on piezoelectric properties of Pb (Zr_{0,5}, Ti_{0,5}) O₃ (1992).
- [17] W. Qiu, H. Hoon Hng, Materials chemistry and physics 75, 151-156 (2002).

Chapitre I

Éléments bibliographiques

I.1. Introduction

Technique millénaire, 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 et les céramiques techniques ou nouvelles [1]. En fonction du type d'application, on peut distinguer : les céramiques thermomécaniques, les céramiques électroniques et les céramiques pour application diverses (optique, nucléaire, médecine) [2].

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. [3,4].

Les céramiques jouent actuellement un rôle de plus en plus important mettant à profil leurs propriétés électriques, électromécaniques, isolantes et optiques [5,6].

Depuis près de 40 ans, les céramiques Zircono-Titanate de Plomb de formulation générale $Pb (Zr_x Ti_{1-x}) O_3$ (PZT) sont étudiées et massivement utilisées comme matériaux actifs dans de nombreuses applications industrielles (condensateurs électriques, écouteurs, microphones, les générateurs d'impulsions, les capteurs et les actionneurs.), en raison de leurs excellentes propriétés piézoélectriques, diélectriques, électromécaniques remarquables et de leurs coûts très faible.

Les Zircon-Titanate de Plomb (PZT) sont élaborés à partir d'une composition intermédiaire et d'un mélange binaire de PbTiO_3 et de PbZrO_3 dans la zone de coexistence appelée "Frontière Morpho tropique de phase (FMP)". Ceci est justifié par l'intense activité piézoélectrique de la PZT [7-9].

Les propriétés électromécaniques et piézoélectriques des céramiques PZT ont été améliorées par l'adjonction d'additifs [10,11].

I.2. Diélectriques

Contrairement aux métaux, les matériaux diélectriques parfaits ne possèdent pas de charges libres qui peuvent se déplacer sous l'effet d'un champ électrique extérieur, mais les diélectriques réels peuvent trouver des charges libres qui ne peuvent se déplacer que très faiblement sous l'effet d'un champ électrique. Ces charges sont créées par les impuretés et les défauts du diélectrique. Malgré l'impossibilité des milieux diélectriques de conduire le courant, ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques. En effet, les atomes qui constituent le matériau peuvent présenter des dipôles électrostatiques qui sont susceptibles d'interagir avec un champ électrique, cette interaction se traduit par la création d'une polarisation reliée à ce champ électrique. La propriété principale qui décrit le diélectrique est appelée : la permittivité relative ou la constante diélectrique ϵ_r [12-14].

I.3. Céramiques

Le terme céramique évoque souvent des objets rustiques comme des poteries, des briques et des tuiles mais le terme de céramique 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. Les céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage) [15]. La plupart des matériaux céramiques sont poly-cristallins, c.-à-d. comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains), reliés par des zones moins ordonnées (joins de grains) figure I.1 [16].

I.4. Propriétés des céramiques

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

I.4.1. Propriétés Générales

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 plupart 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.

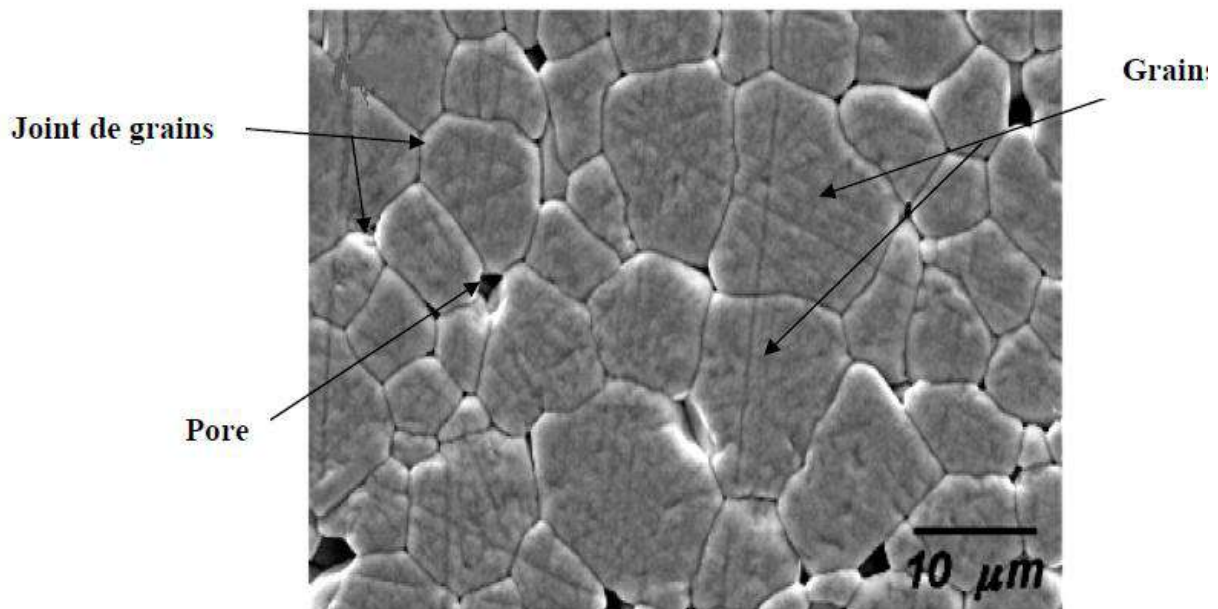


Figure I.1: Microstructure typique [17]

B. Liaison chimique

Les éléments qui entrent dans la composition des céramiques sont liés entre eux par des liaisons fortes, covalentes ou ioniques, et forment des composés hétéroploïdes (anion et cation). Les propriétés générales qui découlent de ces liaisons sont :

- ❖ Mauvaise conductivité de l'électricité et de la chaleur par les céramiques. Donc on les utilise comme diélectriques et comme isolants thermiques.

- ❖ Les céramiques ont des températures de fusion très élevée due à la forte stabilité des liaisons ioniques et covalentes. Donc on les utilise largement comme matériaux réfractaires

En général, une céramique est constituée d'un métal associé à un non-métal par exemple : Al_2O_3 , MgO , NiO , ZrO_2 ...etc. Quelques exceptions cependant sont à relever : certaines céramiques constituées de deux non-métaux, exemples : SiC , BN ...etc. Les céramiques iono-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 ionocovalents 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 ionocovalente, comme le montre le tableau I.1.

Tableau I.1: Propriétés des céramiques en fonction de liaison iono-covalente.

<u>Covalente</u>	<u>ioniques fortes</u>
dureté ↗	transition fragile ductile (à HT) ↘
fragilité ↗	Fluage HT
M. Young ↗	Dilatation thermique (α) ↘
T fusion ↗	résistance corrosion oxydation ↗
Isolant elect. ↗	
Isolant ther. ↗	

I.4.2. Propriétés Physiques

I.4.2.1. La di-électricité

Les matériaux diélectriques sont des substances qui ont une conductivité électrique faible. Cette définition nous permet donc de considérer comme synonyme les deux mots diélectrique et isolant. On distingue deux types de diélectriques.

Les diélectriques idéaux

Les matériaux diélectriques idéaux sont des matériaux qui ne sont pas conducteurs du courant électrique puisqu'ils ne contiennent pas de charge libres dans leur structure.

Les diélectriques réels

Ils contiennent un certain volume de charges libres provenant des impuretés. Ainsi, on peut observer une très légère conduction surfacique, surtout en basses fréquence.

Autrement :

Un matériau est dit diélectrique lorsqu'il se polarise quand il est placé dans un champ électrique, c'est-à-dire, qu'il se comporte comme une collection de dipôles élémentaires qui s'orientent suivant le sens du champ électrique [18].

Les qualités électriques des céramiques sont liées aux propriétés suivantes ou à leurs combinaisons [19,20] :

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

A-La permittivité diélectrique (ϵ_r)

Le constant diélectrique (ϵ_r) représente la potentialité du matériau à opposer des charges fixes à celles d'un champ électrique (figure I. 2).

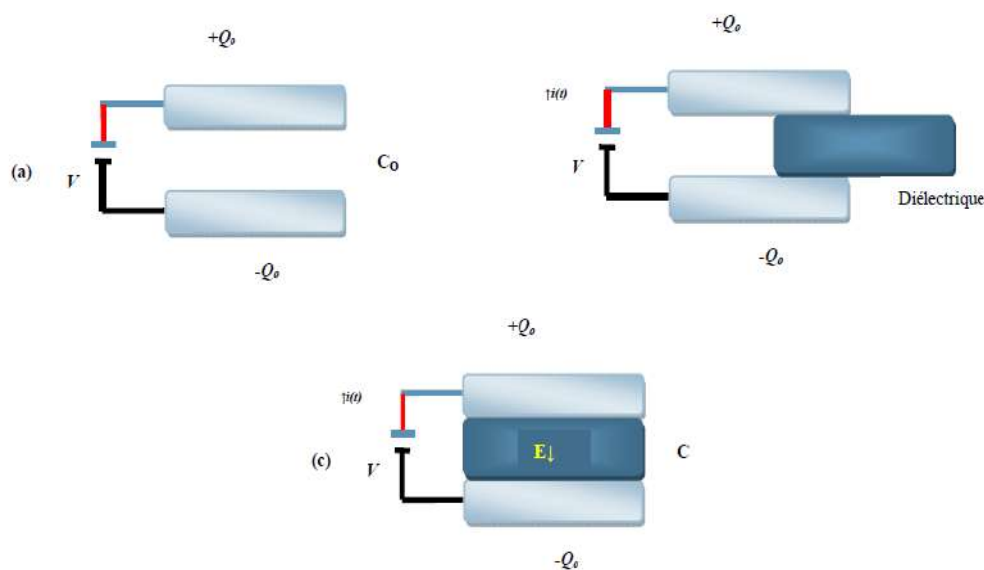


Figure I.2: Schéma d'un condensateur : (a) doté d'un vide, (c) assorti d'un matériau diélectrique.

En opposant ces charges, le matériau offre une plus grande permittivité au champ appliqué la capacité (C) de ce condensateur est exprimée par la relation (I.1) :

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

Cette capacité est comparée à celle d'un condensateur où le diélectrique est le vide, de constante $\epsilon_0 = 8,8534.10^{-12}$ (F/m) et donc de capacité :

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

En comparant ces deux expressions, on obtient la valeur du constant diélectrique relatif du matériau :

$$C / C_0 = \epsilon_r \quad \text{I.3}$$

S : représente la surface des armatures

d : la distance entre les deux armatures

La permittivité diélectrique ou Constante diélectrique est le produit de la permittivité du vide par la permittivité relative selon l'équation

$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r \quad \text{I.4}$$

La constante diélectrique (ϵ_r) symbolise la propriété du matériau à s'opposer au passage d'un courant électrique. Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique, son constant diélectrique est élevé. Mais tous les diélectriques ne sont pas parfaits, il reste des charges libres sur les armatures des condensateurs. Alors, il convient d'exprimer le constant diélectrique relatif sous la forme complexe suivante :

$$\epsilon_r = \epsilon_r' + i. \epsilon_r'' \quad \text{I.5}$$

ϵ_r' : représente la partie réelle de la permittivité relative. ϵ_r'' : est liée aux pertes du système.

On peut noter que la permittivité varie avec la fréquence, l'amplitude du champ électrique d'excitation, la température et etc.... [23]. L'évolution thermique de la constante diélectrique relative réelle présente à T_C , une discontinuité qui se traduit pratiquement par un maximum dans le domaine para électrique, ϵ_r' suit une loi de Curie-Weiss de la forme suivante [24, 25]

$$\epsilon = \epsilon_0 + C/(T-T_0) \quad \text{I.6}$$

En général pour $T > T_0$ la valeur ϵ_0 est négligeable devant $(C / T-T_0)$ donc on peut écrire.

$$\epsilon = C/(T-T_0) \quad \text{I.7}$$

Où

ϵ : est la permittivité diélectrique du matériau, ϵ_0 : est la permittivité diélectrique du vide, C: est la constante de Curie. T_0 : est la température de Curie – Weiss

B- L'angle de perte (tg δ):

On appelle pertes diélectriques la partie de l'énergie électrique qui se transforme en chaleur dans les milieux diélectriques. Une partie de ces pertes due au courant momentané est dite ohmique, l'autre partie associée au déplacement des charges est dite pertes diélectriques. Le courant réel est représenté par :

$$I_r = dQ / dT \tag{I.8}$$

Avec $Q = CV = \epsilon_r \cdot C_0 \cdot V$. Donc en dérivant Q, on obtient l'expression suivante :

$$I_r = i \cdot w \cdot \epsilon'_r \cdot C_0 \cdot V + w \cdot \epsilon''_r \cdot r \cdot C_0 \cdot V \tag{I.9}$$

Où $w = 2\pi f$ est la pulsation du signal. Or $I_r = I_c + I_f$ et on obtient par analogie

$$I_c = i \cdot w \cdot \epsilon'_r \cdot C_0 \cdot V \qquad I_f = w \cdot \epsilon''_r \cdot r \cdot C_0 \cdot V$$

Notons que I_c représente le courant de charge aux bornes du condensateur tandis qu' I_f représente le courant de fuite à l'intérieur de la céramique.

Les pertes diélectriques sont souvent très faibles. La partie imaginaire est donc très petite devant la partie réelle. On parle alors parfois d'angle de perte, exprimé en pourcents, et défini par :

$$\tan \delta = I_f / I_c = \epsilon''_r / \epsilon'_r \tag{I.10}$$

Cette appellation s'explique par le fait que cet angle δ est l'angle formé par les vecteurs de champ électrique et de déplacement électrique dans le plan complexe

C. Rigidité diélectrique

Tout matériau diélectrique soumis à un champ électrique perd, d'une manière définitive ses propriétés d'isolation, si le champ dépasse une valeur critique, à laquelle correspond une tension de claquage.

Le paramètre correspondant est donc le gradient de tension de claquage, appelé rigidité diélectrique et exprimé comme une tension par unité de longueur [26].

La rigidité électrique permet de déterminer l'épaisseur minimale d'isolant à utiliser sous une tension donnée pour éviter le claquage (passage brusque du courant à travers l'isolant), quand la température augmente la tension de claquage diminue.

La rigidité diélectrique dépend de nombreux facteurs tels que la porosité, la taille et l'homogénéité des grains.

D. La résistance d'isolement, La résistivité (ρ) et la conductibilité (γ) électrique

Généralement, un diélectrique possède une résistivité très élevée. Elle peut diminuer jusqu'à des valeurs très basses sous l'effet du dopage, de la température, etc.

La résistivité électrique ρ est déduite directement de la valeur de la résistance R d'isolement par la relation :

$$\rho = R \cdot S/\Phi \qquad \text{I.11}$$

La résistivité est le deuxième paramètre avec $\tan \delta$ qui rend compte des pertes énergétiques dans le matériau diélectrique [27].

La conductibilité ou la conductivité électrique n'est que l'inverse de la résistivité [28].

I.4.2.2. La polarisation diélectrique

Lorsqu'un matériau est soumis à un champ électrique, le déplacement des charges positives et négatives provoque l'apparition de dipôles. A des fréquences suffisamment faibles, tous les dipôles se réorientent selon la direction du champ. La polarisation est alors maximale et est égale à P_t . La connaissance de l'origine des différents moments dipolaires électriques dans un matériau est fondamentale pour l'étude des propriétés diélectriques. Ces moments dipolaires, de par leur nature, réagissent différemment sous l'action du champ électrique extérieur. De manière générale, la polarisation totale d'un matériau diélectrique résulte de la contribution de ces divers mécanismes [29,30].

$$P_t = P_e + P_i + P_o + P_c$$



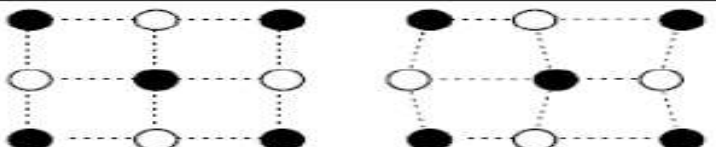
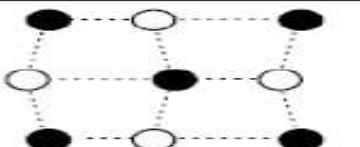



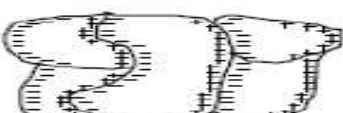





I.12

Ou

P_t , P_e , P_i , P_o et P_c représente respectivement la polarisation électronique, ionique, par orientation et par charge d'espèce. Ces polarisations apparaissent à différentes fréquences car elles ont pour origines différents phénomènes. Ces différents phénomènes de polarisation sont représentés dans le tableau I.2 [31,32].

La polarisation électronique : est présente dans tous les diélectriques, sans exception. Elle apparaît quand le centre de masse du noyau et du nuage électronique des atomes ne sont plus les mêmes (déformation du nuage électronique des atomes). Elle s'établit en un temps extrêmement court (10^{-15} s), elle est donc indépendante de la fréquence jusqu'au domaine de l'ultraviolet. La déformation de l'orbite qui l'accompagne est élastique, c'est-à-dire que le travail nécessaire à son apparition n'est pas converti en chaleur, mais est intégralement restitué une fois le champ électrique annulé. La polarisation élastique électronique ainsi que les dipôles induits disparaissent lorsque le champ est supprimé.

Tableau I.2: Les différents types de polarisation [33].

Type de polarisation	$E=0$	$E \rightarrow$		
Electronique				
Ionique				
Par orientation				
Interfaciale				
	 atome noyau	 anion  cation	 molécule polaire	 grain

La polarisation ionique : est due au mouvement des ions autour de leur position d'équilibre. Lorsqu'un cristal ionique est plongé dans un champ électrique, les forces coulombiennes qui s'exercent sur les ions de signes opposés sont en sens inverse, de sorte que les ions tendent à s'écartier les uns des autres, cette action étant contrebalancée par les forces de cohésion du cristal. Le modèle classique des oscillateurs harmoniques permet de rendre compte de ce phénomène.

La polarisation par orientation (dipolaire) : appelée polarisation de Debye, consiste en l'orientation, sous l'action du champ électrique, des molécules polaires, c'est-à-dire celle qui possèdent un moment dipolaire permanent. La structure de ces molécules est asymétrique : « le centre de gravité résultant de toutes les charges négatives d'une telle molécule ne coïncide pas avec toutes les charges positives - la molécule est un dipôle électrique ». Le caractère dipolaire est généralement propre aux molécules des composés chimiques ayant des liaisons ioniques, mais également aux composés ayant des liaisons covalentes qui ont une structure asymétrique. Ce phénomène de polarisation décrit le comportement des condensateurs électrochimiques.

La polarisation interracial : est liée aux mouvements des charges électroniques libres à l'intérieur des grains des matériaux hétérogènes. Ces charges s'accumulent autour des défauts présents dans la structure comme les joints de grains. Chaque grain de matériau devient alors un dipôle où les charges s'accumulent sur les parois opposées de celui-ci. Comme les polarisations varient en fonction de la fréquence, alors ces phénomènes sont plus ou moins efficaces en fonction de celle-ci. Cela signifie que ces phénomènes ne sont pas parfaits et sont en grande partie à l'origine des pertes dans le matériau.

I.4.2.3. Piézoélectricité

A. Définition :

La piézoélectricité, qui littéralement veut dire pression (piézo signifie pression en Grec) et électricité a été expliquée par Pierre et Jacques Curie en 1880 [34]. Cady a défini la piézoélectricité de la façon suivante : « polarisation électrique produite par des contraintes mécaniques dans les cristaux se rapportant à certaines classes, la polarisation étant proportionnelle à la contrainte et changeant de signe avec » [35]. Deux effets existent : l'effet piézoélectrique direct défini comme étant l'apparition de charges électriques par l'application d'une pression (figure I.3.a) et l'effet piézoélectrique inverse caractérisé par l'apparition

d'une déformation à l'application d'un champ électrique, dont la nature (expansion ou contraction) dépendant de la polarité (figure I.3.a). L'effet direct peut être utilisé dans les capteurs, tandis que l'effet indirect est à la base des actionneurs. L'épaisseur de la céramique augmente si le champ électrique appliqué est dans le même sens que le champ électrique de polarisation (P). Si l'on inverse le sens Duchamp électrique, l'allongement change de signe, c'est-à-dire que l'on passe d'une dilatation à une compression.

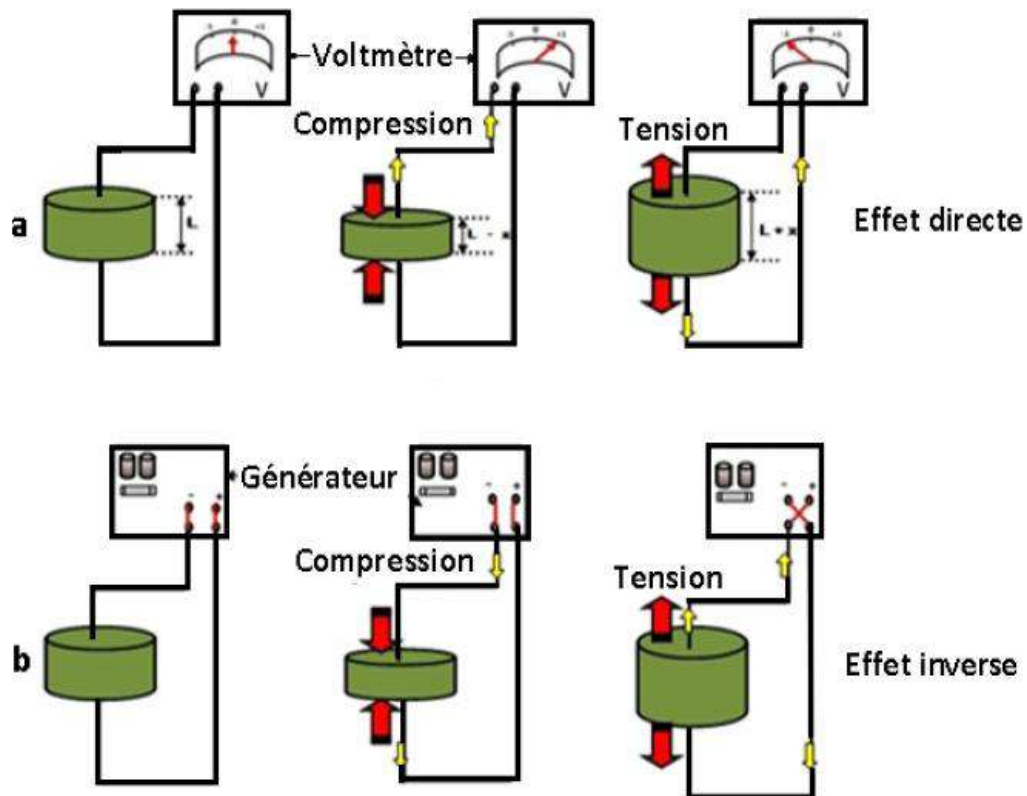


Figure I.3: Illustration des effets Piézoélectriques d'un matériau en céramique :

a) Effet direct b) effet inverse.

B. La piézoélectricité naturelle

Certains cristaux existant naturellement tel que le Quartz sont piézoélectriques. La maille du Quartz est composée d'atomes de Silicium portant une charge électrique positive et d'atomes d'oxygène portant une charge électrique négative. Sur la figure I.5, on voit bien qu'en l'absence de déformation, le barycentre des charges positives est confondu avec celui des charges négatives (représenté par le point noir au milieu). Par contre, si l'on applique une force de compression, la maille cristalline se déforme de telle sorte que les barycentres des charges positives et négatives s'écartent. Ainsi, sera créé un dipôle électrique qui, par réaction, va faire apparaître des charges de signes opposés sur les deux électrodes, c'est l'effet

piézoélectrique direct. Au contraire, si l'on crée une différence de potentielle entre les électrodes pour y apporter des charges électriques, c'est alors la maille cristalline qui se déforme pour rétablir l'équilibre des forces électrostatiques, c'est l'effet inverse ou réciproque.

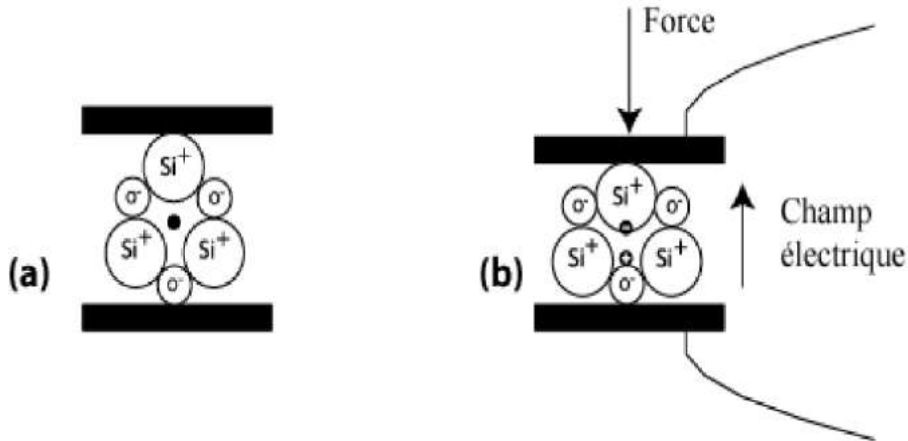


Figure I.4: Piézoélectricité du Quartz naturel à l'équilibre (a) et avec une force appliquée (b).

C. Origine de la piézo-électricité

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

Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale pour l'existence ou non de la piézoélectricité. Tout corps présentant un centre de symétrie ne peut être piézoélectrique alors que les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent l'être (figure I.5).

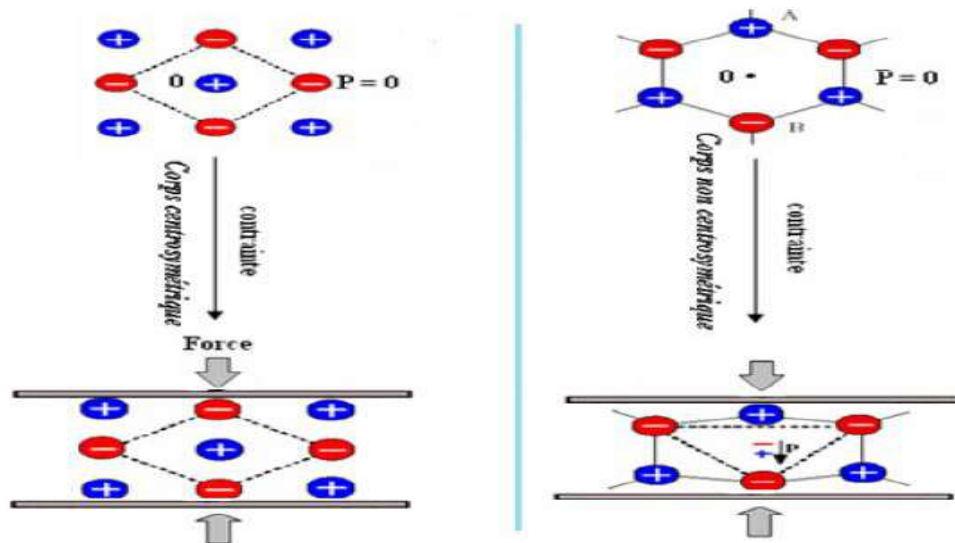


Figure I.5: Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité

D. Matériaux piézoélectriques

Tous les matériaux ne sont pas piézoélectriques, en effet, il faut déjà que la maille cristalline ne possède pas de centre de symétrie, autrement dit, tous les matériaux piézoélectriques sont anisotropes. Ceci signifie qu'ils possèdent des propriétés physiques variant selon la direction considérée. Les 32 classes cristallines existantes peuvent être divisées en deux groupes dépendant de l'existence d'un centre de symétrie : 21 sont dépourvues de centre de symétrie (figure I.6). Parmi celles-ci, 20 sont piézoélectriques, dont 10 présentent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ électrique ; elles sont dites pyroélectriques et polaires en raison de la variation de la polarisation spontanée avec la température. L'organisation montre qu'il existe un sous-groupe des pyroélectriques pour lesquels l'axe polaire, support d'un dipôle permanent, est mobile dans le réseau cristallin sous l'influence d'un champ électrique extérieur, c'est les cristaux ferroélectriques [36,37].

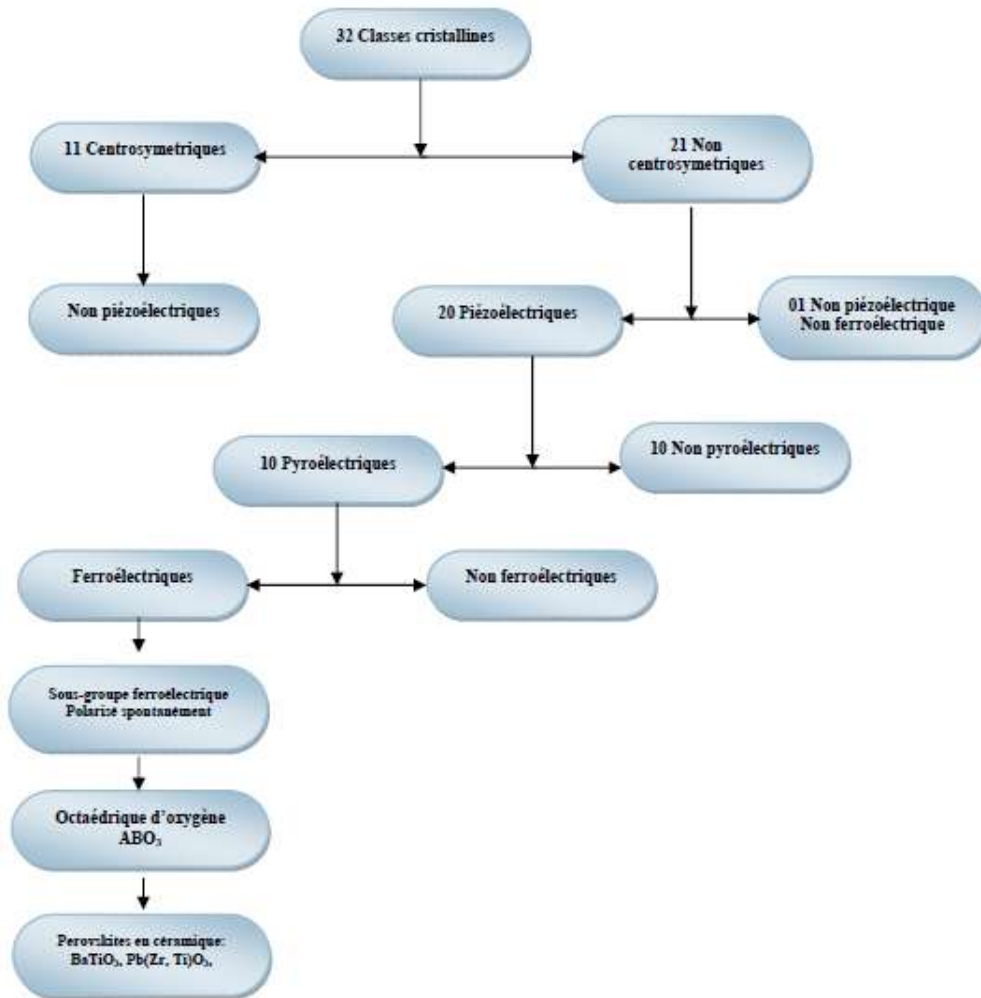


Figure I.6: Hiérarchisation des classes cristallines

I.4.2.4. La pyroélectricité

Dix des vingt classes cristallines piézoélectriques présentent une polarisation naturelle selon au moins une direction, appelée aussi polarisation spontanée (ou moment dipolaire permanent) [38]. L'amplitude du moment dipolaire étant fonction de la température, on peut observer la variation de la polarisation spontanée de ces cristaux en mesurant les charges écoulées dans un circuit fermé extérieur lorsqu'on fait varier la température.

Ce sont des cristaux pyroélectriques [39].

I.4.2.5. La ferroélectricité

A. Définition

Le ferroélectrique est définie comme un sous-groupe des matériaux pyroélectriques dans une plage de température donnée, ce qui signifie qu'il possède une polarisation

spontanée et permanente même en l'absence de champ électrique externe appliqué. De plus, la polarisation de ces matériaux peut être inversée sous l'influence d'un champ électrique dans la direction opposée. Un cristal ferroélectrique est fractionné en zones appelées domaines, montre une polarisation spontanée cohérente et unie. D'autre part, la direction de la polarisation est convertie d'un domaine à l'autre. La limite entre deux domaines est appelée paroi ou mur de domaines [40]. La polarisation inverse sous un champ électrique peut être mise en évidence par la variation de l'existence des moments dipolaires dans ces matériaux, qui est liée à leur structure non Centro-symétrique. On doit donc soumettre le matériau ferroélectrique à un champ électrique intense qui aligne préférentiellement dans sa direction de la polarisation des domaines.

L'absence de champ électrique extérieur, la direction de la polarisation de chaque domaine est orientée au hasard, ce qui rend le matériau intégralement non polaire. Après application d'un champ électrique, les dipôles de chaque domaine vont se réorienter plus ou moins facilement selon leur angle initial, à savoir que le retournement des domaines à 180° se fait sans déformer la maille tandis que les autres domaines (71° , 90° et 109°) vont induire une forte déformation pendant l'alignement [41].

Les murs de domaines sont repérés grâce à l'angle que forment les directions de polarisation spontanée des domaines qui les séparent :
o Rhomboédrique : à 71° , 109° et 180°
o Quadratique : 90° et 180°
o Orthorhombique : 60° , 90° , 120° et 180° . La figure (I.7) montre les différentes réorientations possibles des domaines, lors de la polarisation d'un matériau ferroélectrique. [40-44].

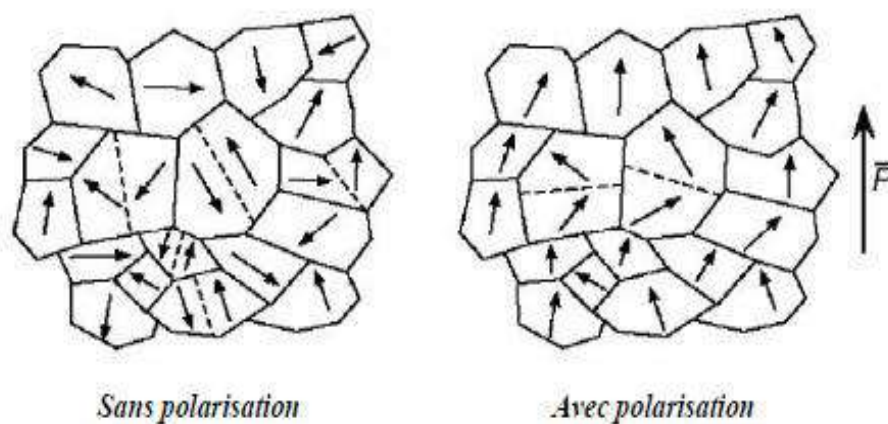


Figure I.7: Représentation en 2D des domaines ferroélectriques.

B. Polarisation et domaines ferroélectriques

Pour la plupart des matériaux ferroélectriques soumis à des sollicitations mécaniques, électriques ou thermiques répétées, les dipôles ne conservent plus leur orientation initiale au cours du temps. La polarisation rémanente se modifie au cours du temps et décroît sensiblement suivant les conditions d'utilisation du matériau. Cependant, dans le cas de solutions solides de PZT, la polarisation du matériau se stabilise vis-à-vis des sollicitations extérieures. La polarisation spontanée est limitée aux domaines ferroélectriques, mais la polarisation spontanée globale d'un cristal ferroélectrique est la somme vectorielle de la polarisation spontanée de tous les domaines. Généralement dans les PZT, une polarisation macroscopique est faible voire nulle (Figure I.8.a), d'où la nécessité d'une polarisation artificielle (figure I.8.b) permettant d'introduire l'anisotropie nécessaire à l'existence de la piézoélectricité, c'est-à-dire, la céramique est soumise à un champ électrique externe intense supérieur au champ coercitif (E_c) sous certaines conditions spécifiques de température et de durée (figure I.8.c).

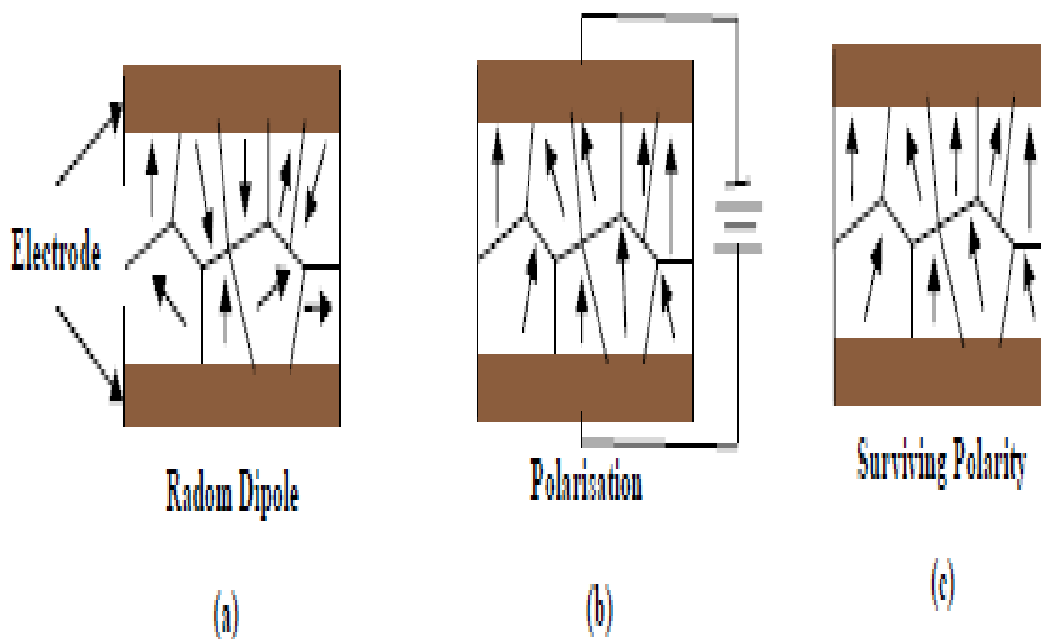


Figure I.8: Polarisation d'une céramique pour générer l'effet de piézoélectricité.

D'après Grange [45], dans les matériaux de structure pérovskite, le basculement des domaines à 180° est total car il ne nécessite pas de déformations structurales, contrairement aux réorientations des domaines à 71° , 90° et 109° dits ferroélastiques qui entraînent des distorsions de la maille. M. Demartin [46] précise que les domaines ferroélectriques

correspondent au cas où l'orientation des domaines est d'origine électrique (le sens de polarisation joue un rôle), alors que les domaines ferroélastiques correspondent au cas où le sens du dipôle électrique n'intervient pas et quand seule l'orientation de la maille cristallographique joue un rôle lors de l'application d'une force mécanique (Figure I.9). Les domaines ferroélectriques se forment généralement pour minimiser l'énergie élastique associée aux contraintes mécaniques subies par le matériau lors de la transition de phase para électrique ferroélectrique, et forment entre eux des angles qui diffèrent selon la phase en présence. (Les domaines à 90° minimisent l'énergie élastique alors que les domaines à 180° minimisent l'énergie électrique).

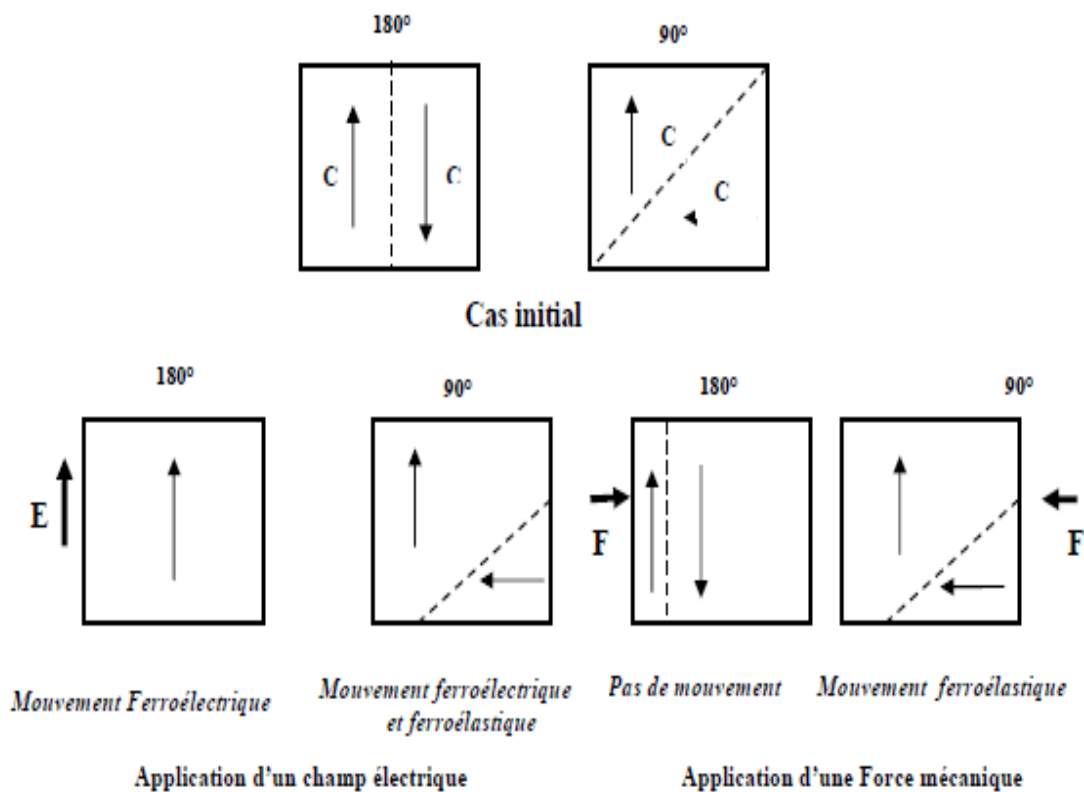


Figure I.9: Mouvement des parois de domaines ferroélectriques et ferroélastiques. Cas d'une maille quadratique. Les domaines à 180° sont uniquement ferroélectriques, les domaines à 90° sont ferroélectriques et ferroélastiques [46].

C. Ferroélectricité et transitions de phases

La ferroélectricité n'existe que dans un domaine restreint de température. Elle disparaît habituellement au-dessus d'une certaine température. La borne inférieure de ce domaine est de 0 K, la borne supérieure appelée température de transition ou température de Curie T_c est

celle pour laquelle se produit une transition de phase cristallographique qui fait passer la structure du composé d'une classe polaire à une symétrie de classe non polaire appelée état para électrique. Ce changement de symétrie ($T > T_c$ (état para électrique) $\rightarrow T < T_c$ (état ferroélectrique)) s'accompagne d'une réduction de la symétrie du cristal (perte du centre de symétrie). En règle générale, ces transitions se font vers des phases cristallines possédant de moins en moins d'éléments de symétrie. Pour les températures supérieures à T_C , le comportement est voisin de celui d'un diélectrique linéaire. Le terme de diélectrique para électrique s'applique donc à un diélectrique dont on sait qu'à température plus basse il présentera les caractères de la ferroélectricité. On dit de ce diélectrique qu'il est dans la phase cristalline prototype du ferroélectrique, c'est à dire dans la phase qui donnera naissance à la phase ferroélectrique de plus basse symétrie à basse température [47]. Lorsque la température tend vers T_C , outre la structure cristalline, les grandeurs physiques de nature diélectrique (permittivité, polarisation,...) ou élastique (module d'élasticité, déformation spontanée,...) vont présenter un comportement anormal. Leur détermination en fonction de la température pourra permettre de mieux caractériser la transition ferroélectrique – para électrique (transition FE-PE).

D . Le cycle d'hystérésis ferroélectrique

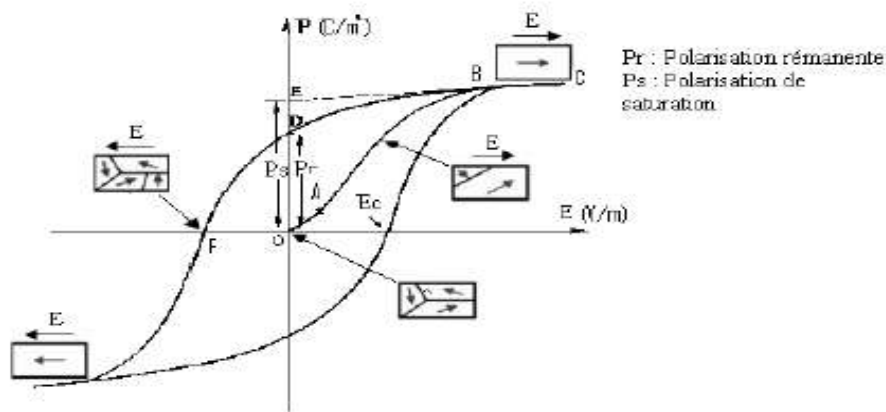


Figure I.10: Cycle d'hystérésis $P = f(E)$ d'un matériau ferroélectrique

Le schéma général d'une boucle d'hystérésis est représenté par la figure I.10. Ce cycle représente la variation de la polarisation P en fonction du champ E . Lorsqu'on applique un

faible champ, la courbe démarre de l'origine mais avec seulement une variation très faible en fonction du champ appliqué, plus le champ augmente, plus le nombre de domaines orientés dans la même direction que le champ augmente, et plus la polarisation croît jusqu'à la saturation (P_s). La polarisation P_s définie par l'intersection de la tangente à la courbe à saturation avec l'axe OP, est la polarisation du matériau lorsque tous les dipôles sont alignés.

Lorsque le champ décroît, la polarisation diminue et même lorsque le champ s'annule, le cristal conserve une polarisation appelée polarisation rémanente (P_r).

La polarisation va s'annuler lorsque le champ E , appliquée dans la direction opposée, atteint une certaine valeur nommée champ coercitif (E_c). Comme précédemment, une augmentation du champ dans le sens opposé va entraîner un nouvel alignement des domaines et le cycle d'hystérésis est bouclé, en renversant le champ E une fois de plus [48].

I.4.2.6. Le Vieillissement

Les propriétés des matériaux ferroélectriques soumis à des sollicitations mécaniques, électriques ou thermiques répétées, peuvent être modifiées sensiblement avec le temps.

Ce phénomène appelé vieillissement, est relié à la variation progressive de la configuration des murs de domaines avec le temps, se réarrangent dans une configuration plus stable qui minimise l'énergie du matériau piézoélectrique. Dans certains matériaux, cela fait apparaître un champ interne E_i dans le sens opposé à l'axe de polarisation qui diminue sensiblement la polarisation rémanente. La variation des propriétés piézoélectriques au cours du temps exprimée la manière suivante :

$$X(t) = X(t_0) + A \ln(t/t_0) \quad \text{I.13}$$

Où :

t_0 : est le point de départ de la mesure, A : correspond à la vitesse de vieillissement X :
représente la grandeur piézoélectrique considérée

I.4.2.7. L'élasticité

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

$$E = (\text{Contrainte} / \text{Déformation}) \quad (\text{N/m}) \quad \text{I. 14}$$

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

I.5. 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) [49-52] .

Il faut savoir que ce mélange est miscible en toutes proportions. Le produit de ce mélange $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}, \text{Ti}_x)\text{O}_3$ a des caractéristiques piézoélectriques et diélectriques nettement supérieures à celles des composés initiaux [53]. Les propriétés de ces PZT sont optimales au voisinage de PbZrO_3 52 % / PbTiO_3 48 %, rapport qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques [54].

I.5.1. Description de la structure pérovskite PZT

Le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitielles. En revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B ou sur les anions oxygènes. Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskite distordue, en fonction de la taille des ions occupant les sites (A, B et O).

Les pérovskites ont été répertoriés en deux grandes familles par Galasso dans son ouvrage sur la structure et à la préparation des composés [55,56]. Les pérovskites simples sont, par définition, les pérovskites pour lesquelles le site A et le site B est occupé par un seul d'atome : BaTiO_3 , KNbO_3 , NaTaO_3 , PbTiO_3 Il est à noter qu'un grand nombre de composés, appartenant à cette famille, présente au refroidissement, une transition de phase ferroélectrique dite classique. La figure I.12 représente la maille pérovskite cubique où l'ion B se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygènes BO_6 . Les octaèdres sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel [57]. La structure pérovskite est de type ABO_3 dans sa forme la plus simple, l'arrangement atomique peut être représenté par une maille cubique. Les pérovskites complexes doivent avoir le site A et / ou B occupés par au moins deux atomes différents : $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ La distribution des cations peut être soit aléatoire, soit partiellement ou totalement ordonnée.

Selon leur caractère ordonné ou désordonné, ces composés se comportent comme des ferroélectriques classiques ou des ferroélectriques à caractère relaxer [58].

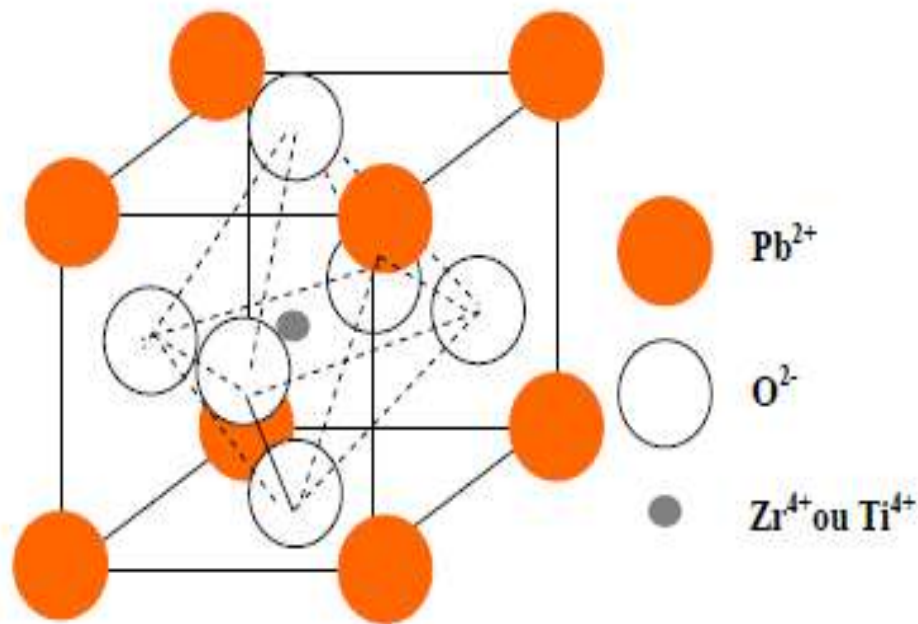


Figure I.11: Maille pérovskite cubique du PZT.

I.5.2. Diagramme de phase des solutions solides

La figure I.12 est une schématisation du diagramme de phase du PZT. La zone notée AF est une phase 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 Morpho tropique 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. [59-64].

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 morpho tropique. 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 morpho tropique 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 [65-69].

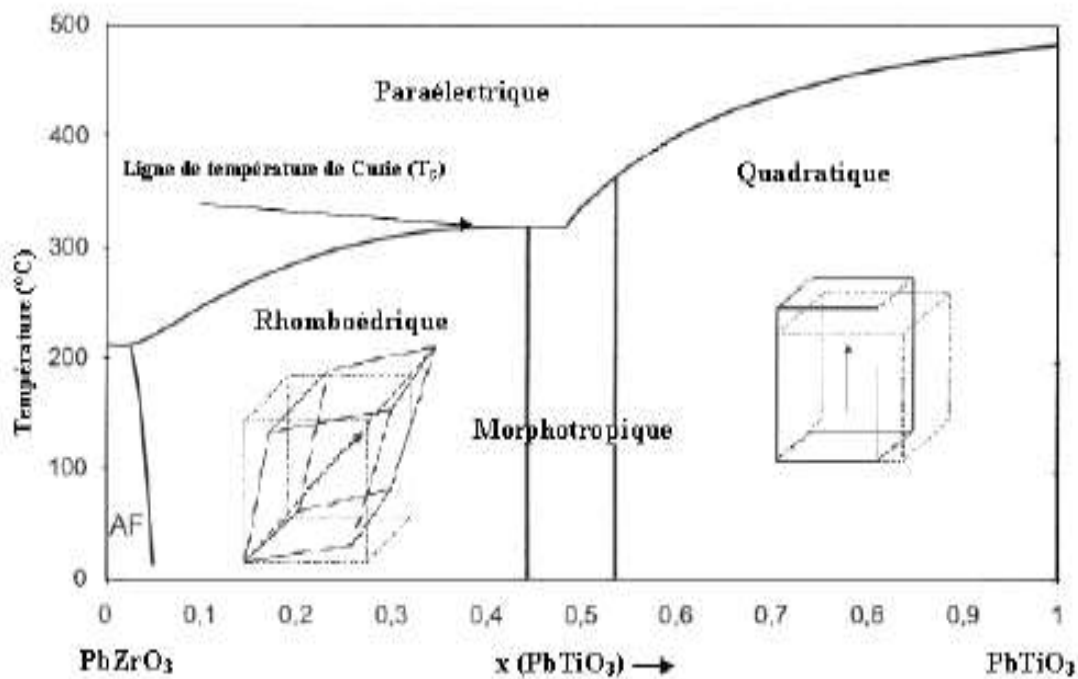


Figure I.12: Diagramme de phase du PZT.

Les deux phases ferroélectriques sont obtenues par déformation de la maille cubique para électrique, 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 comprimés pour donner l'axe (a) quadratique. Pour la phase rhomboédrique, le cube est étiré suivant une diagonale qui traverse entièrement la maille (Figure I.13) [70].

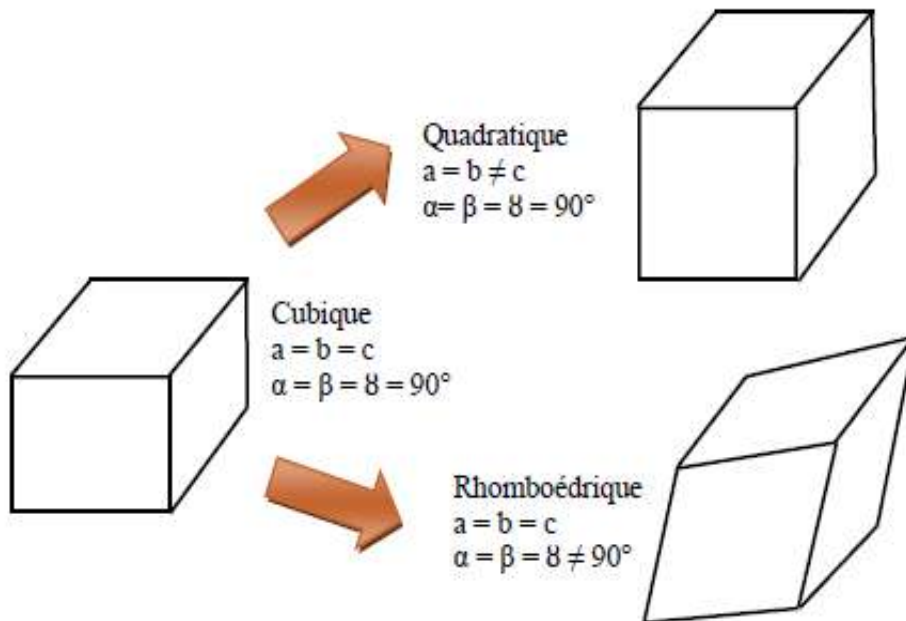


Figure I.13: Distorsions de la structure pérovskite.

I.5.3. Caractéristiques physiques des PZT

A- La constante piézoélectrique de charge d_{mn}

La constante piézoélectrique de charge (d_{mn}) indique la charge produite par une force d'unité où la déformation produite par un potentiel donné.

Effet direct (à champ constant)

$$d_{mn} = \frac{\text{densité de charge sur l'électrode normale à l'axe } m}{\text{contrainte suivant l'axe } n} \quad (\text{C/N}) \quad \text{I.15}$$

Effet inverse (à effort constant)

$$d_{mn} = \frac{\text{Déformation relative suivant l'axe } n}{\text{champ électrique l'axe } m} \quad (\text{m/v}) \quad \text{I.16}$$

B- La constante piézoélectrique de tension g_{mn}

La constante piézoélectrique de tension (g_{mn}) donne le gradient de potentiel cause par un effort donné ou réciproquement la contrainte produit par une densité de charge donnée [71].

Effet direct (à induction constante)

$$g_{mn} = \frac{\text{Déformation relative suivant l'axe } n}{\text{champ électrique l'axe } m} \quad (\text{V.m/N}) \quad \text{I.17}$$

Effet inverse (à effort constant)

$$g_{mn} = \frac{\text{Déformation relative suivant l'axe } n}{\text{densité de charge sur l'électrode normale à l'axe } m} \quad (\text{m}^2/\text{N}) \quad \text{I.18}$$

Les deux indices des coefficients piézoélectriques (m, n) montrent la direction de l'axe de polarisation et celui de la déformation de l'échantillon respectivement. Les milieux piézoélectriques sont, par définition, anisotropes.

Afin d'étudier leurs propriétés, il est nécessaire de définir les directions du repère d'étude. On choisit en général l'axe 3 selon la direction du champ de polarisation rémanente P_0 . Les axes 1 et 2, sont perpendiculaires à l'axe 3. Les chiffres 4, 5 et 6 permettent de définir les indices relatifs aux contraintes de cisaillement autour des axes 1, 2 et 3. (Figure I. 14).

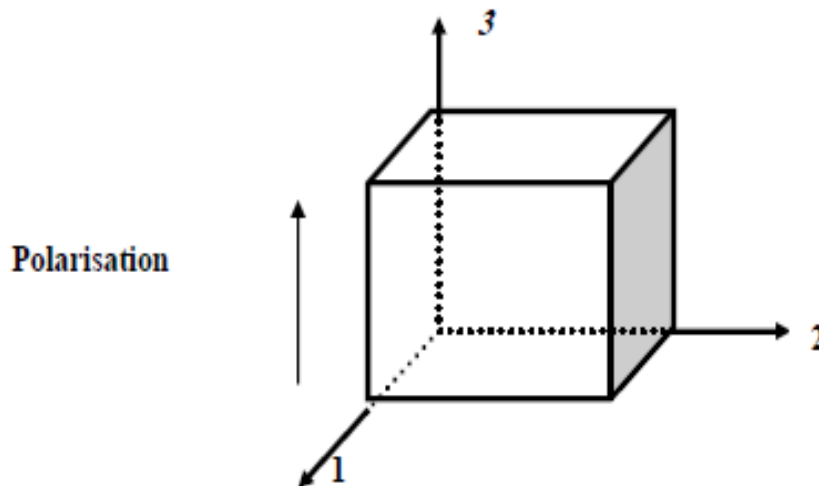


Figure I.14: Numérotation des directions.

C- Le coefficient de couplage électromécanique K

Le couplage électromécanique est défini comme étant l'aptitude de la céramique piézoélectrique à transformer l'énergie électrique emmagasinée en énergie mécanique (et

inversement), il est caractérisé par un coefficient de couplage K . Les expressions des ces coefficients piézoélectriques dépendent de la forme de céramique et de son mode de vibration.

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

D - Le Coefficient de surtension mécanique Q_m

Le coefficient de surtension mécanique Q_m , appelé aussi facteur de qualité mécanique, traduit les pertes mécaniques dans le matériau piézo-électrique. Ce facteur est défini comme le rapport de l'énergie emmagasinée pendant une période sur l'énergie dissipée pendant une période. Il est égal aussi au rapport de la fréquence centrale sur la largeur de bande :

$$Q_m = \frac{\text{énergie emmagasinée pendant une période}}{\text{énergie dissipée pendant une période}} \quad \mathbf{I.19}$$

I.5.4. Dopage de PZT

Les matériaux ferroélectriques sont rarement utilisés pour des applications techniques ou très spécifiques dans leur formulation simple : Afin d'optimiser leur intégration dans les dispositifs, ils sont généralement modifiés par l'ajout d'un ou plusieurs cations étrangers qui vont se substituer aux sites A (et/ou) B de la structure pérovskite ABO_3 et parfois par des anions en remplacement de l'oxygène (figure I.15). Les dopants sont généralement classés en quatre catégories [72,73].

A. Dopants isovalents

La valence des dopants égale à celle de l'ion substitué. Ainsi les dopants les plus connus qui peuvent remplacer l'ion A (Pb^{2+}) sont Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} et Sr^{2+} . La substitution de Pb^{2+} par ces éléments permet, d'abaisser la quadracité c/a et augmenter le caractère ionique de la maille, ce qui se traduit par une diminution du point de Curie et une augmentation de la permittivité diélectrique du PZT à température ambiante [74].

B. Dopants accepteurs

La valence de dopants est inférieure à celle de l'ion substitué, les PZT ainsi dopés sont habituellement appelés dopants durs. On peut citer K^+ et Na^+ en site A et Mg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Cr^{3+} , Sc^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} et Ni^{2+} , en site B de la structure pérovskite. En conséquence, ces dopants provoquent également une augmentation : de la densité de ces derniers à de faibles concentrations en dopants, du facteur de qualité

mécanique, du champ coercitif, de la conductivité et une diminution : de la permittivité, des pertes diélectriques, des coefficients de couplage, de la taille des grains de la céramique et du

C. Dopants donneurs

Les ajouts donneurs ou dopants doux, sont des ions dont la valence est supérieure à celle de l'ion substitué. Parmi les dopants doux, on peut citer La^{3+} , Nd^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} et d'autres terres rares en site A, ainsi que Nb^{5+} , Sb^{5+} , et W^{6+} en site B. Les dopants donneurs conduisent au développement d'allures régulières des domaines avec l'augmentation de la concentration qui inclue : des domaines de taille micrométriques, 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, de la complaisance élastique. Et on observe également une diminution : du facteur de qualité mécanique, du champ coercitif, de la AZ2conductivité [75].

D. Dopants polyvalents

Ce sont les dopants qui possèdent une valence variable, tels que le manganèse et l'uranium. Ces additifs peuvent changer de valence (nombre d'oxydation variable) pour s'adapter à la valence du site vacant à occuper [76].

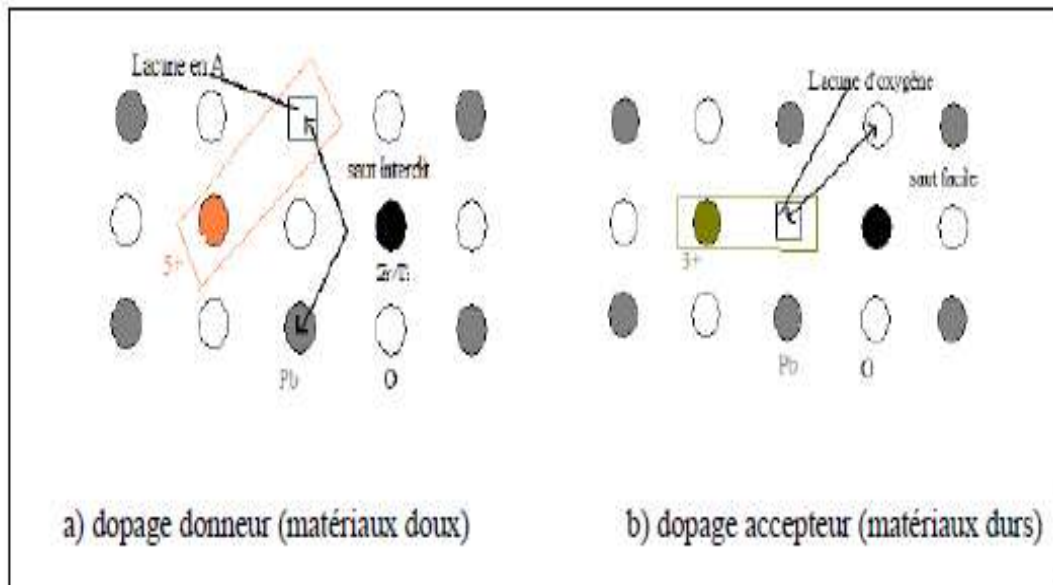


Figure I.15: Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs.

I.5.5. 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} N Pc/300)), d'un champ coercitif bas ($E_C < 2KV/mm$), et d'une polarisation rémanente élevée ($P_r > 0,3\mu c/mm^2$) [54]. 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. On utilise généralement les matériaux doux pour les applications à bas niveau d'excitation, notamment comme détecteurs (hydrophones, sondes échographiques...etc).

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 [77]. Les applications de puissance (piézomoteurs, transducteurs pour nettoyage par ultrasons...) nécessitent l'utilisation de céramiques dures pour leurs faibles pertes mécaniques et diélectriques.

I.5.6. 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. Art distingue quatre types de pertes [78] :

- * 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 Hartl [79,80] 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 Ps 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 [81].

Ce phénomène favorise la réversibilité des caractéristiques électromécaniques sous sollicitations.

I.5.7. 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.3: 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
Constantes piézoélectriques	2	6	180	40-750
d₃₃ (C.N⁻¹).10⁻¹²	50	20	17	15-40
g₃₃(V.m.N⁻¹).10⁻³	573	1210	130	<350
Coefficient de couplage k_t(%)	10	10	40	40-70

I.6. Applications des matériaux piézoélectriques

Le domaine d'application des matériaux piézoélectriques est très vaste, car il est possible d'exploiter soit l'effet direct, soit l'effet inverse, soit les deux effets.

Quelques applications des matériaux piézoélectriques sont données en fonction de l'effet utilisé [82]. (Tableau I.4)

Tableau I. 4 : Applications des matériaux piézoélectriques.

Applications basées sur les deux effets	Applications basées sur l'effet direct	Applications basées sur l'effet inverse
- Capteur sonar - Diagnostic médical	- Imprimante à jet d'encre -- Allumage de gaz - Allumage des explosifs - Briquets	- Contrôle des petits mouvements en mécanique - Actuateurs pour positionnement de miroirs-
-Transformateur piézoélectrique -Filtres électromécaniques	- Haut-parleur - Jauges et dureté de cotraintes	- Bistouri piézoélectrique - Nettoyage ultrasonore - Projecteur sonore - Perçages et soudage
- Transducteur - d'ultrasons pour diagnostic médical(échographie)	- Microphones hydrophones - Télécommandes accélérames	- Haut- parleur - Imprimante à jet d'encre Pompe piézoélectrique - Bistouri piézoélectrique

I.7. 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.

À cause des tous ces avantages, le PZT (titanate 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] Techniques de L'ingénieur - Vol : E 1 - Num : E 1820
- [2] R. Perrin, Chimie industriel, (1998).
- [3] B. Guiffard, Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluore, Thèse de doctorat, Lyon (1999).
- [4] R.A. Laudise, Hydrothermal Synthesis of Crystal, J. Chem. Eng. News., Vol. 30, (1987), 30.
- [5] J.W. Kim and J.G. Heinrich, Influence of processing parameters on microstructure and ferroelectric properties of PZT-coated SiC fibers, Vol. 25, (2005), 1637–1645.
- [6] A. Benamira, A. Ringuede and V. Alvin, Gadolinia-doped ceria mixed with alkali carbonates for solid oxide fuel cell applications: I. A thermal, structural and morphological insight, J. Pow. Sour., Vol. 196, (2011), 5546-5554.
- [7] A.C. Pierre, Introduction aux procédés sol-gel, Ed. Septima, (1992), 199.
- [8] C.J. Brinker and G.W. Scherer, the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, (1990), 908.
- [9] R.W. Schwartz, Chemical Solution Deposition of Perovskite Thin Films, Chemistry of Materials, Vol. 9, (1997), 2325-2340
- [10] A. Boutarfaia, C. Boudaren, A. Mousser and S. E. Bouaoud, Study of Phase Transition Line of PZT Ceramics by X-Ray Diffraction, Ceramics International, Vol 21, No 6, p 391-394, (1995).
- [11] A. Boutarfaia and S. E. Bouaoud, Tetragonal and Rhombohedra Phase Co Existence in the System: $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$, Ceramics International, Vol 22, No 4, p 281-286, (1996).
- [12] S.K. Mishra, D. Pandey and A.P. Singh, Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics, Appl. Phys. Lett., Vol. 69, (1996), 1707
- [13] J.W. Kim and J.G. Heinrich, Influence of processing parameters on microstructure and ferroelectric properties of PZT-coated SiC fibers, Vol. 25, (2005), 1637–1645..
- [14] A. Benamira, A. Ringuede and V. Albin, Gadolinia-doped ceria mixed with alkali carbonates for solid oxide fuel cell applications: I. A thermal, structural and morphological insight, J. Pow. Sour., Vol. 196, (2011), 5546-5554
- [15] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shiran and al, appl. Phys. Lett, vol.74, (1999), 2059.
- [16] A. Abdelhedi, Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $\text{MSnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M = Ba, Ca), thèse doctorat, université de Limoges-France, (2005).
- [17] A.C. Pierre, Introduction aux procédés sol-gel, Ed. Septima, (1992), 199
- [18] C.J. Brinker and G.W. Scherer, the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, (1990), 908.
- [19] R.W. Schwartz, Chemical Solution Deposition of Perovskite Thin Films, Chemistry of Materials, Vol. 9, (1997), 2325-2340.

- [20] L.B. Kong and J. Ma, PZT ceramics formed directly from oxides via reactive sintering, *Mater. Lett.*, Vol. 51, (2001), 95-100
- [21] P. Gerthse, K.H. Hardtl, N.A. Schmidt, *J. app. phys.*, 51 (2), PP. 1131 – 1134, (1980).
- [22] C. Huber Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordable pour application hyperfréquences, thèse doctorat en Physico- chimie de la matière condensée, Univ. Bordeaux I, France, (2003).
- [23] Y. Xuy, *Ferroelectric materials and their application*, North Holland, PP. 21-23,
- [24] A. Abdelhedi, Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $\text{MSnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M = Ba, Ca), thèse doctorat, université de Limoges-France, (2005).
- [25] H. Menasra, Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire : $\text{Pb}_{0.95}(\text{La}_{1-z}\text{Bi}_z)_{0.05}[(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})_{0.95}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$, Univ. Biskra. Algérie, (2015).
- [26] J. M. Haussonne, *Céramique pour l'électronique et l'électrotechnique*, presses polytechniques et universitaires Romandes, (2002).
- [27] R. Fournié et R. Coehlo, *Diélectriques-Bases théoriques, techniques de l'ingénieur : D2300*, (2000).
- [28] B. Tiwari and R.N.P. Choudhary, Frequency–temperature response of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.65-x}\text{Ce}_x\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ ferroelectric ceramics: Structural and dielectric studies, *Physica B* 404 , (2009), 4111–4116.
- [29] J. Angenault, *Symétrie et structure : cristallographie du solide*, Paris (2001).
- [30] A. Wold and K. Dwight, *Solid State Chemistry: Synthesis, Structure, and Properties of Selected Oxides and Sulfides*, Eds. 1, (1993), 96.
- [31] G. Aliprandi, *Matériaux réfractaires et céramiques techniques, éléments de céramurgie et de technologie*, Edition Septima, Paris (1996), 364-367.
- [32] J.L. Chermant, *Les céramiques thermomécaniques*, Presses du CNRS, (1989), 164.
- [33] A. Seal, R. Mazumder, A. Sen and H.S. Maiti, Fast firing of lead zirconate titanate ceramics at low temperature, *Materials Chemistry and Physics*, 97, (2006), 14–18.
- [34] F.A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry*, (1971).
- [35] E.H. Arbib, B. Elouadi, J.P. Chaminade and J. Darriet, New Refinement of the Crystal Structure of $\alpha\text{-P}_2\text{O}_5$, *J. Solid State Chem.*, Vol. 127, (1996), 350.
- [36] S.S. Chandratreya, M. Fulrath and J.P. Pask, reaction mechanism in the formation of PZT solide solutions, *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 64, (1981), 422 – 425.
- [37] J.M. Haussonne, *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique*, Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne (2002).
- [38] A. Benayad, *Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique : élaboration, caractérisation et application*, thèse doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, (2005).

- [39] D. Kobor, Synthèse, dopage et caractérisation de monocristaux ferroélectriques type PZN-PT par la méthode du flux, thèse doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, (2005).
- [40] L. Hamzioui, (2013), Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: $\text{Pb}_{0.98} \text{Ca}_{0.02} [(\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.48})_{0.98} (\text{Cr}^{3+}_{0.5}, \text{Ta}^{5+}_{0.5})_{0.02}] \text{O}_3$ effet du dopage, Thèse de Doctorat, Univ. BISKRA.
- [41] A. H. Meklid, Élaboration, caractérisation et étude des propriétés diélectriques et électromécaniques d'un nouveau matériau de céramique de type Zirconate-Titanate de plomb thèse doctorat 2018 -.univ-Biskra.dz
- [42] H. Nouira, « contribution à la conception d'un micro-convertisseur d'énergie mécanique vibratoire en énergie électrique », thèse de doctorat, université de franc comte, France (2008).
- [43] D. Berlincourt, H. H. A. Krueger. Domain processes in titanate zirconate and barium titanate ceramics. J. Appl. Phys., vol [30] No11 (1959) 1804-1810.
- [44] A. E. Galazounov, H. Kunge, J.T. Reszat and M. J. Hoffmann. Contribution from ferroelectric domain switching detected using x-ray diffraction in Lead Zirconate ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 84 [12] (2001) 2921-2929.
- [45] G. Grange, Matériaux Piézoélectriques à faible pression de transition ferroantiferroélectrique utilisables en conversion d'énergie mécanoélectrique, Thèse de doctorat, Lyon (1984), 200.
- [46] M. Demartin, Influence de l'élaboration et de la microstructure sur le déplacement des parois de domaine et les propriétés électromécaniques de céramiques de $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, et BaTiO_3 , Thèse de doctorat, Lausanne (1996), 221.
- [47] Y. Xu, Ferroelectric materials and their applications, Amsterdam: North – Holland, (1991), 392.
- [48] S. Zhang, Z. Zheng, J.WANG and J. Chen, Heterogeneous photocatalytic decomposition of benzene on lanthanum-doped TiO_2 film at ambient temperature, Chemosphere 65, p 2282 - 2288 (2006).
- [49] 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, Vol. 30, (2004), 1863–1867.
- [50] B. Jaffe, R.S. Roth and S. Mazullo, Piezoelectric properties of lead zirconate titanate solid solution ceramics, J. Appl. Phys., Vol. 25, (1954), 809-810.
- [51] M.E. Lines and A.M. Glass, Principles and applications of ferroelectrics and related materials, Clarendon Press, Oxford (1977). 42
- [52] K.H. Hardtl, Electrical and Mechanical losses in ferroelectric ceramics, ceramics international, Vol. 2, N° 4, (1982), 121-127.
- [53] K. Carl and K.H. Hartl, Electrical after effects in $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ceramics, ferroelectrics, Vol.17, (1978), 473-486.
- [54] H. Thomann and W. Wersing, Principles of piezoelectric ceramics for mechanical filters, Vol. 40, (1982), 189-202.

- [55] K. Carl, K.H. Hartl, Electrical after effects in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics, *Ferroelectrics*, 1978, Vol. 17, pp. 473-486.
- [56] L. Eyraud, *Diélectriques solides anisotropes et ferroélectricité*. Paris: Gauthier Villard, p 183 [2] (1967).
- [57] A. F. Wels, «*Structural Inorganic Chemistry* », Clarendon Press, Oxford, Angleterre (1962).
- [58] J. C. Mage, « Les résonateurs diélectriques », *Revue technique Thomson-Csf*, Vol.14, N°1 (1982).
- [59] E. Defay, *Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de $\text{Pb}(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$ sur silicium pour applications aux microsystèmes*, Thèse de doctorat, Lyon (1999).
- [60] E. Sawaguchi, *Ferroelectricity versus antiferroelectricity in the solid solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3* , *J. Phys. Soc. Japon*, Vol. 8, N°5, (1953), 615-29.
- [61] L. Benguigui, *Thermodynamic theory of the morphotropic phase transition tetragonal-rhomboedral in the perovskite ferroelectrics*, *Solid State Comm.*, Vol. 11, (1972), 825-28.
- [62] V.A. Isupov, *Dielectric polarization of PbTiO_3 - PbZrO_3 solid solutions*, *Soviet. Phys. Solid. State*, Vol. 12, N°5, (1970), 1084-1088.
- [63] B. Jaffe, R.S. Roth and S. Marzullo, *Properties of piezoelectric ceramics in the solid-solution series lead titanate-lead Zirconate-lead oxide and lead titanate-lead hafnate*, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, Vol. 55, N°5, (1955), 239-254.
- [64] W. Cao and L.E. Cross, *Theoretical model for the morphotropic Phase boundary in PZT solid solution*, *Physical review B-Condensed matter*, Vol. 47, N° 9, (1993), 48254830.
- [65] V. Carl and K.H. Hardtl, *Polarization, electrostriction and piezoelectric activity of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics*, *J. de Physique*, (1972), 251-253.
- [66] K. Carl and K.H. Hardtl, *On the origin of the maximum in the electromechanical activity in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics near the morphotropic Phase boundary*, *Phys. Stat. Sol.*, Vol. 8, (1971), 87-98.
- [67] B. Guifard, *Elaboration et caractérisation de céramique ferroélectrique de type PZT Fluoré*, Thèse doctorat, (1999).
- [68] K. Kakegawa, J. Mohri and H. Takahashie, *A compositional fluctuation and properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$* , *Solid State Commun.*, Vol. 24, (1977), 769-772.
- [69] C. Cheon and J. park, *Temperature stability of the resonant frequency in Cr_2O_3 doped $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics*, *J. Mater. Sci. Lett.*, (1997), 2043-2046.
- [70] B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*, Academic Press, London (1971), 136
- [71] L. Eyraud. *Diélectriques solides anisotropes et ferroélectricité*. Paris (1967) P 183
- [72] D. Audigier, *Caractérisation de nouvelles céramiques de puissance du type PZT fluorées*, Thèse Doct. Lyon: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, p93. 1996
- [73] C. Palmonari, G. Ttmellini, *Special ceramics*, *Ceramica* (Florence), 39(1) (1986).

- [74] J.M. Haussonne, Céramiques pour composants électroniques, Techniques de l'ingénieur (1996) E1820.
- [75] C. Huber, Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences, thèse, Université Bordeaux I, (2003).
- [76] R. Bouregba, G. Poullain, B. Vilquin, H. Murray, Orientation control of textured PZT thin films sputtered on silicon substrate with TiO_x bulletin, 35(9)(2000) 1381-1390. Seeding, Materials research.
- [77] M. E. Lines A. M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Clarendon Press, Oxford (1977).
- [78] C. Prakash and O.P. Thakur, Effects of samarium modification on the structural and dielectric properties of PLZT ceramics, Materials Letters, Vol. 57, (2003), 2310-2314
- [79] G. Artl, Strong dielectric dispersion in ferroelectric ceramics at microwave Ferroelectrics, Vol. 108, (1990), 215-221.
- [80] L. Eyraud, P. Gonnard and B. Claudel, Cause of instability and aging of piezoelectric power ceramic, J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 73, N° 7, (1990), 1854-1856.
- [81] J. Mugnier, B. Varrel, M. Bahtat, C. Bovier and J. Serughetti, Effect of annealing temperature on TiO_2 monolayer thin films as studied by waveguide raman spectroscopie and electron microscopy, J. Mat. Sci. Lett., Vol. 11, (1992), 875-877.
- [82] J-P. Mercier, G . Zambelli, W -I Kurz, «Introduction à la science des matériaux», Ppur, 3éd, 1999.

Chapitre II
Techniques de synthèse et de
caractérisation

II.1. Introduction

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

- * Les procédés par voie liquide ou chimique.
- * Les procédés par voie solide (méthode céramique).

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.

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

II.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 [2]. La méthode céramique est caractérisée par le fait que les solides ne sont pas maintenus 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 fond 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 [3-5]. En dépit d'une utilisation très répandue, la simple méthode céramique présente plusieurs inconvénients [6-11].

- 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.

II.3. Procédure expérimentale

II.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	Pureté(%)	Fournisseur
PbO	98%	Accros
ZrO ₂	98%	Alfa Aesor
TiO ₂	98%	Alfa Aesor
Gd ₂ O ₃	99,9%	Alfa Aesor
Mn ₂ O ₃	98%	Alfa Aesor

●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°C . Il y a une transition de l'Oxyde rouge au jaune à 587°C [12,13].

●Dioxyde de Titane TiO₂

C'est une poudre amorphe et blanche à froid. Il possède une température de fusion de 2000°C . Le rutile TiO₂ est de structure quadratique et de paramètre $a = 4.59\text{Å}$ et $c = 2.96\text{Å}$ [14].

●L'Oxyde de Zirconium ZrO₂

Zirconia (Oxyde de Zirconium) de couleur blanche [15]. 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 [16].

•L'Oxyde de Gadolinium Gd_2O_3

L'Oxyde de Gadolinium Gd_2O_3 est une poudre blanche inodore, il possède une température de fusion très élevée $T_f=2330^\circ C$. L'Oxyde de Gadolinium est utilisé :

- ❖ Dans l'imagerie par résonance magnétique et par fluorescence.
- ❖ Comme amplificateur de la clarte du balayage en IRM
- ❖ Comme agent de contraste pour l'IRM.
- ❖ Dans la fabrication de la base des dispositifs luminescents a haut rendement Judd-ofelt.
- ❖ Dans la fabrication semi-commerciale de matériaux magnéto-caloriques.
- ❖ Pour fabriquer des verres optiques.
- ❖ Comme poison consommable, en d'autres termes, l'oxyde de gadolinium est utilisé dans le cadre du combustible frais dans les réacteurs compacts pour contrôler le flux de neutrons et la puissance.

•L'Oxyde de Manganèse Mn_2O_3

Il est obtenu par le chauffage du MnO_2 dans l'air en dessous de $800^\circ C$ [17], il est présent dans la nature sous forme braunite minérale et est utilisé dans la production de ferrites et de thermistances.

II.3.2. Elaboration**II.3.2.1 Préparation de la céramique**

Nous avons opté pour la méthode d'élaboration par voie solide « dite méthode classique » qui consiste à faire réagir les poudres d'oxydes de départ entre elles [18]. Le procédé d'élaboration des céramiques se résume en trois étapes : Préparation des poudres, mise en forme et le frittage (figure II.1).

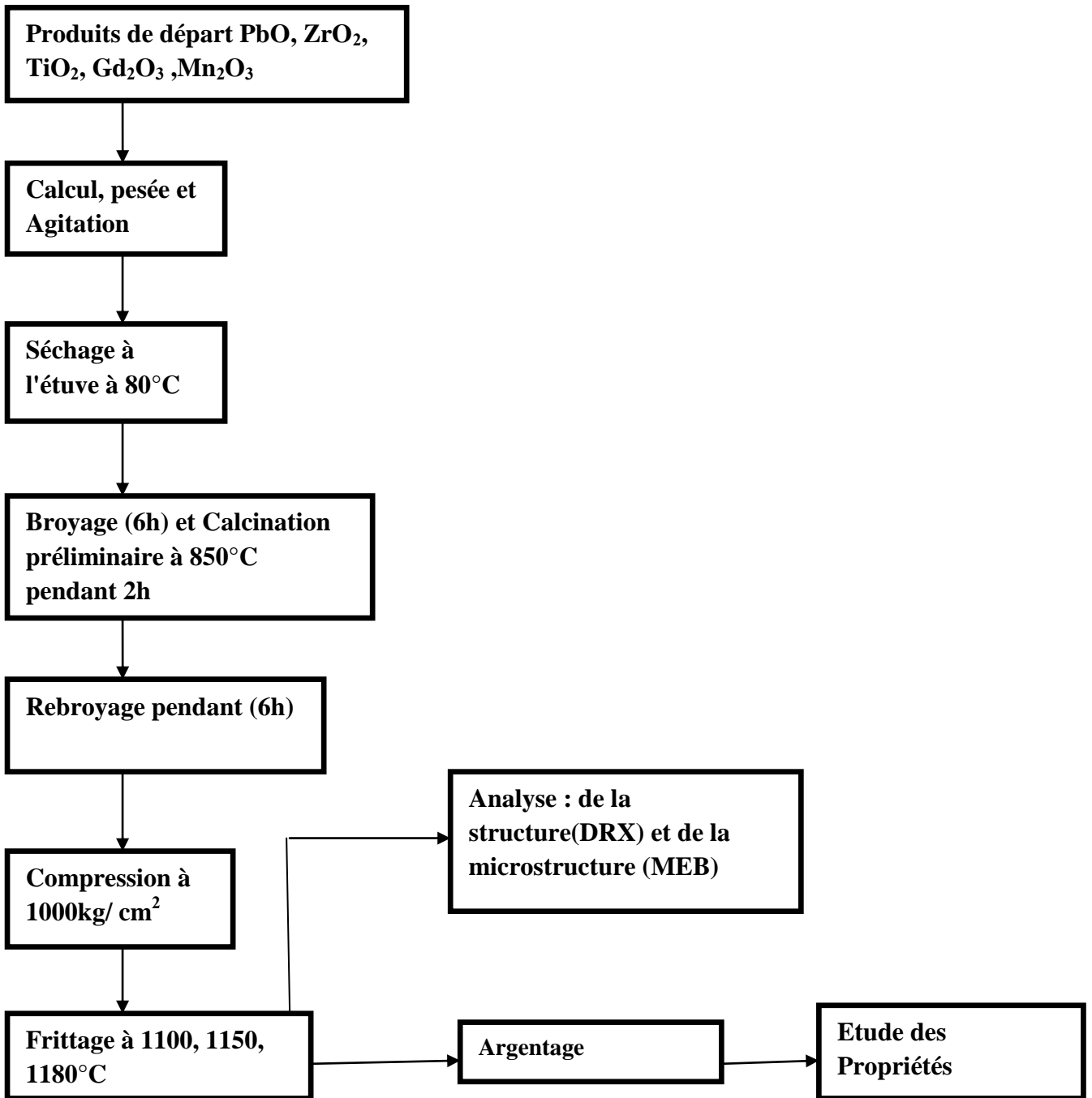


Figure II. 1 : Schéma de l'élaboration d'une céramique piézoélectrique de type PZT.

II.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 cétonique 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 0.5g de masse, de diamètre fixe (0.8cm) 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 (TiO_2), l'oxyde de Zirconium ZrO_2 , l'oxyde de Gadolinium Gd_2O_3 et l'oxyde de Manganèse Mn_2O_3 .

■ 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 850 °C pendant deux heures dans un four programmable avec une pente de montée en température de 5°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 [19,20]. Ce broyage est réalisé dans des conditions identiques au premier broyage.

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

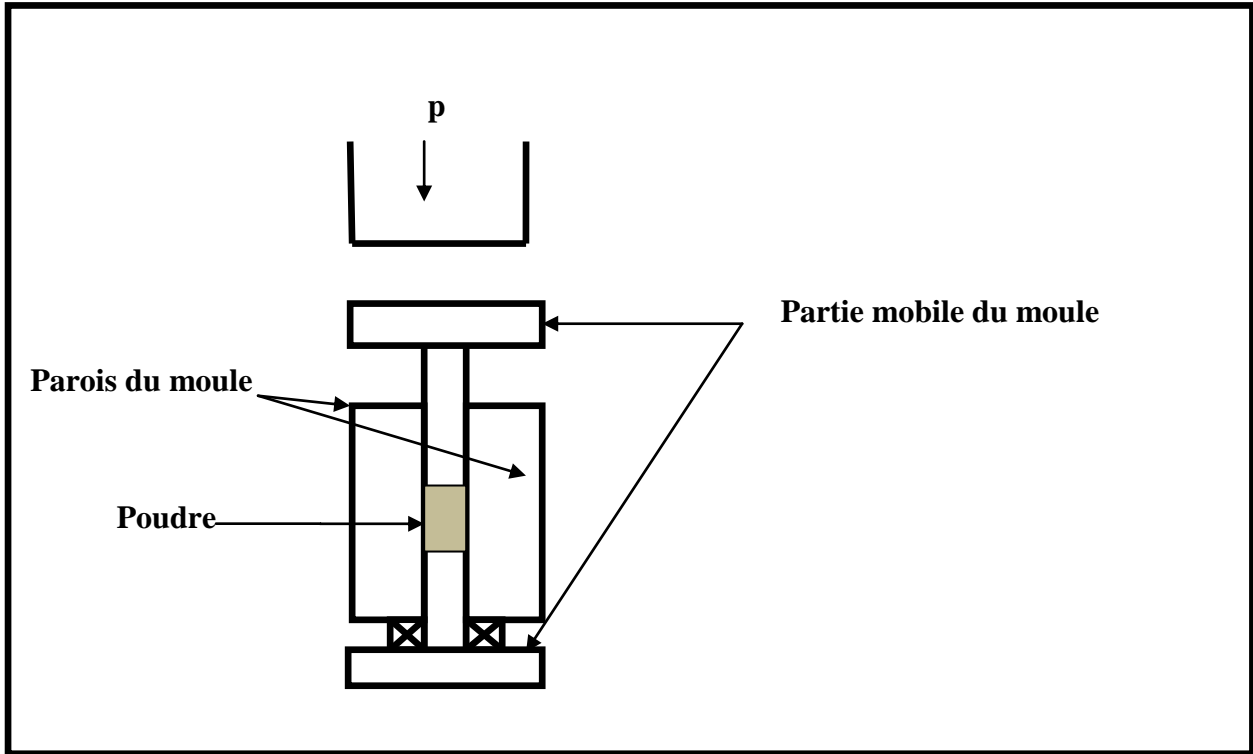


Figure II.2 : Schéma du pressage axial.

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 masse volumique en cru optimale. La valeur 1000 kg/cm^2 est la pression souvent retenue de la poudre du poids de 0.5g. Plus la en cru est importante, plus la 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 par l'application 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 masse volumique 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 [21].

II.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 [21].

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 [22]. 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 [23]. La température de frittage choisie est de : 1100 °C, 1150 °C, et 1180 °C, avec une vitesse de chauffage 2°C/min, pendant deux heures.

Il est connu que l'ajout de petites quantités d'excès de PbO, PbTiO₃, PbZrO₃ a pour effet l'augmentation de la masse volumique des céramiques, et par conséquent l'amélioration des propriétés diélectriques du produit final [24-26].

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 (PbZrO₃, PbTiO₃, 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).

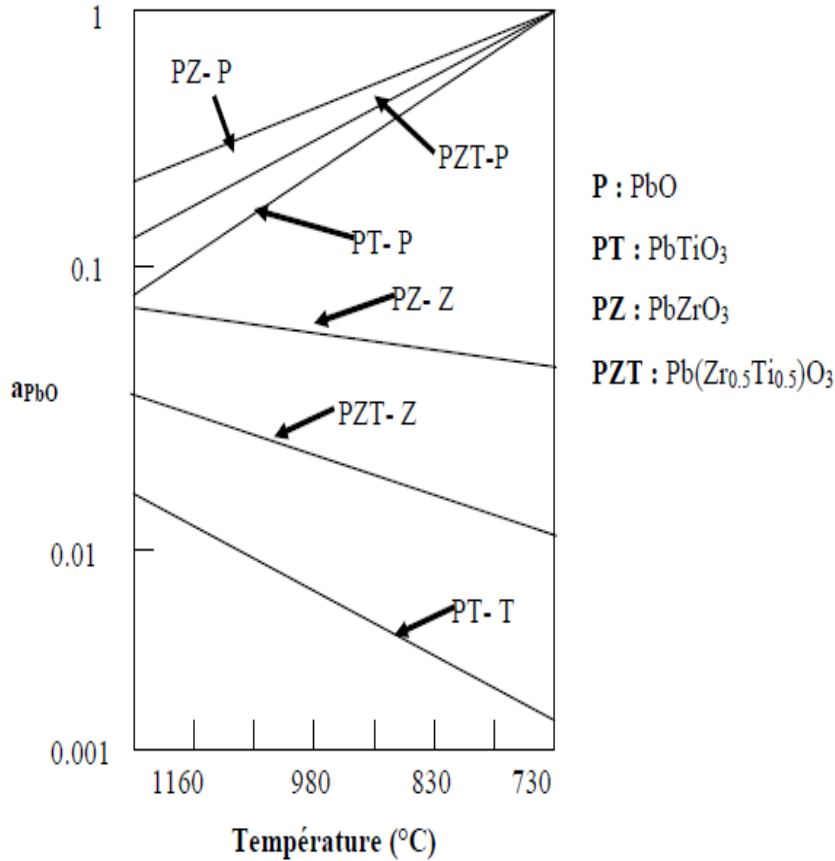


Figure II. 3 : Evolution de l'activité du PbO en fonction de la température pour différents mélanges

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 .

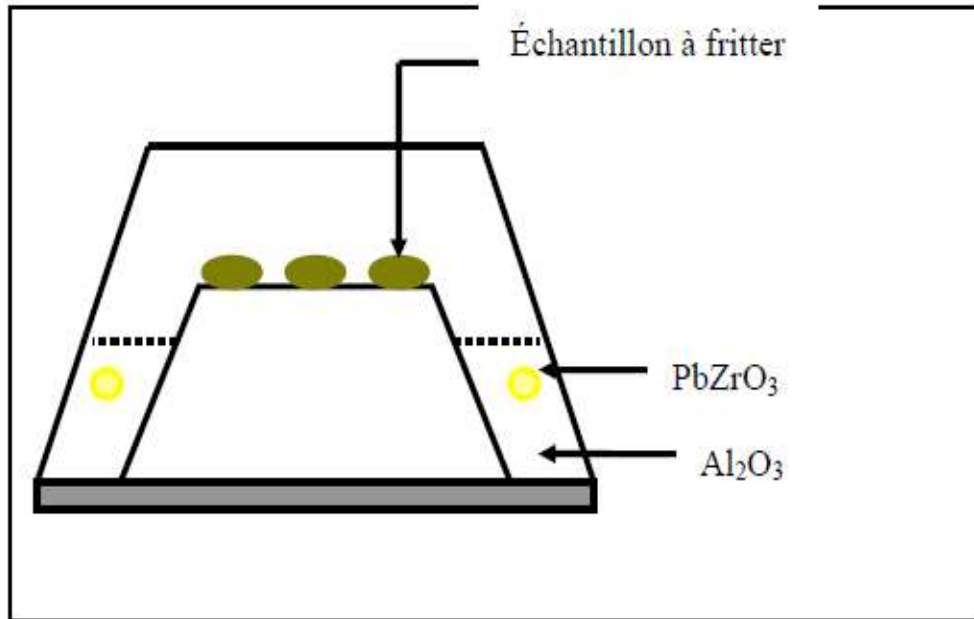


Figure II. 4 : Dispositif de frittage

II.4- Caractérisation morphologique des céramiques

II.4-1- La masse volumique (d)

La masse volumique dépend fortement de la température de frittage, plus le matériau est dense plus ces propriétés sont meilleures. La masse volumique des échantillons frittés est calculée à partir des mesures directes des dimensions de ces dernières à l'aide d'un palmarie électronique et de leur masse grâce à une balance électronique en appliquant la relation suivante :

$$\rho = \frac{m}{\pi \left(\frac{\phi}{2}\right)^2 e}$$

II.1

Où:

m: masse de l'échantillon (g).

Φ : Diamètre de l'échantillon (cm).

e: Épaisseur de l'échantillon (cm).

II. 4-2- La porosité (p)

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

Ce point constitue en effet un paramètre critique dans la technologie des céramiques de type PZT.

La porosité est exprimée par la relation

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

Où :

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

$d_{théo}$: masse volumique théorique (g/cm^3).

II. 4-3- Microscopie électronique à balayage (MEB)

A. Taille des grains

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

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

La figure II. 5 est une coupe schématique d'un microscope électronique à balayage. L'ensemble des éléments permettant d'obtenir un faisceau d'électrons focalisé au niveau de l'échantillon constitue la colonne électronique [27].

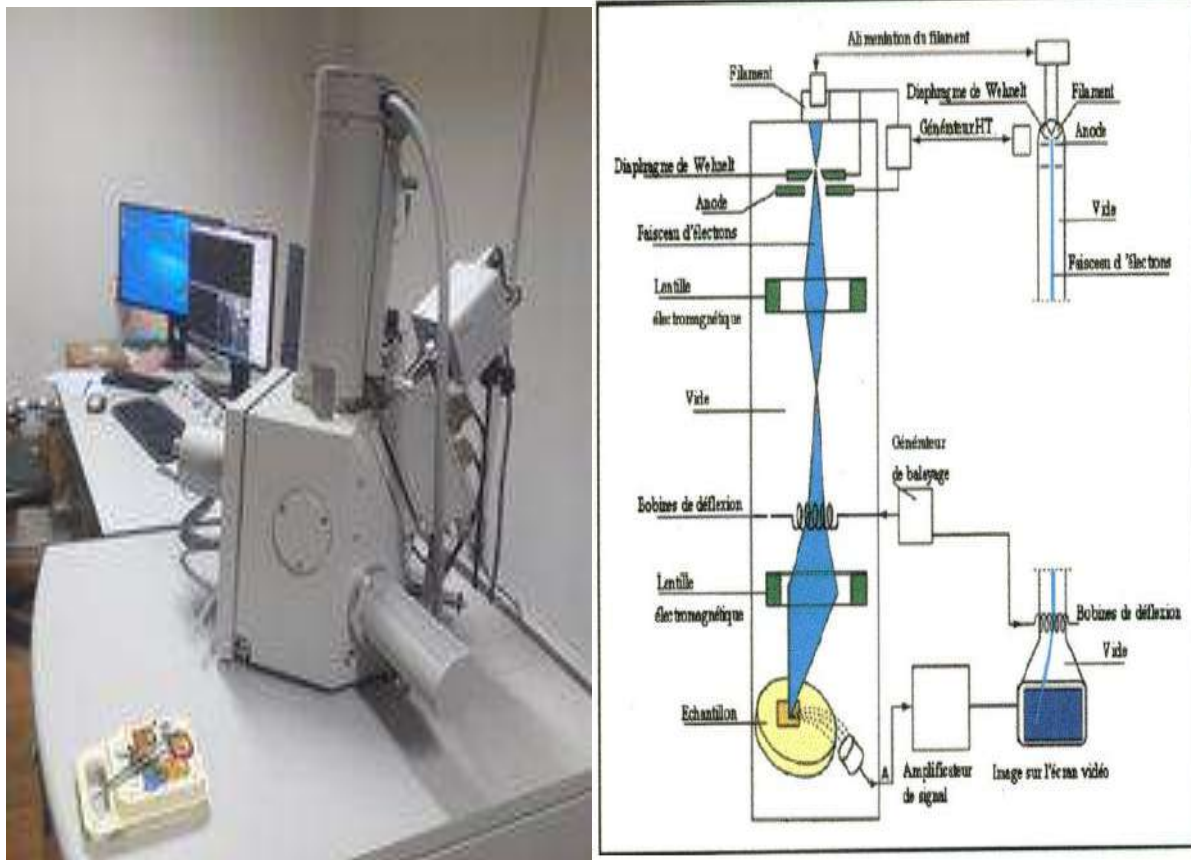


Figure II.5: Schéma du Microscope Electronique à Balayage.

B. Principe de fonctionnement du Microscopie Électronique à Balayage

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

Une représentation schématique de la poire de diffusion issue de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon analysé est donnée par la figure II.6.

Dans les M.E.B. classiques, la formation d'images est réalisée au moyen des électrons secondaires et rétrodiffusés. La résolution de l'image est alors fonction du volume de l'objet

d'où proviennent les rayonnements détectés. Pour un diamètre de sonde donné, la résolution de l'image dépend de la composition de l'échantillon, de l'énergie des électrons incidents, ainsi que de la nature et de l'énergie du rayonnement choisi pour la formation de l'image

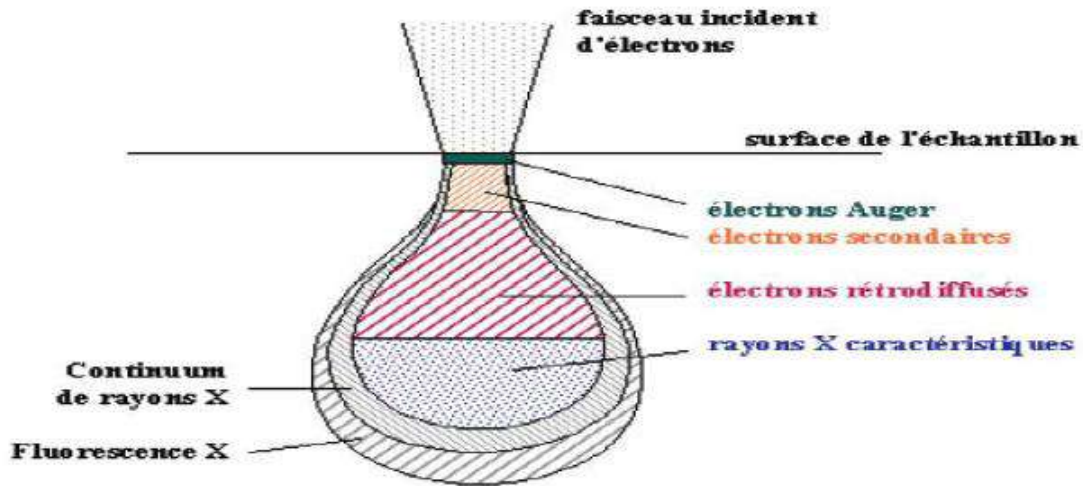


Figure II.6. Schéma de la poire de diffusion.

Les électrons secondaires proviennent de l'arrachement d'électrons par ionisation sous l'impact du faisceau direct. Ils sont issus d'une couche superficielle de l'échantillon de quelques nanomètres d'épaisseur et possèdent une énergie faible. Ce type d'image possède la meilleure résolution. Les électrons rétrodiffusés, dus eux aussi aux électrons accélérés dans la colonne du microscope ayant pénétré dans l'échantillon, suivent un parcours plus ou moins important dans la matière, et sont détectés à la sortie de l'échantillon. Du fait de leur plus grande énergie, les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur plus importante et la résolution de l'image sera moins bonne que celle obtenue avec les électrons secondaires.

Suite à l'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon, les atomes présents dans le matériau sont excités. Le processus de désexcitation entraîne, entre autres, l'émission de photons X. L'analyse chimique par spectroscopie en dispersion en énergie des rayons X (E.D.X.) consiste en une détection de ces photons. Leur énergie est caractéristique des atomes dont ils sont issus, d'où la possibilité de réaliser des analyses élémentaires et quantitatives [28-30].

II.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.

II.5.1. Diffractomètre à poudre

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 ω .

La fente (F) d'entrée d'un compteur se déplace sur le cercle (c) à une vitesse 2ω . 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 [31,32].

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 interarticulaire [33] par la formule suivante :

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

Où:

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

n: Nombre entier.

θ : Angle de diffraction.

d_{hkl} : Distance interarticulaire 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.

Les diagrammes sont réalisés sur un diffractomètre vertical, D8 ADVANCE type

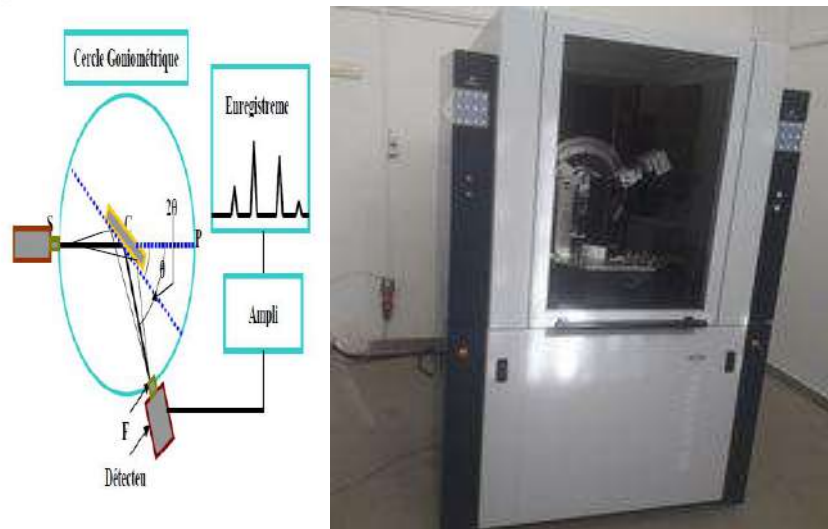


Figure II. 7 : Principe du diffractomètre à poudre.

II.6. Caractérisations diélectriques

Avant de commencer les mesures, il faut tout d'abord réaliser une étape importante qui est l'argentage. En fait, afin d'assurer un meilleur contact avec les électrodes (appareil de mesure), les pastilles sont métallisées par une couche mince de pâte d'argent sur les deux faces. Cette pâte est préparée selon la composition des constituants suivants[34] : Ag_2O (96.3%), Bi_2O_3 (1.5%), Colophane (2.2%), en ajoutant l'eau bi distillée. Après séchage, les pastilles métallisées vont subir une calcination à 750°C pendant trente minutes pour assurer la fusion et l'accrochage de la pâte.

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

II.6.1. Les mesures diélectriques

La mesures des facteurs diélectriques tels que la constante diélectrique ϵ_r , le facteur de dissipation $\text{tg}\delta$, et la résistivité p , pour une fréquence de mesure de 1 kHz, est basé sur l'étude de la variation de la capacité et de la résistivité du condensateur chargé par le diélectrique à étudier

II.6.1.1. Mesure de la constante diélectrique (ϵ_r)

Cette mesure peut être effectuée par deux méthodes :

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

II.6.1.1.1. Mesure directe : LCR mètre

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

- Capacitifs.
- Inductifs.
- Résistifs.

Le schéma synoptique du montage expérimental est illustré sur la figure II. 8.

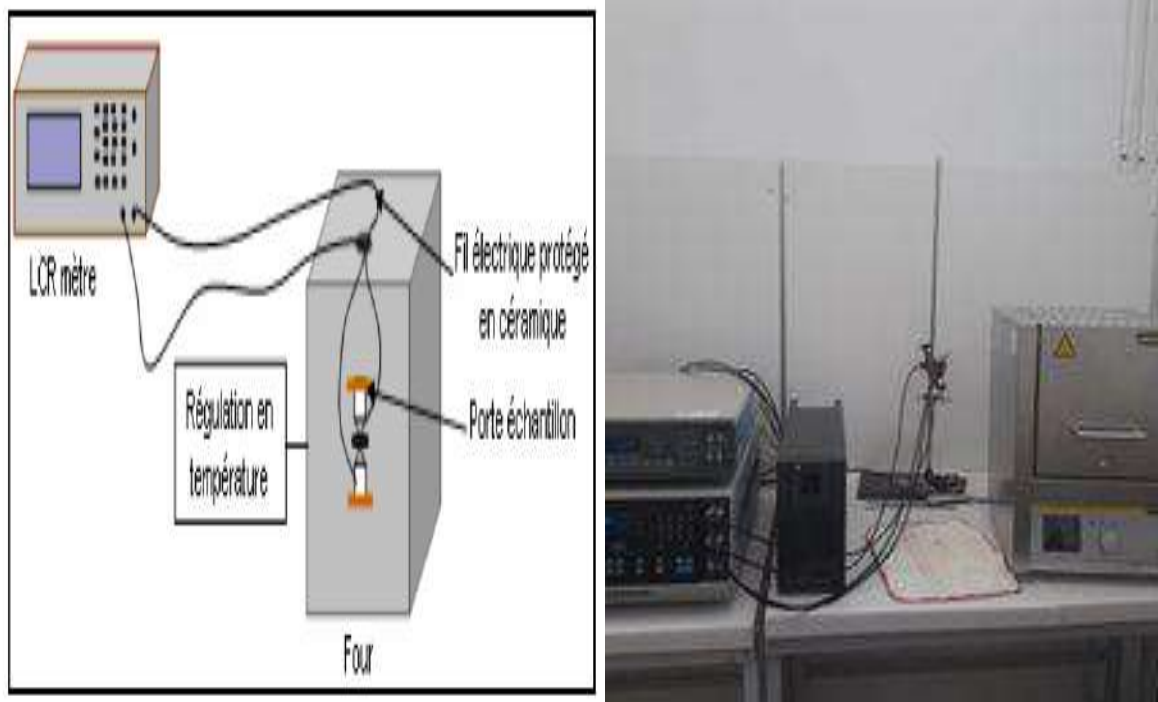


Figure II.8 : Schéma du dispositif de mesure de la permittivité diélectrique en fonction de la température.

◆ LCR mètre digital.

◆ Four programmable de vitesse de 5°C/min.

◆ Porte échantillon composé de deux pinces de fixation en cuivre et deux connecteurs.

Le principe de mesure est de suivre l'évolution des caractéristiques diélectriques des Pastilles frittées à différentes températures de frittage en fonction de la température en balayant la gamme de 25 à 600 °C avec une vitesse de chauffage 5°C/min.

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

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

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

Où :

C : Capacité de l'échantillon (F).

C₀ : Capacité de vide (F).

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

ε₀ : Permittivité du vide (8.854* 10⁻¹² F/ m). S : Surface de la pastille (m²). e: Epaisseur de la pastille (m).

Cette dernière relation peut être simplifiée comme suit :

$$C_0 = 0.6950 \frac{\Phi^2}{e} \quad \text{II.6}$$

φ: Diamètre de l'échantillon en (m).

II.6.1.2. Mesure du facteur de dissipation ($\text{tg}\delta$)

Un condensateur plan avec un diélectrique imparfait et alimenté par une tension sinusoïdale, dissipe une puissance active qui correspond à une composante du courant absorbé en phase avec la tension (figure II.9). Au sein du matériau électro actif, cet angle de perte $\text{tg}\delta$ correspond à un retard de l'induction électrique D sur le champ électrique E [35-37], donc un cycle d'hystérésis dans le plan champ/déplacement. L'énergie dissipée correspond alors à l'aire balayée par le point de fonctionnement (E, D) (figure II.9).

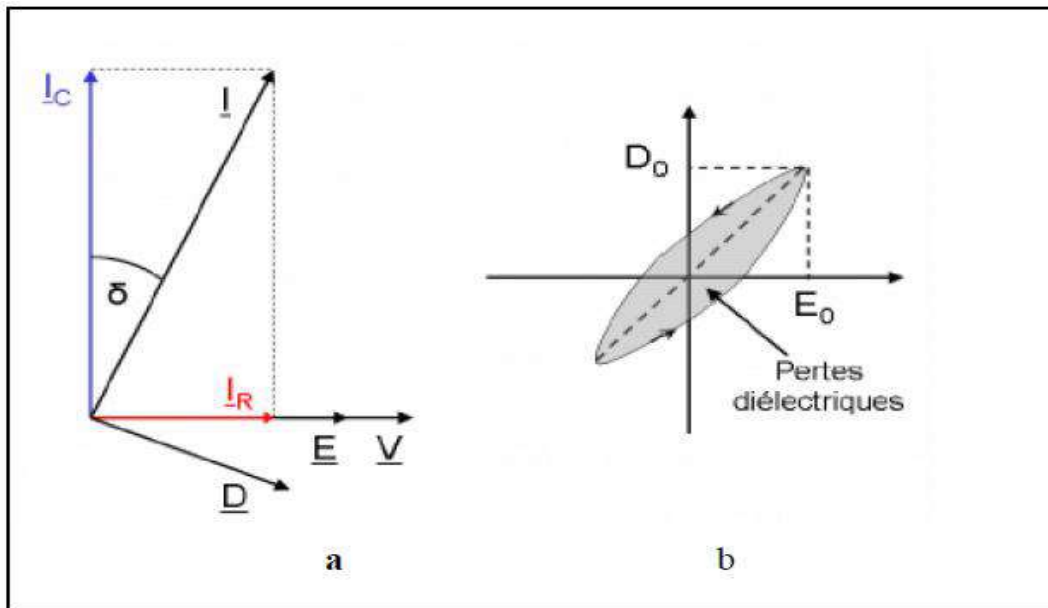


Figure II.9 : Angle de perte diélectrique

Un condensateur réel comporte par construction une résistance série R_S (électrodes et fils de connexion) et une résistance parallèle R_P (isolement du diélectrique et résistivité de matériau) [38]. Le courant qui traverse le condensateur est la résultante d'un courant en phase (pertes diélectriques) et d'un courant dû à la capacité (C_p) pure (figure II.10).

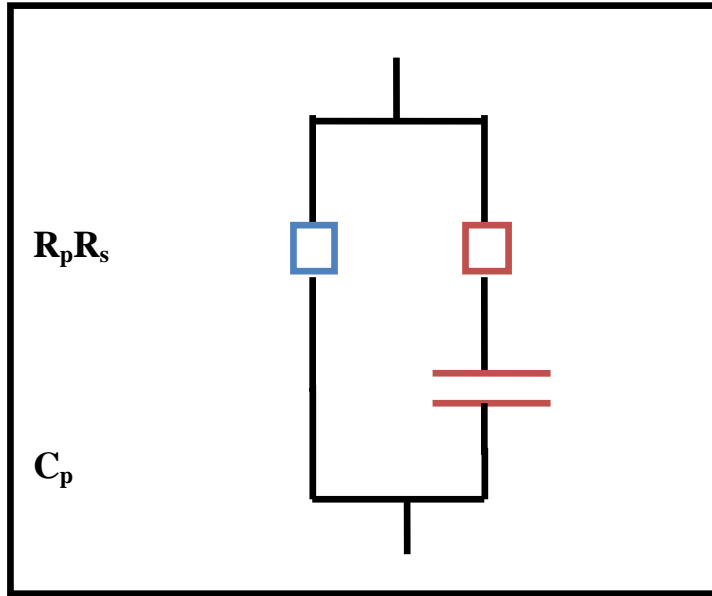


Figure II.10 : Schéma équivalent d'un condensateur.

L'angle de perte est calculé par la relation suivante [39] :

$$\text{Tg}\delta = 1 / R_S C_P \omega \quad \text{II. 7}$$

Où:

C_p : Capacité du matériau (F). R_S : Résistance du matériau (Ω). ω : Pulsation = $2\pi f$ (f : fréquence de mesure).

Les pertes diélectriques des différents échantillons choisis pour cette étude sont mesurées en utilisant le montage représenté dans la figure II. 10 En fait, en mesurant la résistance R_S et la capacité (C_p) de l'échantillon à l'aide d'un RCL mètre digital L'angle de perte $\text{tg}\delta$ varie en fonction de la fréquence, de la température et du champ électrique [40].

II.6.1.3. Mesure de la résistivité (ρ) et la conductibilité électrique

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

La résistivité ρ , intrinsèque au matériau, est liée à la résistance R du matériau par la relation suivante [41] :

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

Où :

R : Résistance du matériau (Ω). Φ : Diamètre de l'échantillon (cm). S : Surface de l'échantillon (cm^2).

II.6-1-4- Mesure de la rigidité électrique (tension de claquage)

La rigidité électrique est le rapport de la tension de claquage sur l'épaisseur de l'échantillon. La tension de claquage est la tension maximale qui entraîne la dégradation du matériau, les forces électrostatiques deviennent, en effet, si élevées qu'elles peuvent provoquer la rupture des liaisons.

La figure II.11 montre un simple montage pour mesurer la tension de claquage. En fait, pour cette mesure, on place notre échantillon dans un bain d'huile de silicone, puis on applique une tension à l'aide d'un générateur. La valeur de la tension, qui est indiquée sur le voltmètre, augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale puis elle chute brutalement. Cette chute est accompagnée par le claquage de l'échantillon.

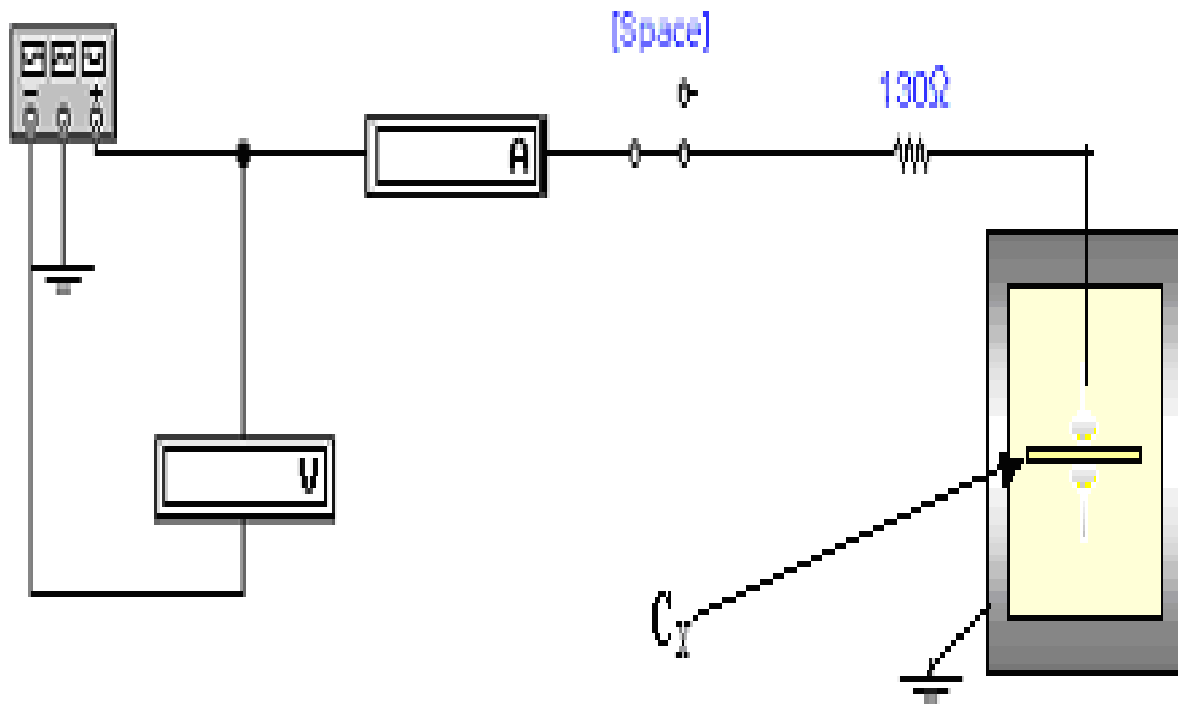


Figure II.11 : Montage représentant la méthode de mesure de la tension de claquage d'un isolant

II. 7- Conclusion :

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

Références bibliographiques

- [1] B. Guiffard, Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluore, Thèse de doctorat, Lyon (1999).
- [2] S-P. Kelley Markowshi, S. Yoshikawa and L. Eric Cross, Effect on electrical properties of Barium and Strontium additions in the Lead Lanthanum Zirconate Stannate Titanate système, J.Am. Ceram.Soc, Vol 80, No 2, p 407 - 412 (1997).
- [3] E. Jaren, P. Duran, Mechanism of the solid state formation of Lead Zirconate Titanate. Journal de physique. Colloque C1, supplement au n°2, Tome 47 page C1537.Février, (1986)
- [4] K. Kazuyuki et Al, Determination of the compositional fluctuation in the perovskite ternary system $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, J. Am. Ceram. Soc.71 (10) C - 444 - C-446 (1988)
- [5] M. Khachane, Etudes des matériaux ferroélectriques (céramiques et couche minces à base de niobates alcalino-terreux et multicouche ferroélectriques-catalytiques pour capteur de gaz, Thèse de Doctorat en chimie des matériaux, Univ. Toulon (France), 2008.
- [6] B. V. Hiremath, A. I. Kingon and J. V. Biggers, Reaction Sequence in the Formation of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solutions: Role of Raw Materials, J.Am. Ceram.Soc, Vol 66, No 11, p 790-793 (1983).
- [7] J. V. BIGGERS and S. VENKATARAMANI. Preparation and reactivity of lead Zirconate-Titanate solid solutions produced by precipitation from aqueous solutions, Mater. Res. Bull, Vol 13, p 717 - 722, (1978).
- [8] A. I. Kingon, P. J. Terblanche and J. B. Clark, Effect of reactant dispersion on formation of PZT solid solutions, Ceram. Internat, Vol 8, No 3, (1982).
- [9] M. J. Pascual, A. Duran, M. O. Prado and E. D. Zanotto, Model for sintering devitrifying glass particles with embedded rigid fibers, J. Am. Ceram. Soc, Vol 88, No 6, p 1427 - 1434, (2005).
- [10] S. Sugihara, Sintering of piezoelectric ceramics with CO_2 laser, Jpn. J. Appl. Phys. Vol 31, p 3037 - 3040, (1992).
- [11] 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, Vol 28, No 18, p 5050 -5055, (1993).
- [12] C. Duval, Technique de l'ingénieur A, p 2190, (1982).

- [13] P. A. Cox, the electronic structure and chemistry of solids, Oxford University Press, Oxford, p 185 - 193, (1987).
- [14] J. Angenault, Symétrie et structure, cristalochimie du solide. Paris, (2001).
- [15] C. Duval, Technique de l'ingénieur A, p 2190, (1982).
- [16] S. Kalpakjian and S. R. Schmid, Manufacturing processes for engineering materials fourth edition, Prentice Hall, (2003).
- [17] N.N. Greenwood and A. Earnshaw, chemistry of the element, p.1049, 1997.
- [18] S.S. Chandratreya, M. Fulrath and J.P. Pask, reaction mechanism in the formation of PZT solide solutions, J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 64, (1981), 422 – 425.
- [19] J. M. Haussonne, Technique de l'ingénieur, E1820-2 (1996).
- [20] J. M. Haussonne, Céramique pour l'électronique et l'électrotechnique, presses polytechniques et universitaires Romandes, (2002).
- [21] 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).
- [22] G. Cizeron, le frittage sous son aspect physico-chimique, L'industrie céramique, Vol 611, p 47-154, (1968).
- [23] L. E. Depero, L. Sangaletti, F. Parmigiani, E. Giulotto I and L. Rollandi, Structural modeling based on the oxygen sublattice features in the perovskite family, Material Research Society Symposium -Proceedings, Vol 453, p 461 - 466, (1997).
- [24] M. Lejeune and J. P. Boilot, Optimization of dielectric properties of Lead Magnesium Niobate ceramics, J. Am. Ceram. Soc. Bull,(United states), Vol 65, No4, p 679-682,(1986).
- [25] S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Schulze and L. E. Cross, Dielectric properties of Lead-Magnesium Niobate ceramics, J. Am. Ceram. Soc, Vol 67, p 311-315, (1984).
- [26] H. Wang and W. A. Schulze, The role of excess Magnesium oxyde or Lead oxide in determining the microstructure and properties of Lead Magnesium Niobate, J. Am. Ceram. Soc, Vol 73, No4, p 825-832, (1990).

- [27] R. Benmchta, Etude par microscopie électronique à transmission d'interfaces oxyde à fort désaccord paramétrique: cas de couches minces de zirconium sur substrat monocristallin d'alumine, Thèse de doctorat, Limoges (2005).
- [28] R. Guinebretiere, Diffraction des rayons X sur échantillons polycrystallins, Lavoisier, (2002).
- [29] T. Karfa, Frittage à basse température d'une argile kaolinique du Burkina Faso, Limoges (2002).
- [30] J.P. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, Ed. Dunod, (1998).
- [31] L. Ben Amor, Détermination des propriétés diélectriques et piézoélectriques des céramiques : $x\text{PbZrO}_3\text{-yPbTiO}_3\text{-zPb}(\text{Fe}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Nb}_{3/5})\text{O}_3$, Thèse de Magister. Université de Biskra (2005).
- [32] J. P. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod, Paris, (1997).
- [33] J. L. Martin and A. George, Caractérisation expérimentale des matériaux II, presses polytechniques et universitaires Romandes, (1998).
- [34] A. Boutarfaia, Etude de la ligne de transition de phase de la céramique de type Zircone –Titanate de Plomb notée PZT dans le système : $x\text{PbZrO}_3\text{-yPbTiO}_3\text{-zPb}(\text{Fe}^{3+}_{0.2}, \text{Ni}^{2+}_{0.2}, \text{Sb}^{5+}_{0.6})\text{O}_3$, Mémoire de Magister, Université de Constantine (1992).
- [35] S. Hirose, M. Aoyagi and Y. Tomikawa, Dielectric loss in a piezoelectric ceramic transducer under high-power operation: increase of dielectric loss and its influence on transducer efficiency, Japan. J. Appl. Phys, Vol 32 (1), No 5B, p 2418-2421, (1993).
- [36] K. Uchino and S. Hirose, Loss mechanisms in piezoelectrics: how to measure different losses separately. Ultrasonics, ferroelectrics and frequency control IEEE Transactions, vol 48, No 1, (2001).
- [37] D. Guyomar, N. Aurelle and L. Eyraud, Simulations of transducer behavior as a function of the frequency and the mechanical, dielectric and piezoelectric losses, Ieee Applications of ferroelectrics, Proceedings of the Tenth IEEE International Symposium, vol 1 , P365 - 372, (1996).
- [38] R. Besson, Aide mémoire d'électronique pratique: composants Radio - Télévision – Vidéo - Sonorisation, Dunod. Paris (1998).
- [39] K. Kakegawa, J. Mohri, T. Takahashi, H. Yamamura and S. Shiraski, A Compositional Fluctuation and Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, Solid. State. Commun, Vol 24, No 11, p 769-772, (1977).

- [40] K. Uchino and S. Hirose, Loss mechanisms in piezoelectrics: how to measure different losses separately. Ultrasonics, ferroelectrics and frequency control IEEE Transactions, vol 48, No 1, (2001).
- [41] J. M. Dorlot, J. P. Bailon and J. Masounave, Des matériaux. Editions de l'école polytechnique de Montréal, Décembre (1991).

CHAPITRE III
Etude structurale et
physique de la céramique
PZT-GM

III.1-Introduction

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

Les meilleures propriétés des solutions solides à structure pérovskite peuvent être variées, soit par un changement cationique (et/ou) anionique suivant les différentes étapes d'élaboration[3] Le dopage des matériaux céramiques PZT est généralement modifié par l'ajout d'un ou plusieurs cations étrangers qui vont se substituer au Pb^{2+} en sites-A ou au couple (Zr^{4+}/Ti^{4+}) en sites-B et parfois par des anions en remplacement de l'oxygène, de la structure pérovskite (ABO_3)[4] .

Les additifs peuvent être isovalents ou aliovalents et le déséquilibre de charge reconstitué en produisant des cavités (lacunes) dans les sites cationiques ou anioniques. Ainsi que l'utilisation de différents dopants a beaucoup développé l'étendue des applications des pérovskites [5].

Des études menées ces dernières années ont montré que les dopants conduisent au déplacement de la frontière. Un changement quelconque par dopage déplace la frontière morpho tropique vers la droite (phase tétragonale) ou vers la gauche (phase rhomboédrique).

Dans les applications pratiques de PZT de diverses impuretés ont été ajoutées afin d'améliorer les propriétés piézoélectriques [6].

A. P. Singh et al [7]ont reporté que les compositions en $PbZrO_3$ correspondant à la transition de phase sont comprises entre 0.52 et 0.53. Au-dessus de 0.53 la PZT possède la structure rhomboédrique, en dessous de 0.52, elle possède la structure tétragonale.

Nous présentons dans ce chapitre les différents résultats obtenus par les caractérisations physico-chimiques telles la détermination de phase en fonction du taux de GM, des paramètres de maille par DRX et la taille des grains par MEB. Ainsi les mesures des propriétés diélectriques tels que la constante diélectrique, la perte diélectrique, la résistivité et la conductivité en fonction de la température et du fréquence à température de frittage 1180°C.

Les principaux résultats sont présentés et discutés à partir de l'évolution des propriétés électriques observées, et sur la base de mesures réalisées.

III.2-Synthèse

La synthèse de nos échantillons en céramique a été faite par la méthode céramique (la voie solide), définie de façon détaillée, dans le deuxième chapitre. La formule chimique de nos échantillons que nous avons choisie pour cette étude est : $(1-x) \text{Pb} (\text{Zr}_{0.53} \text{Ti}_{0.47}) \text{O}_3 - x \text{GdMnO}_3$ avec $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ et 0.05 abrégée comme suit PZT-GM.

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

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

N° d'échantillon	Matrice
1 (x=0)	$\text{Pb} (\text{Zr}_{0.53} \text{Ti}_{0.47}) \text{O}_3$
2 (x=0.01)	$\text{Pb}_{0.99}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})_{0.99} \text{O}_3 - \text{Gd}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_3$
3 (x=0.02)	$\text{Pb}_{0.98}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})_{0.98} \text{O}_3 - \text{Gd}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$
4 (x=0.03)	$\text{Pb}_{0.97}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})_{0.97} \text{O}_3 - \text{Gd}_{0.03}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$
5 (x=0.04)	$\text{Pb}_{0.96}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})_{0.96} \text{O}_3 - \text{Gd}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_3$
6 (x=0.05)	$\text{Pb}_{0.95}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})_{0.95} \text{O}_3 - \text{Gd}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$

III.3-Résultats et discussion

III.3-1-Etude morphologique des céramiques PZT-GM

III.3-1-1- La masse volumique

A. Evolution La masse volumique en fonction de la température de frittage

La masse volumique du système PZT-GM est étudiée en fonction de la température de frittage (figure III.1). Cette étude est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage optimale. La température optimale de frittage est déterminée à partir du diagramme de la masse volumique en fonction de la température de frittage $d = f(T)$. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la masse volumique et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [8]. La masse volumique maximale correspond au produit de meilleure qualité électrique (faibles pertes diélectriques).

La figure III.1 rassemble Les courbes de la masse volumique de tous les échantillons PZT-GM en fonction de la température de frittage

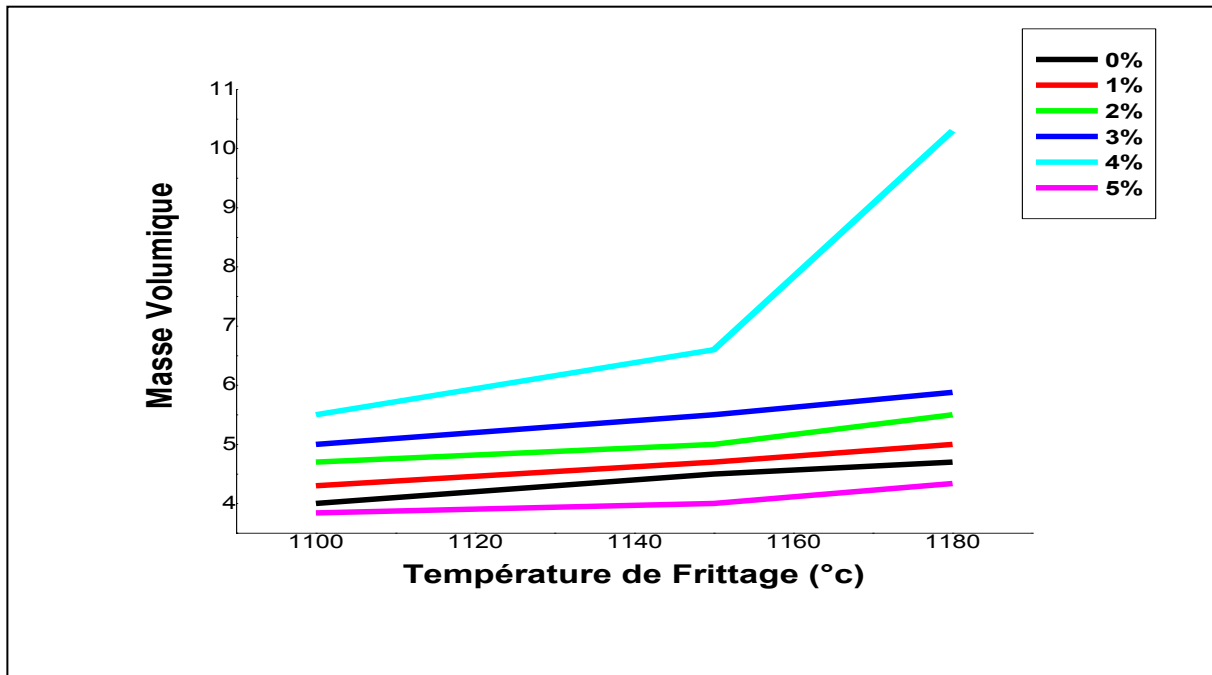


Figure III.1 : Evolution de la masse volumique en fonction de la température de frittage.

On observe la même allure pour l'ensemble des courbes : la masse volumique est minimale pour une température de frittage $T_F = 1100$ °C, elle commence à croître jusqu'à atteindre une valeur maximale à une température de frittage $T_F = 1180$ °C, ce qui signifie que la température optimale de frittage est 1180 °C. L'augmentation de la masse volumique 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.

B. Evolution de La masse volumique en fonction de la composition

La figure III.2 représente l'évolution de la masse volumique, des différents échantillons de PZT-GM frittés à 1100, 1150 et 1180 °C en fonction du taux de GM ajouté. D'après cette figure, la composition dopée par 4 % de GM a une valeur maximale de masse volumique à la température de frittage 1150 °C, pour cette composition et à cette température la masse volumique est 7.22 g/cm^3 (94 % de la masse volumique théorique).

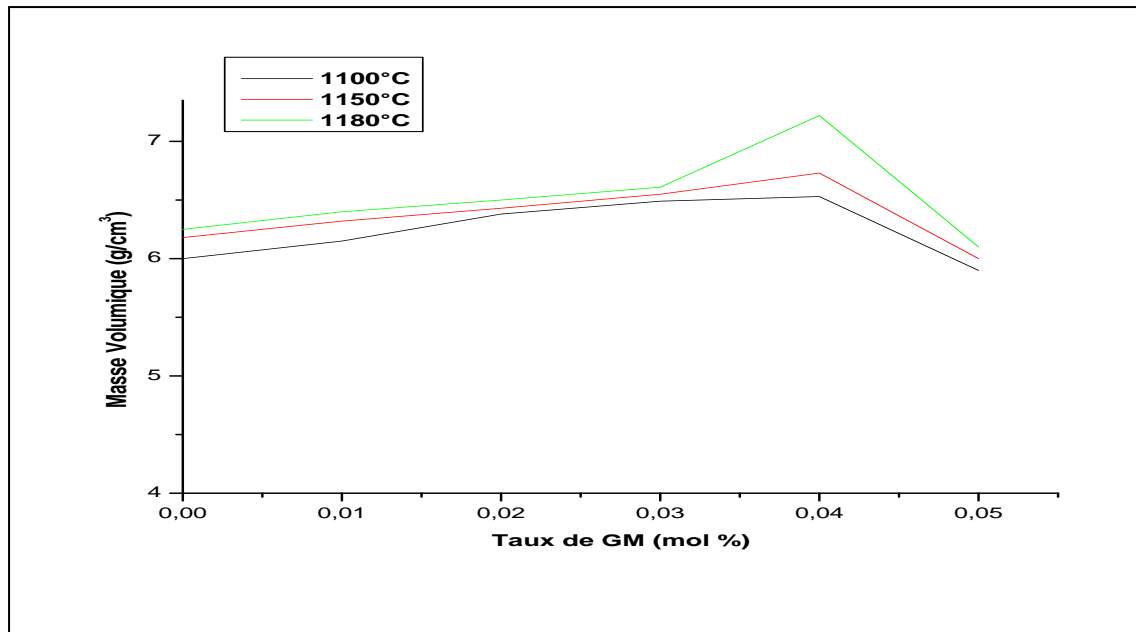


Figure III.2 : Evolution de la masse volumique en fonction du taux de dopage de GM à différentes températures de frittage.

III.3-1-2-La porosité

Le suivi de la variation de la porosité en fonction de la température de frittage pour tous les échantillons est rapporté sur les courbes de la figure III.3.

Nous constatons que l'allure de la courbe de la porosité est l'inverse de celle de la masse volumique. Le même comportement observé pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes températures de frittage, la porosité diminue, lorsque la température de frittage augmente jusqu'à atteindre un minimum qui correspond à la masse volumique maximale à 1180 °C, ce qui confirme que la température optimale de frittage est 1180 °C.

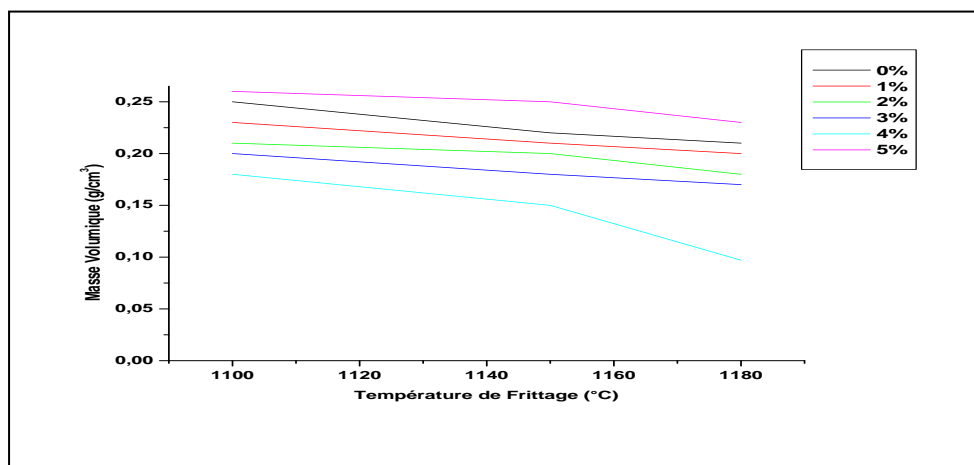


Figure III.3 : Variation de la porosité en fonction de la température de frittage.

III.3-1-3- Étude Microstructural de la céramique

Pour étudier les caractéristiques de la microstructure de matériaux céramiques PZT-GM, on utilise la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse spectrométrique dispersive en énergie (EDS), afin de déterminer la structure la plus compactée.

A. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)

La technique du microscope électronique à balayage (MEB) offre des informations sur la forme et la taille des grains et permet aussi d'estimer la distribution granulométrique, la taille moyenne des grains après frittage et d'évaluer qualitativement la présence de la porosité.

La figure III.4, montre que les photographies prises par le (MEB) pour les différentes compositions de la céramique PZT-GM à la température optimale de frittage 1180°C, ont une structure microscopique constituée de granules de différentes formes et tailles. La frontière du grain est compacte, l'apparence des pores est très faible. Généralement les grains plus gros sont synonymes d'un bon frittage correspondent à des propriétés diélectriques plus hautes.

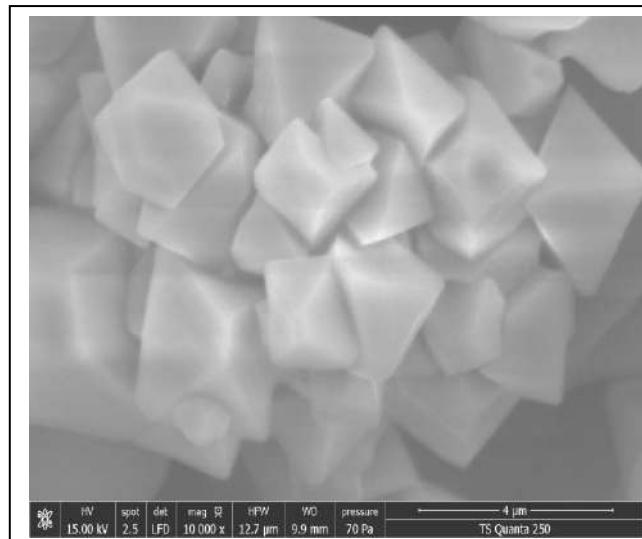
Une taille élevée, distribution homogène et plus dense du grain ont été observées au rapport (d). Mais le changement de cette concentration entraînera une variation des tailles de grains et affectera négativement les propriétés diélectriques, en raison de la détérioration de la microstructure [9]. Les micrographies de la céramique, montrent que le matériau est bien dense, elles justifient les masses volumiques élevées (confirment la densification des matériaux grâce aux mécanismes de diffusion de la matière au cours du frittage).

Elles montrent aussi une porosité inter-granulaire très faible et une distribution étroite des grains dans chaque échantillon. On observe que la taille moyenne des grains des quatre échantillons et la distribution des grains sont uniformes. Il est évident que les porosités ne sont pas entièrement éliminées au cours du frittage pour les quatre compositions.

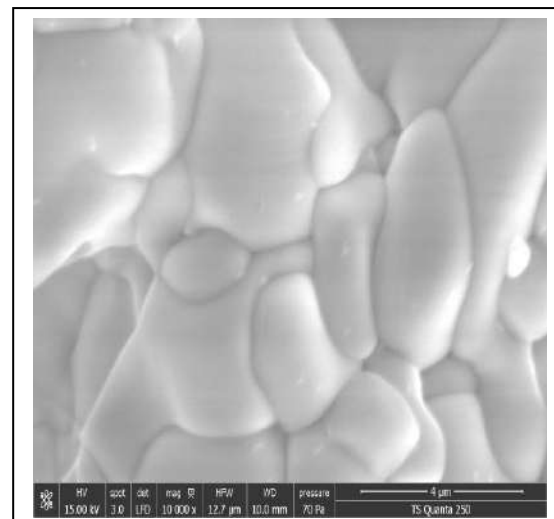
On observe que la taille moyenne des grains des quatre échantillons varie entre 3.057 μm et 6.695 μm (Tableau), les quatre compositions semblent homogènes et il ne semble pas y avoir de grains de la phase pyrochlore qui sont identifiables par leur forme pyramidale [10]. L'augmentation de la taille des grains peut avoir à l'origine de la diminution des lacunes d'oxygène dans le PZT [11].

Tableau III. 2 : La taille moyenne des grains des céramique PZT-GM

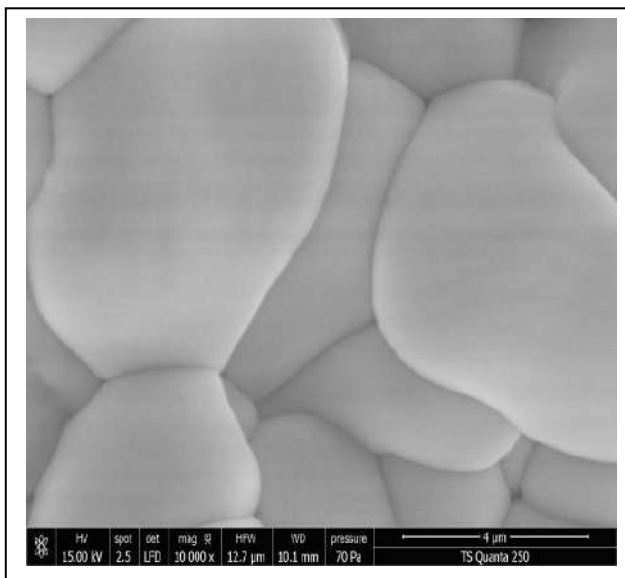
Les échantillons	1(x=0)	3(x=0.02)	4(x=0.03)	5(x=0.04)
Taille moyenne μm	3.057	3.829	5.102	6.695



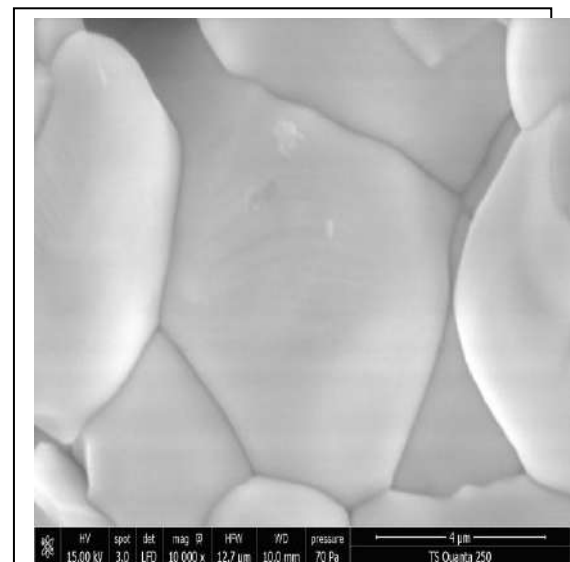
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure III.4. Micrographies MEB des compositions frittées à 1180°C : (a) 0%, (b) 2%, (c) 3% et (d) 4%

B. Analyse spectrométrique dispersive en énergie (EDS)

L'analyse spectrométrique dispersive en énergie (EDS) permet d'identifier les éléments constituant notre céramique ainsi que l'observation ou non de phases secondaires. On peut remarquer clairement les pics détectant des éléments principaux de « Pb, Zr, Ti, O » pour tous les échantillons avec un excès de Pb. L'appareil a détecté tous les dopants « Gd et Mn ». On a observé également pour tous les échantillons l'absence des pics qui représentent les impuretés. Cette observation est confirmée par les diagrammes de phase analysés par les rayons X et par les photographies prises par le microscope électronique à balayage.

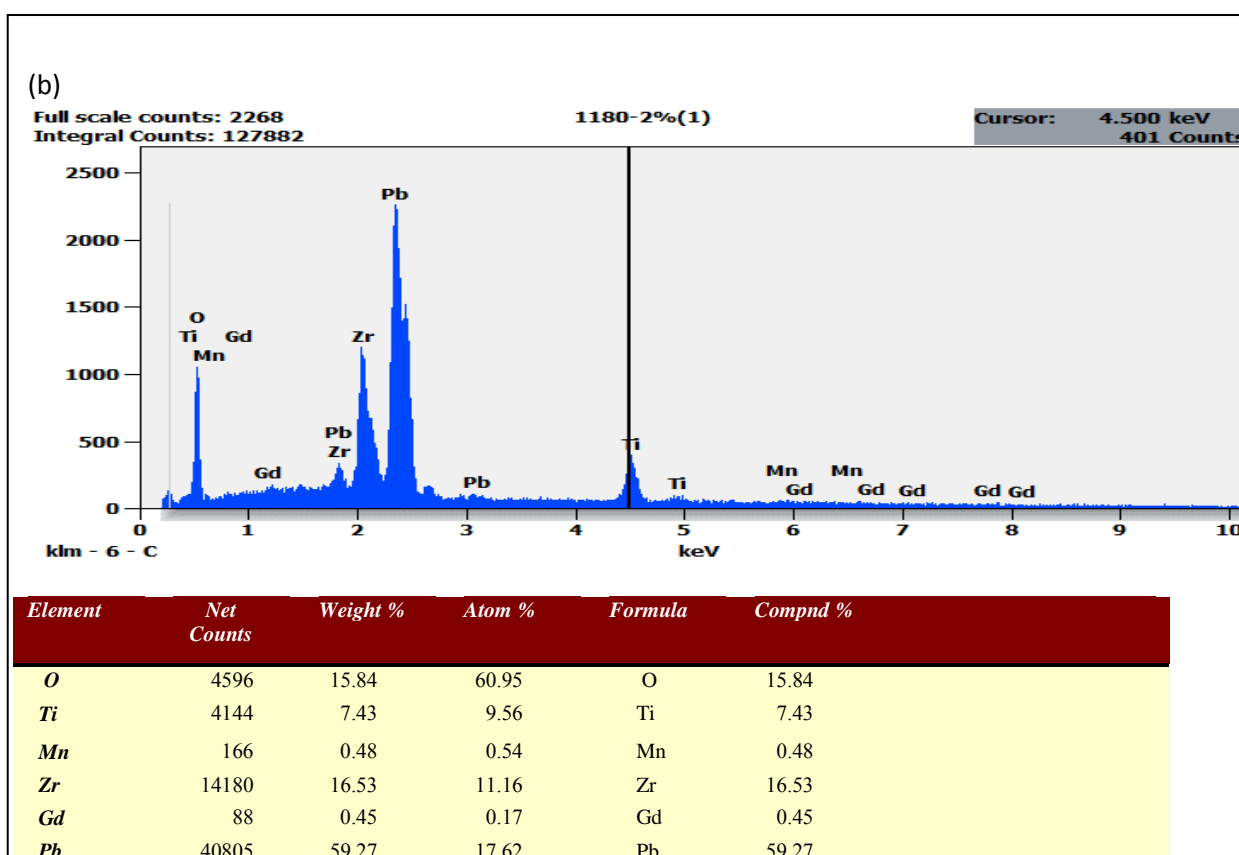
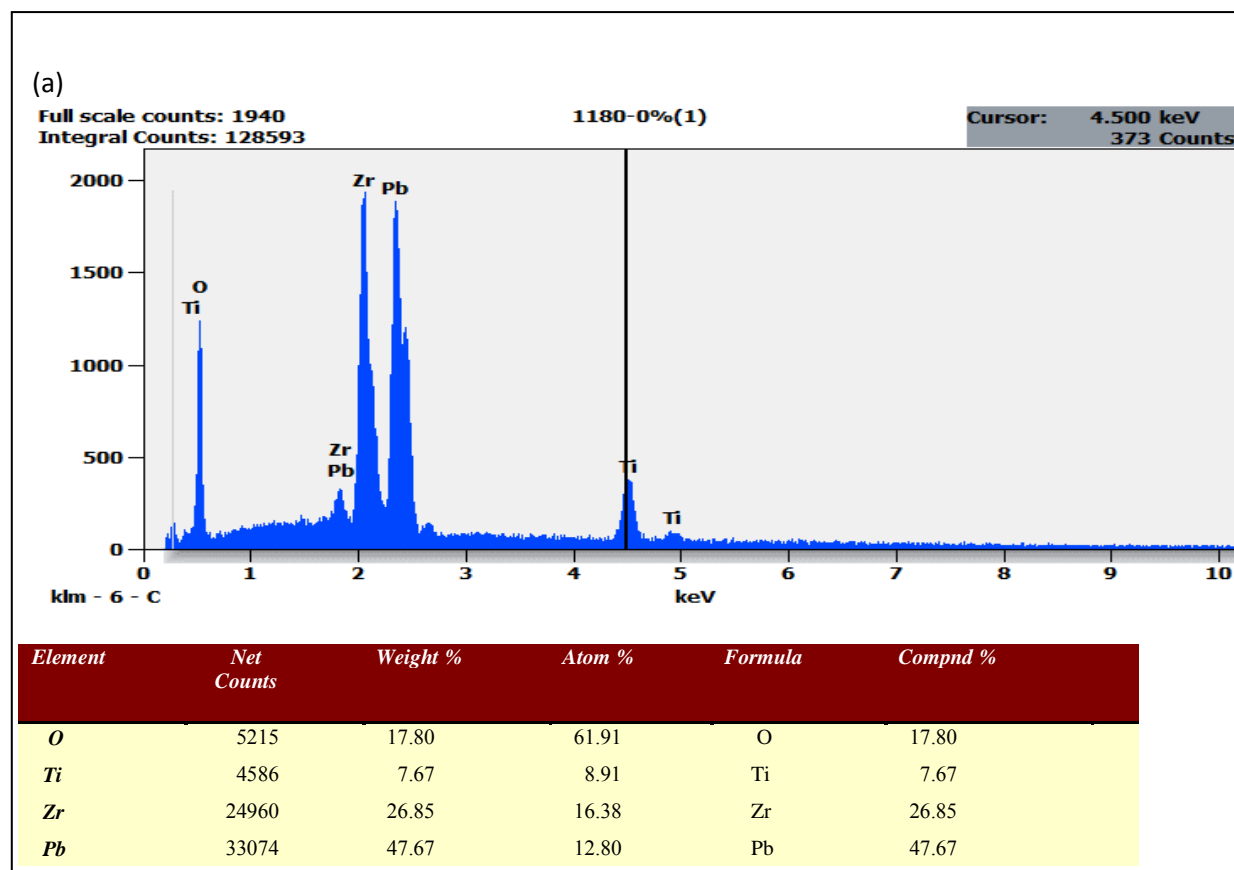


Figure III. 5: Spectre du X-EDS des compositions frittées à 1180°C : (a) 0%, (b) 2%

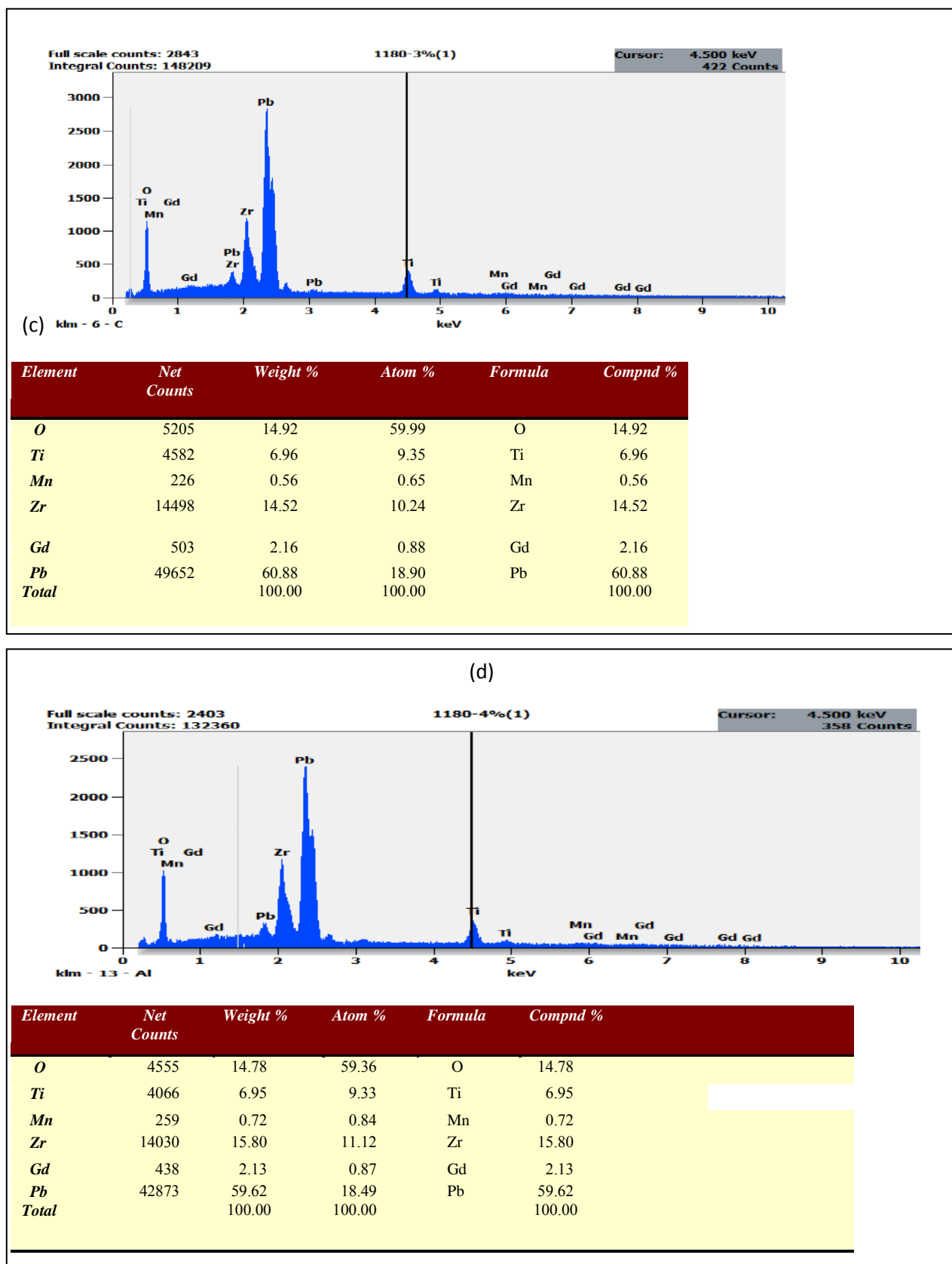


Figure III.6: Spectre du X-EDS des compositions frittées à 1180°C : (c) 3% et (d) 4%

III.3.2. Etude structurale des PZT-GM

III.3.2.1. Analyses par diffraction des rayons X

La figure III.7-a, III.7-b rassemble les diagrammes de diffraction des rayons X pour des céramiques de PZT dopées par GM frittées à 1150 et 1180°C. Ces diffractogrammes permettent d'identifier les phases présentes à différentes températures de frittage et leur évolution en fonction du GM. Les diagrammes de diffraction sont enregistrés dans le domaine angulaire $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ qui semble être suffisant pour l'identification des différentes phases.

La diffraction des rayons X sur tous nos échantillons de PZT-GM est effectuée à température ambiante. Les résultats de la DRX de pour les échantillons à l'étude montrent la formation des pics:(001) et (100),(101) et (110),(111),(002) et (200), (112) et (211)ont été produite à $2\theta = 21,168^\circ$ et $22,058^\circ$, $31,317^\circ$ et $32,070^\circ$, $38,940^\circ$, $43,797^\circ$ et $44,951^\circ$, $54,208^\circ$ et $55,737^\circ$ respectivement correspondent à une structure pérovskite pure cristallisés dans une phase tétragonale pour tous nos échantillons[12-14].

Les résultats des rayons X des échantillons frittés à 1150 et 1180 °C sont illustrés sur la figure: III.6-a, III.6.b

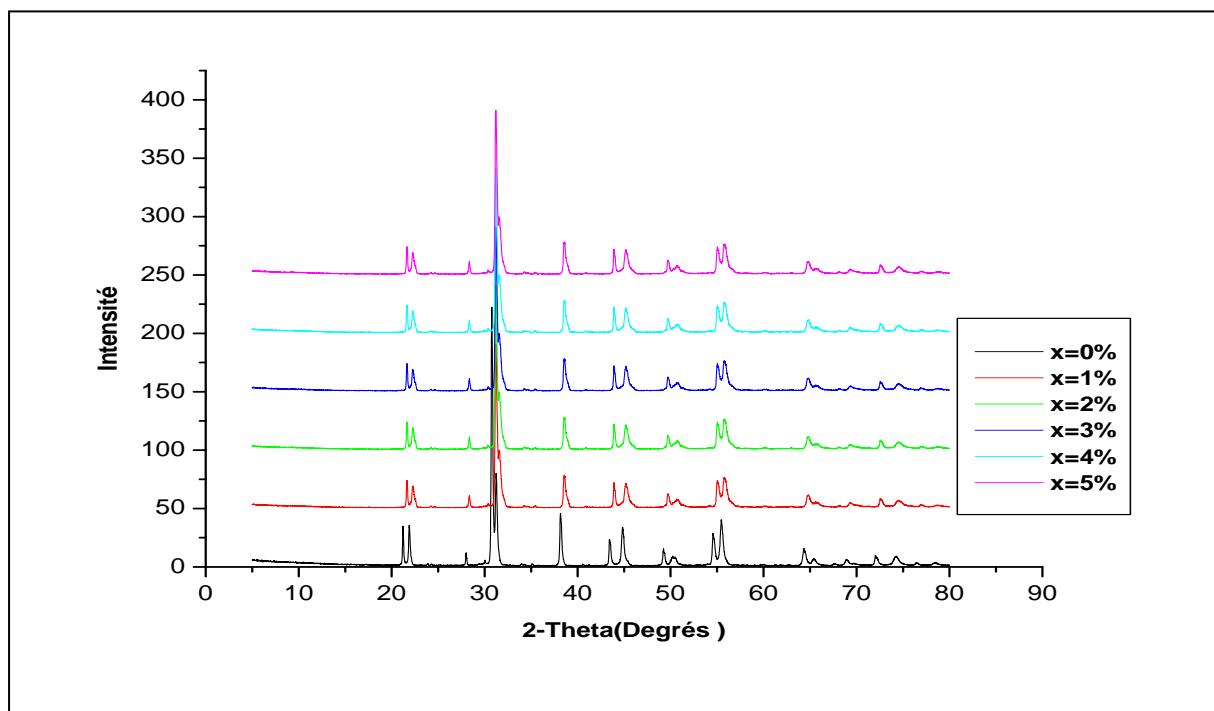


Figure III.7.a Les diagrammes de rayons X des céramiques de PZT-GM frittés à 1180°C.

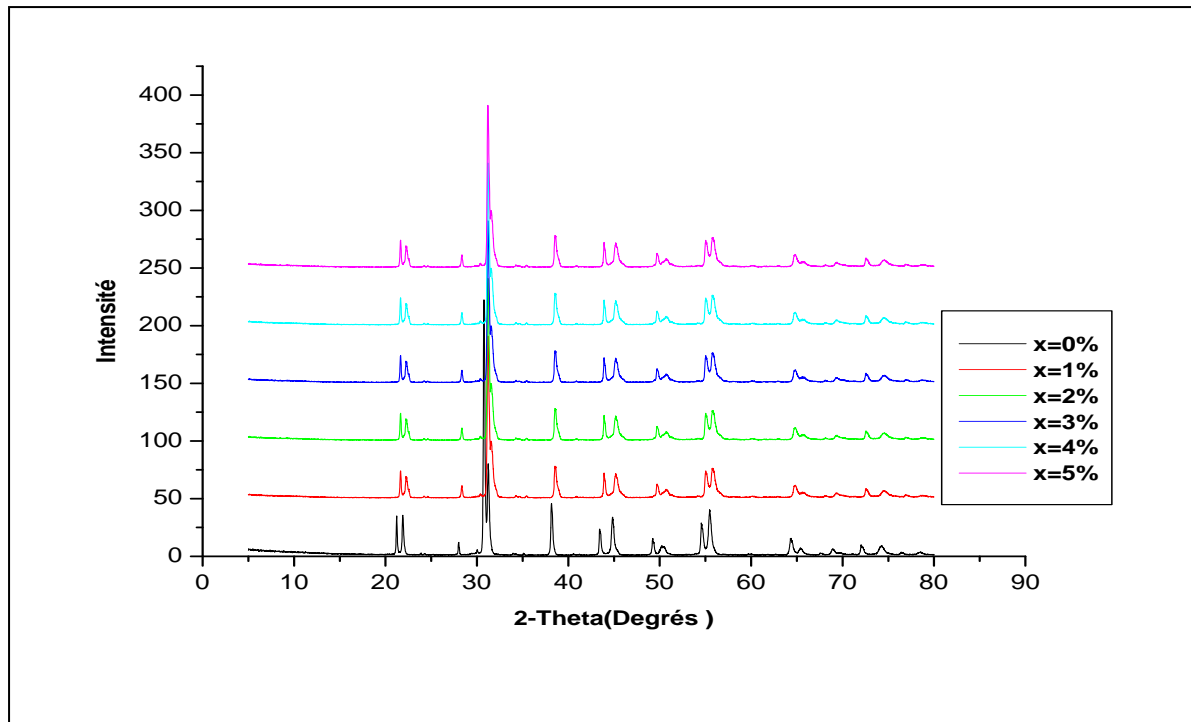


Figure III.7-b : Les diagrammes de rayons X des céramiques de PZT-GM frittés à 1150 °C.

III.3.2.2. Evolution des paramètres de maille des PZT-GM

A. Evolution des paramètres de maille en fonction de la température de frittage

La figure III.8 montre une illustration de l'évolution des paramètres de maille (a_R , a_T , c_T) et le rapport de distorsion c_T/a_T en fonction de la température de frittage. On voit bien que la valeur du paramètre de maille (a_R) varié d'une façon très Légère et reste presque le même lorsqu'on passe de la température de frittage de 1100 à 1180 °C, la même remarque constatée pour les deux paramètres (a_T , c_T).

La structure de PZT-GM est stable, cette stabilité est due à la diminution légère du rapport de distorsion c_T/a_T de la température de frittage 1100 °C à la température optimale 1180 °C.

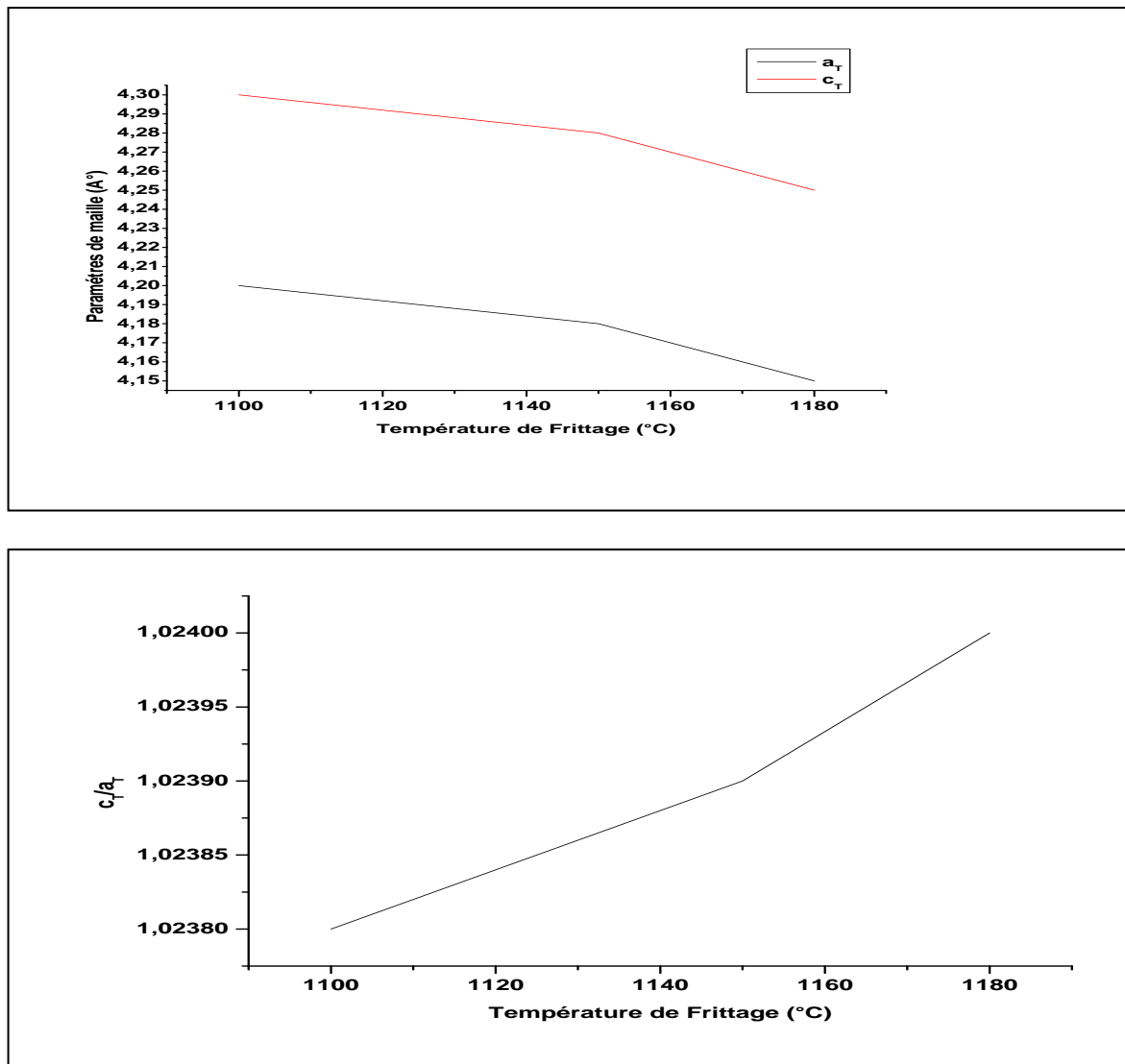


Figure III.8 : Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion de l'échantillon N°= 5 (x=4%) en fonction de la température de frittage.

B. Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition

La figure III.9 montre une illustration de l'évolution des paramètres de maille (a_T , c_T) et le rapport de distorsion c_T/a_T en fonction du contenu de GM. On constate que ces paramètres sont très sensibles à la variation de la composition, et la distorsion de la structure pérovskite c_T/a_T diminue lorsque la concentration en $GdMnO_3$ croît puis elle augmente.

Le paramètre a_T croît jusqu'à 4% de GM et diminue, tandis que le paramètre c_T et le rapport c_T/a_T décroissent avec l'augmentation du taux de GM jusqu'à 4 %.

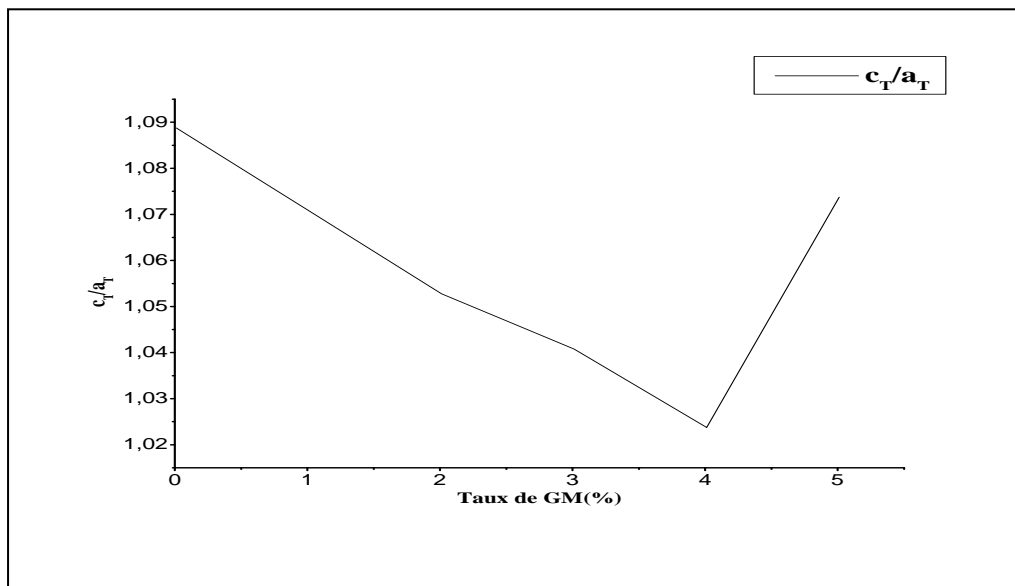
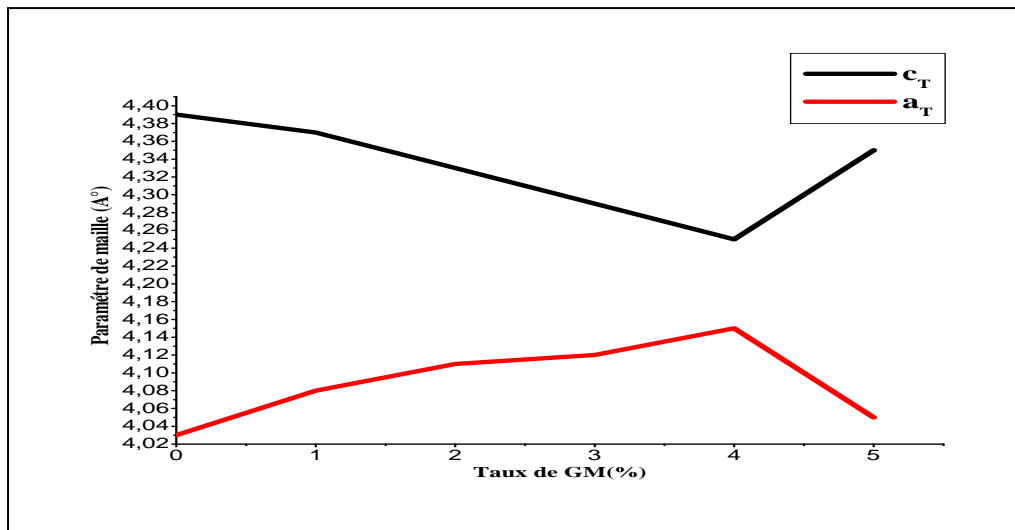


Figure III.9 : Evolution des paramètres de maille et du rapport de distorsion en fonction du taux de GM.

III.3-3-Etude physique

III.3-3-1-Les propriétés diélectriques

Les conséquences de l'étude des caractérisations morphologiques et microstructurales des composés PZT-GM est l'une de nos préoccupations afin de faire la corrélation entre les propriétés structurales et les propriétés diélectriques de nos six échantillons. Ces mesures ont été réalisées aux températures de frittage (1150°C et 1180°C) à l'aide d'un analyseur

Multifréquences LCR mètre combiné à un four programmable, de la température ambiante jusqu'à 600°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min et à une fréquence de 1kHz.

A. Variation de ϵ_r en fonction du taux de dopant à différentes températures de frittage

La figure III. 10 montre la variation de la permittivité diélectrique (ϵ_r) en fonction du taux de dopant aux différentes températures de frittage (1150°C et 1180°C). On constate suivant la courbe de la figure III. 10 que l'échantillon (x=4%) présente la meilleure valeur de la constante diélectrique à la température de transition (T_c) et à la température de frittage 1180°C, au-delà de ce taux de GM.

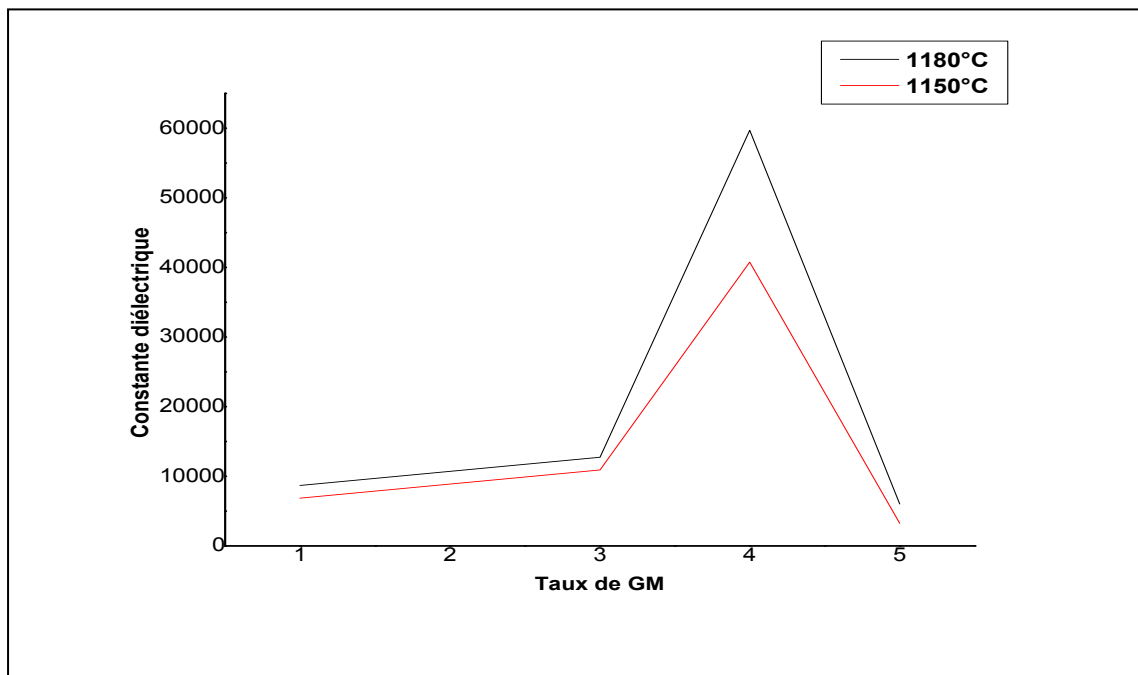


Figure III.10: Variation de la constante diélectrique en fonction du taux de dopant à différentes températures de frittage.

B. Variation de perte ($\tan\delta$) en fonction du taux de dopant à différentes température de frittage

La figure III. 11 montre la variation du facteur de dissipation ($\tan\delta$) en fonction du taux de dopant aux différentes températures de frittage (1150°C, 1180°C). On constate qu'il y a une diminution des pertes diélectriques avec l'augmentation de la concentration de GM, jusqu'à atteindre des valeurs minimales pour l'échantillon (x=3%)

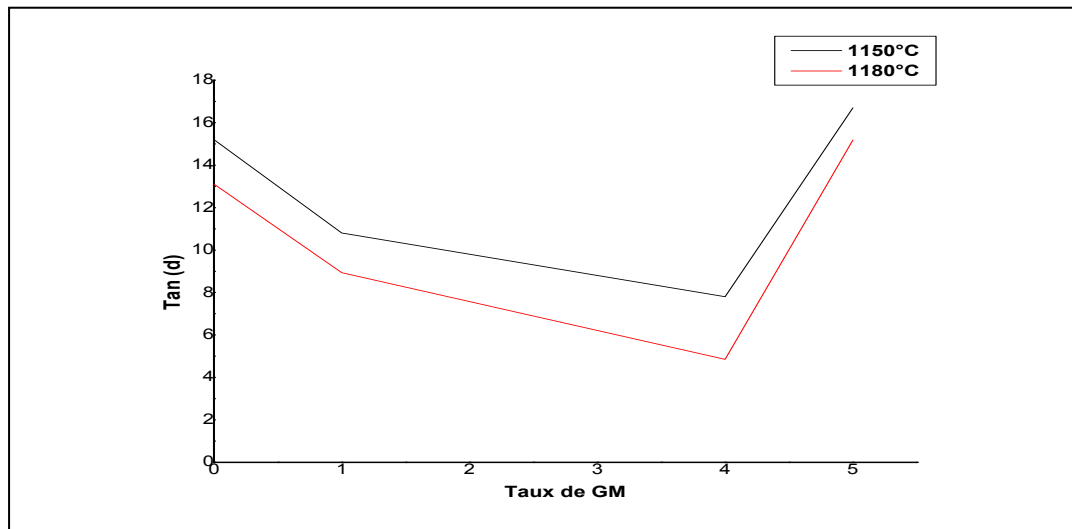


Figure III.11: Variation de Tan (d) en fonction du taux de dopant à différentes températures de frittage

C. la permittivité diélectrique en fonction de Température à 1180 et 1KHZ

La permittivité diélectrique de la céramique PZT-GM en fonction de la température frittée à 1180°C et à 1 kHz pour tous les échantillons (figureIII.12), est faible entre la température ambiante et 400°C.

Mais on remarque, une augmentation rapide et proportionnelle de la permittivité diélectrique autour de la température de transition(T_c), qui atteint une valeur maximale pour l'échantillon E5 ($x=0.04$). Au-delà de cette concentration, les valeurs de la permittivité diélectrique décroissent et la température de Curie ($T.C$) se déplace vers les hautes températures pour les compositions [15].

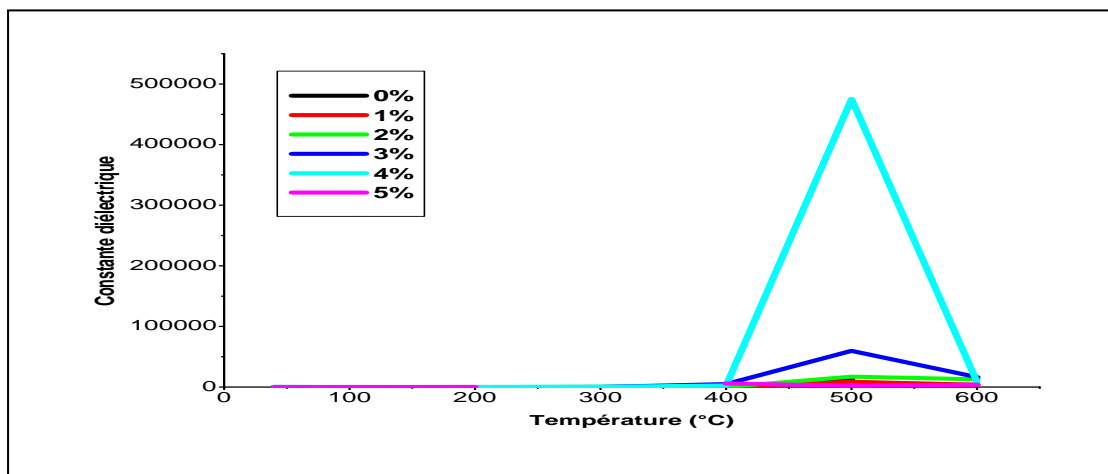


Figure III.12: Évolution de constant diélectrique de céramique PZT-GM en fonction de la température, fritté à 1180°C et 1 kHz

D. la perte ($\tan\delta$) en fonction de Ture a 1180 et 1KHZ

Les pertes diélectriques de la céramique PZT-GM en fonction de la température de frittage à 1180°C et à 1 kHz de tous les échantillons (figure III. 13) sont faibles entre la température 25°C et 400°C. À haute température, on voit une augmentation rapide des pertes diélectriques, ce qui peut être dû à l'augmentation de la conductivité électrique.

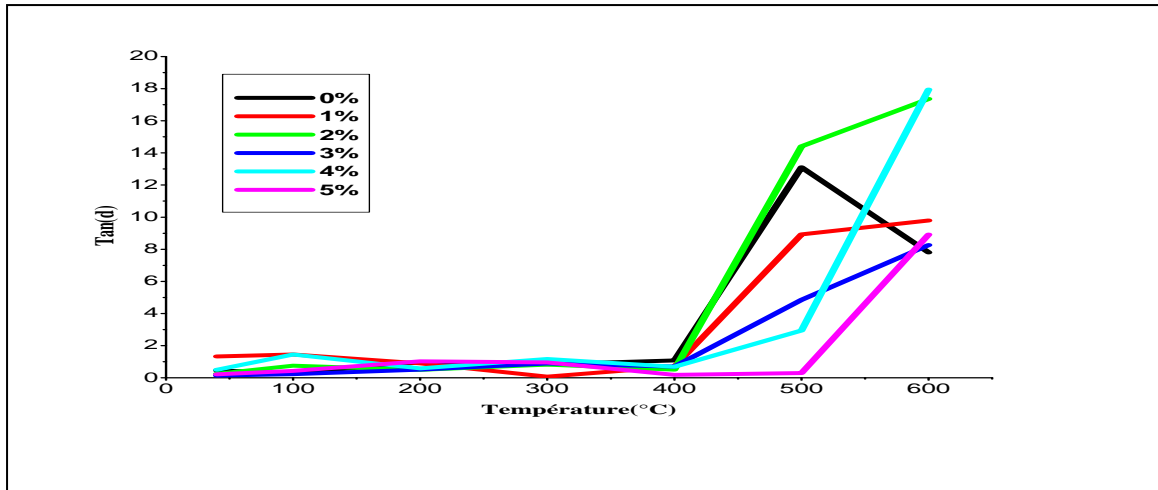


Figure III.13: Évolution de $\tan\delta$ de céramique PZT-GM en fonction de la température, fritté à 1180°C et 1 kHz

E. La permittivité (ϵ_r) et ($\tan\delta$) aux différentes fréquences

Les mesures diélectriques de la permittivité (ϵ_r) et l'angle de perte ($\tan\delta$) pour tous nos échantillons à 1180°C en fonction de la température, ont été réalisées à l'aide d'un pont d'impédance (Agilent) LCR mètre qui permet de travailler en fréquence allant de 1KHz jusqu'à 100KHz. Toutes les courbes de $\epsilon_r(T)$ et de $\tan\delta(T)$ sont illustrées sur la Figure III. 14.

la permittivité diélectrique relative de chaque échantillon augmente tout d'abord lentement puis rapidement jusqu'à atteindre une valeur maximale (ϵ_{\max}) à une température donnée, appelée température de Curie (T_c), à laquelle la transition de phase a lieu entre les phases ferroélectriques (FE) et la phase para électrique (PE), c'est la transition de type displacif. Cette augmentation rapide peut être due à la polarisation de la charge d'espace [16,17].

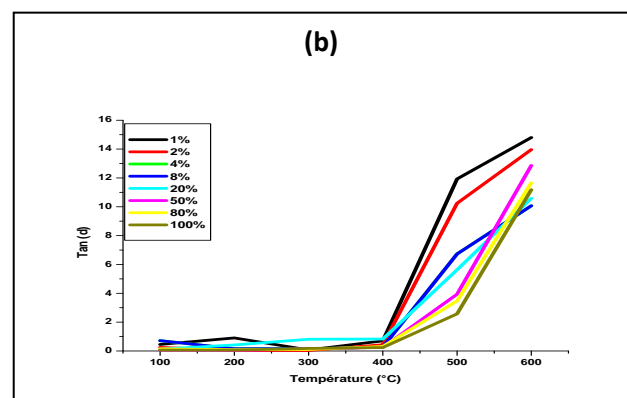
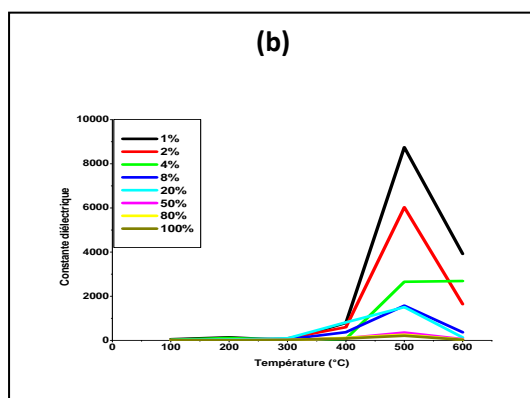
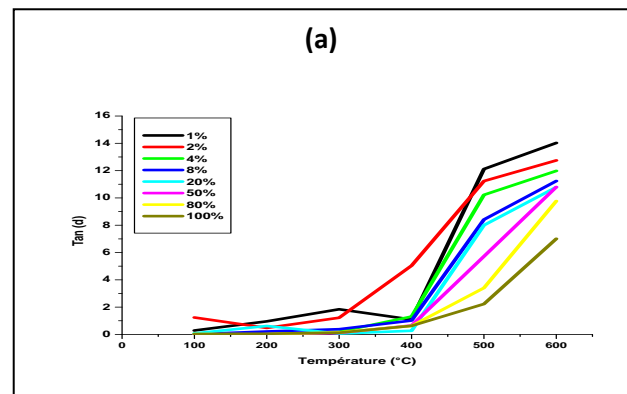
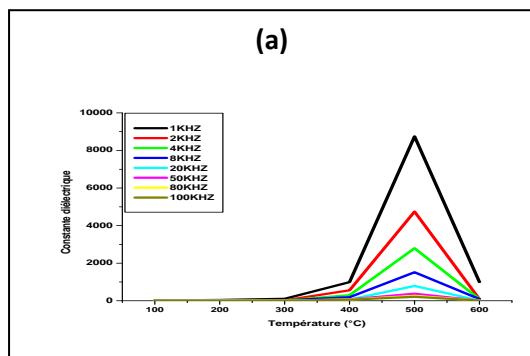
On peut ainsi, comprendre Ce maximum de la permittivité et de la température de transition dépend de la structure et de la composition. On a constaté que, grande valeur de la permittivité diélectrique a échantillon N °5 ($\epsilon_{\max}=475324, 7956$).

Lorsque la température a encore augmenté, ϵ_r a commencé à diminuer. En effet, au-delà de T_c , une dispersion diélectrique devient plus évidente pour tous les échantillons.

les valeurs de la permittivité diélectrique (ϵ_r), pour les échantillons compositions, sont inversement proportionnelles avec l'augmentation de la fréquence. Les valeurs maximales de la constante diélectrique (ϵ_{\max}) ont été définies à une fréquence de 1kHz (fréquence la plus basse), elles peuvent être causées par la présence simultanée de tous les différents types de polarisations (charge, orientation, ionique et électronique).

il est clairement observé, pour les échantillons, que ce facteur de dissipation électrique, croît tout d'abord lentement avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur maximale à la température de transition. Ceci traduit un maximum des pertes diélectriques de l'échantillon dues à la transition de phase F-P.

Les pertes diélectriques les plus faible (de 6%), sont définies dans l'échantillon N °5 (qui a présenté la valeur la plus grande de ϵ_{\max}).



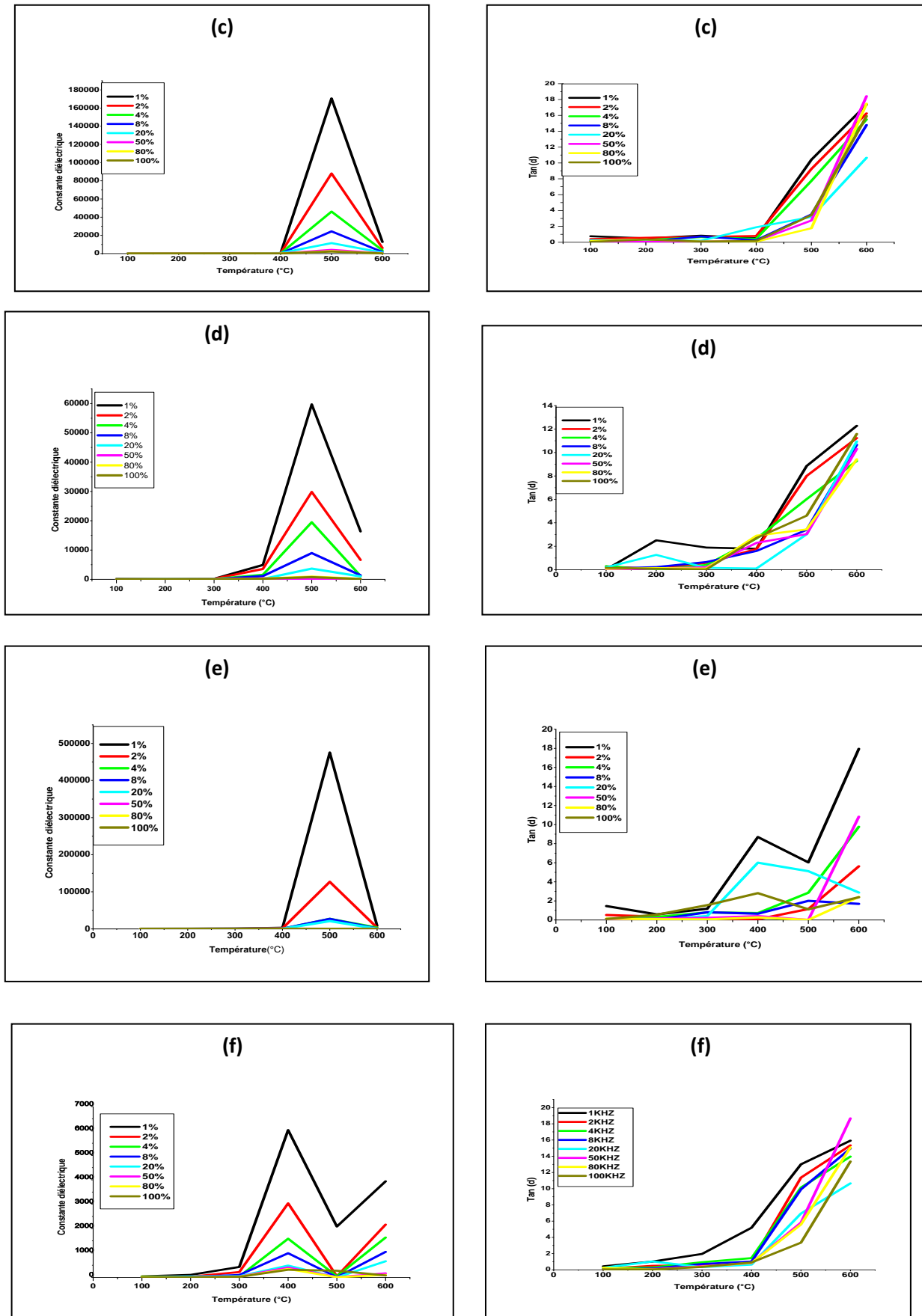


Figure III. 14 : Evolution de la permittivité (ϵ) et l'angle de perte ($\tan\delta$) diélectrique des compositions frittées à 1180°C : (a) 0%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 3%, (e) 4% et (f) 5%

F. Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence

Les courbes de la figure III.15 montrent la variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour l'ensemble des échantillons fritté températures de frittage 1180 °C. Sur les courbes $\epsilon_r = f(F)$, on constate que les différents échantillons gardes les mêmes allures à différentes températures de frittage, c'est-à-dire la constante diélectrique montre une diminution quand la fréquence augmente pour l'ensemble des échantillons

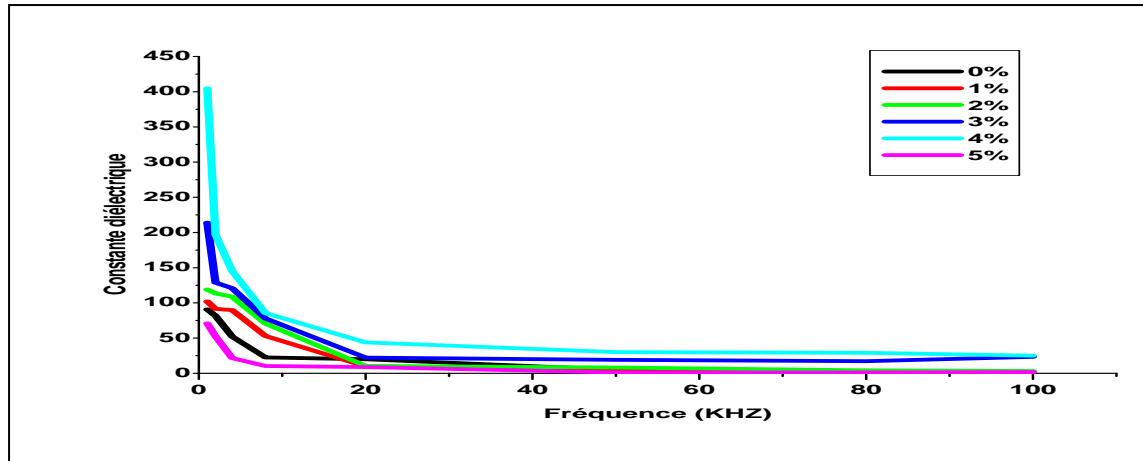


Figure III.15 : Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence à température de frittage 1180°C

G. Etude du facteur de dissipation en fonction de la fréquence

La variation du facteur de dissipation de l'ensemble des échantillons en fonction de la fréquence est illustrée par les courbes de la figure III.16.

Sur cette figure, on peut observer très clairement que les valeurs du facteur de dissipation diminuent au fur et à mesure que la fréquence augmente, ceci caractérise un comportement normal pour les ferroélectriques en général. Le résultat tiré à partir de ces courbes est : aux basses fréquences les pertes diélectriques sont très importantes qu'aux hautes fréquences, elles deviennent presque négligeables.

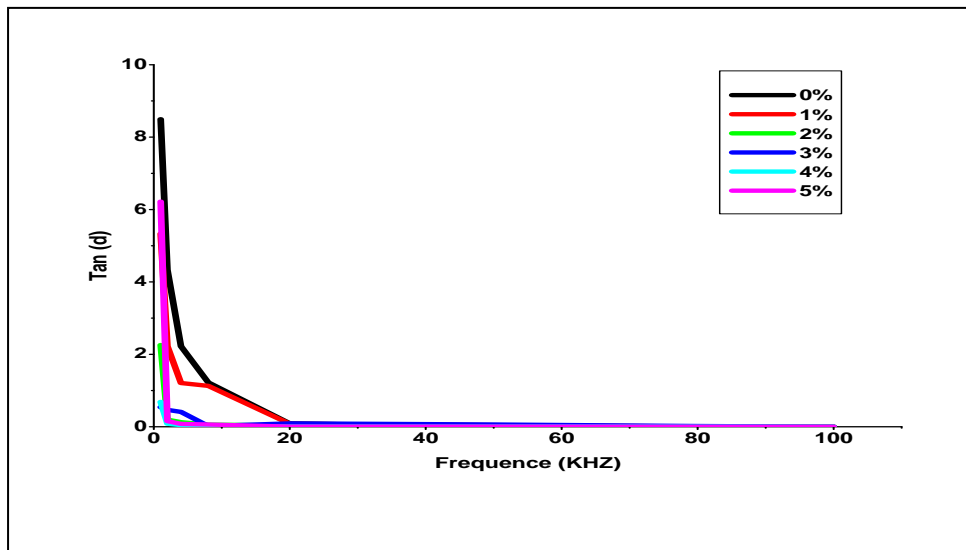


Figure III.16 : Evolution de l'angle des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour tous les échantillons

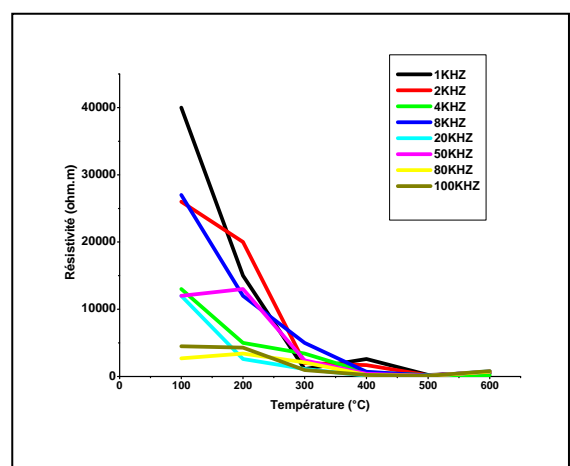
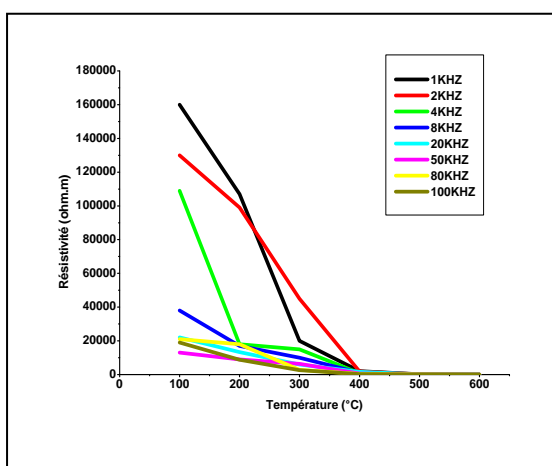
III.3.3.2. Résistivité et la conductivité

L'étude de la résistivité et la conductibilité électrique, en fonction de la température frittée à 1180°C à différentes fréquences est nécessaire, afin de déterminer la qualité électrique pour l'ensemble des échantillons.

A. Résistivité (ρ)

Le constat général sur les courbes de la Figure III.17, montre une dépendance de la résistivité de toutes les compositions ($x=0\%$, $x=1\%$, $x=2\%$, $x=3\%$, $x=4\%$ et $x=5\%$) avec la température.

La résistivité, à basse fréquence (1KHZ), des composés est maximale à température ambiante



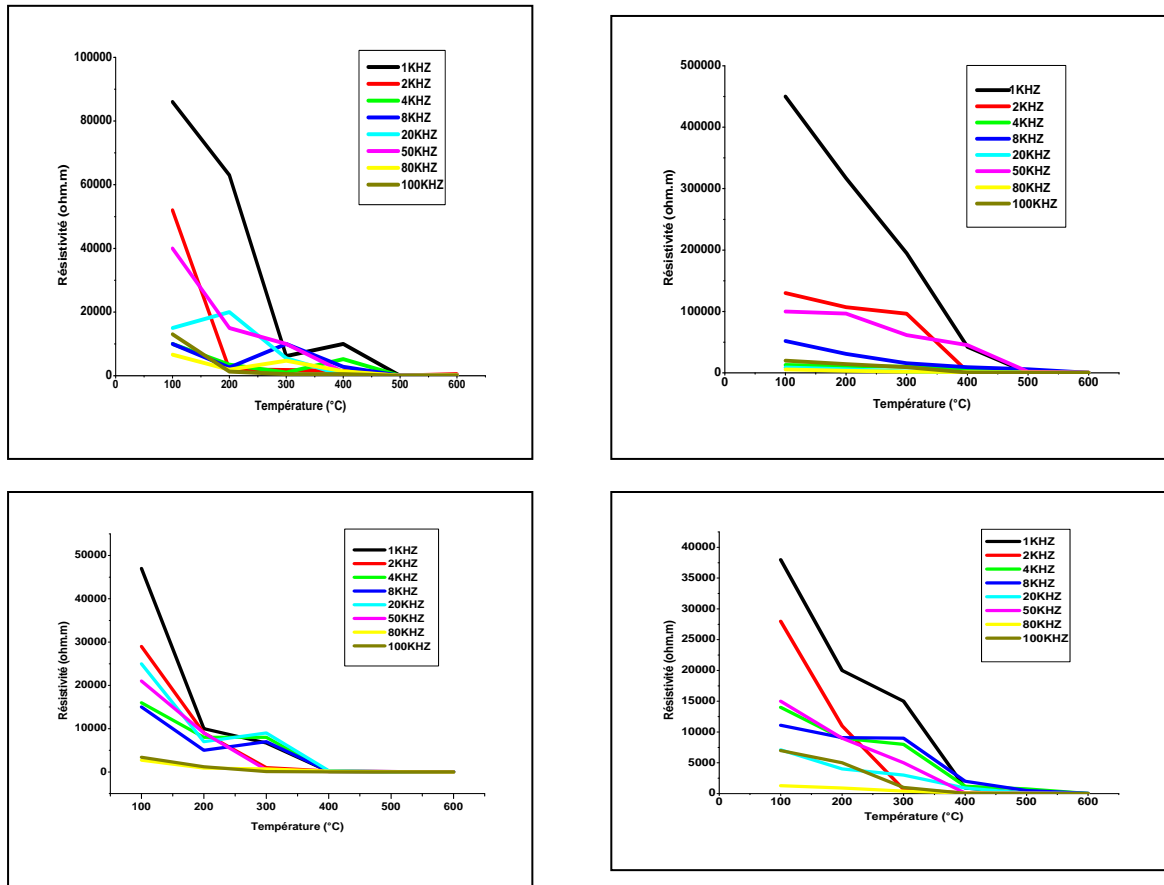


Figure III.17 : Variation de la résistivité en fonction de la température à différentes fréquences pour l'ensemble des échantillons frittés à 1180°C.

B. la conductivité (σ)

La figure III.18 illustre l'évolution de la conductivité en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons à différentes fréquences frittés à 1180°C. Les courbes de la conductibilité relatives présentent des différents changements de pente qui apparaissent dans diverse région de température, qui donne une ligne droite à basse température ($T < T_c$) où la conductivité est très faible. La croissance de la conductivité avec l'augmentation de la température peut être expliquée par l'excitation thermique provoquée par l'effet du phénomène du transfert thermique avec conduction à travers les couches de la matière, qui résulte une conductivité plus importante à cause de la mobilité des ions [18].

Cet accroissement de la conductibilité est attribué à l'augmentation de la polarisabilité du matériau autour de la température de transition. Elle est observée dans de nombreux composés de pérovskite complexes à la base de PZT [19,20].

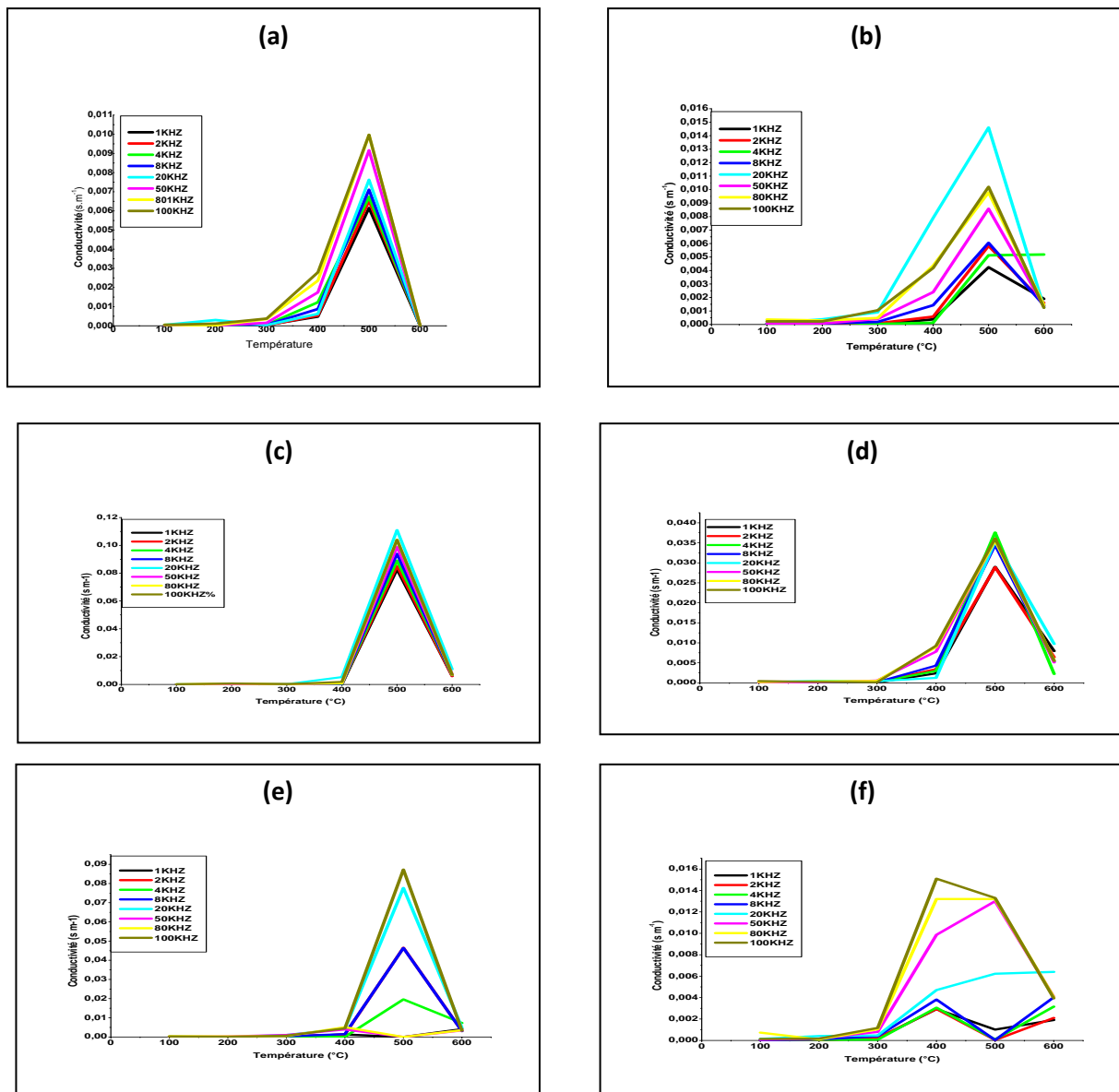


Figure III. 18: Évolution de la conductivité électrique (σ) en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons frittés à 1180 $^{\circ}C$ à différentes fréquences

III.4- Conclusion

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

- la morphologie des céramiques.
- la méthode DRX.
- les propriétés diélectriques

Les structures cristallographiques des céramiques PZT ont été caractérisées par la méthode habituelle pour ce genre d'étude : DRX. A partir de cette méthode nous avons montré l'existence de la phase tétragonale.

L'étude de différents coefficients diélectriques, en fonction de la température montre une dépendance de ces coefficients avec l'évolution de la température. En fait, l'augmentation de la température implique d'une part l'augmentation de la constante diélectrique et les pertes diélectriques. D'autre part, elle implique la diminution de la résistivité.

Pour l'effet de fréquence ; on conclure qu'aux hautes fréquences les pertes diélectriques et la constante diélectrique prennent des valeurs très basses.

Références bibliographiques

- [1] B. V. Hiremath, A. I. Kingon, J. V. Biggers, *J. Am. Ceram. Soc.* 66, p 790-793, (1983).
- [2] S. S. Chandratrey A, R. M. Fultrath and J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.* 64, p 422-425, (1981).
- [3] E. Boucher, B. Guiffard, L. Lebrun, and D. Guyomar, "Effects of Zr/Ti ratio on structural, dielectric and piezoelectric properties of Mn- and (Mn, F)doped lead zirconate titanate ceramics," *Ceramics international*, vol. 32, pp. 479–485, (2006).
- [4] K.H. Hardtl, D. Hennings, *J. Am. Ceram. Soc.* 55 (1972) 230.
- [5] O. Babushkin, T. Lindback, J.C. Luc and J. Leblais, Reaction Sequence in the Formation of Perovskite $\text{Pb}(\text{ZrO}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_3$ Solid Solution: Dynamic Heat-Treatment, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 18, (1998), 737
- [6] A. Boutarfaia, Investigations of co-existence region in lead zirconate-titanate solid solution: X-ray diffraction studies, *Ceram. Inter.*, Vol. 26, (2000), 583-587.
- [7] R. A. Langman, R. B. Runck and S. R. Butler, Isothermal grain growth of pressure-sintered PLZT ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* Vol 56, No 9, p 486-488, (1973).
- [8] J. Kelly, M. Leonard, C. Tantigate and A. Safari, Effect of composition on the electromechanical properties of $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* Vol 80, No 4, p 957 - 964, (1997).
- [9] B.M. Jin, D.S. Lee, I.W. Kim and al, The additives for improving piezoelectric and ferroelectric properties of $0.2\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.8[\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3]$ ceramics. *Ceramics International* 30 (2004) 1449–1451. doi:10.1016/j.ceramint.2003.12.070
- [10] Z. Kighelman, Films minces relaxeur-ferroélectriques à base de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$: élaboration, propriétés diélectriques et électromécaniques, Thèse de doctorat école polytechnique de Lausanne, p 156, (2001).
- [11] O. Ohtaka, R. Von der muhl, J. Ravez, *Journal of the American ceramic Society.* 78, (3), pp 805-808. (1995).
- [12] S. Murakami, M. Herren, D. Rau, T. Sakurai, M. Morit, *J.Lumin.* 83–84 (1999) 215.
- [13] W. R. Xue, W.A. Schulze, R.E. Newnham, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 1783.
- [14] V .Tiwari, G. Srivastava. The effect of Li_2CO_3 addition on the structural, dielectric and piezoelectric properties of PZT ceramics *Ceramics International* 41 (2015) 2774–2778.

- [15] H. R. Rukmini, R. N. P. Choudhary, V. V. Rao. (1999), Structural and dielectric properties of $\text{Pb}_{0.91}(\text{La}, \text{K})_{0.09}(\text{Zr}_{0.65} \text{Ti}_{0.35})_{0.9775}\text{O}_3$ ceramics, *Journal of Materials Science*, Vol. 34, 19, pp 4815-4819.
- [16] R.N.P. Choudhary, J. Mal. (2002), Phase transition in Bi-modified PLZT ferroelectrics, *Materials Letters* 54, pp .175-180.
- [17] H. R. RukminiI, R. N. P. Choudhary, V. V. RAO. (1999), Structural and dielectric properties of $\text{Pb}_{0.91}(\text{La}, \text{K})_{0.09}(\text{Zr}_{0.65} \text{Ti}_{0.35})_{0.9775}\text{O}_3$ ceramics, *Journal of Materials Science*, Vol. 34, 19, pp 4815-4819
- [18] T. Badapanda, R. Harichandan, T. B. Kumar, S. PARIDA, S. S. Rajput, P. Mohapatra, S. Anwar, R. Ranjan, Improvement in dielectric and ferroelectric property of dysprosium doped barium bismuth titanate ceramic, *J ,Mater ,Sci*,(2016).
- [19] A. Sakri, Etude du système: $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 \times \text{Pb}_{0.98} \text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.48}, \text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ Stabilité de la structure pérovskite et propriétés électromécaniques, Thèse de doctorat Univ. Biskra .Algérie, (2015).
- [20] R. Ranjan, R .Kumar, B .Beherac, R.N.P. Choudhary. (2009), Effect of Sm on structural, dielectric and conductivity properties of PZT ceramics, *Materials Chemistry and Physics*, 115, pp.473-477

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail effectué durant cette thèse s'inscrit dans le cadre de l'étude des céramiques piézoélectriques de type PZT de la solution solide $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. Cette étude est réalisée tout en variant x . Ainsi notre objectif est de synthétiser un nouveau matériau présentant des propriétés électriques intéressantes.

Cette étude traite donc, deux parties principales : la première partie concerne la synthèse des PZT-GM à partir d'un mélange d'Oxydes par un procédé classique. La deuxième partie est consacrée à l'étude morphologique, structurale et à la caractérisation diélectrique, de système ternaire de formule générale :



Plusieurs analyses sont utilisées pour l'identification morphologique et structurale telles que :

- La microscopie électronique à balayage (MEB),
 - La spectrométrie dispersive en énergie (EDS),
 - La diffraction des rayons X.
- Des mesures électriques en fonction de plusieurs paramètres ont été réalisées par des méthodes simples directes mais précises.

Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

1- Du point de vue morphologique et structural : La valeur maximale de la densité et la valeur minimale de la porosité ont été déterminées afin d'atteindre la température de frittage optimale (1180°C), qui correspond aussi au produit de meilleure qualité avec un taux $x=4\%$ de GM.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) montre et confirme une structure pérovskite pure cristallisés dans une phase tétragonale pour tous les échantillons.

Les micrographies(MEB) justifient la densité élevée (grâce aux mécanismes de diffusion de la matière au cours du frittage) et une porosité inter granulaire très faible avec une distribution étroite des grains de la plupart des échantillons.

2- Du point de vue physique, les propriétés diélectriques ont permis de conclure que la composition PZT-GM avec $x=4\%$ de GM, offrent des valeurs très élevées de $\epsilon_{rT.C}$, des valeurs relativement minimales de $\text{tg}\delta_{T_c}$ à la température de Curie en fonction de la composition.

En conclusion, les résultats fiables obtenus pour la composition PZT-GM ($x=4\%$) frittés à 1180°C sont :

*Densité de $7,22\text{ g/cm}^3$ ($\approx 94\%$ de la densité théorique).

*Permittivité diélectrique (ϵ_r) de 475324.

*Pertes diélectrique 6%.