

N° Série: ...../2011

N° d'ordre:.....

Université De Kasdi Merbah Ouargla



Faculté des Sciences et Sciences de l'Ingénieur  
Département de physique

## THÈSE

Présentée pour obtenir le Diplôme de **magistère en chimie**

Option: CHIMIE DES MATÉRIAUX

Par

Abdelhek MEKLID

-THEME-

---

**ÉTUDE DE LA TRANSITION DE PHASE DE LA SOLUTION  
SOLIDE DE CERAMIQUES PIEZOELECTRIQUE DANS LE  
SYSTEME TERNAIRE :**  
 **$(0.80-x)\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-0.20\text{PbZrO}_3$**

---

Soutenue le :     /     /     devant la commission d'examen

Jury:

|                      |                              |            |
|----------------------|------------------------------|------------|
| Mr. Chaouki BOUDAREN | Professeur Univ. Constantine | Président  |
| Mr. Ahmed BOUTARFAIA | Professeur Univ. Ouargla     | Rapporteur |
| Mr. Mehamed BOUDRAA  | Professeur Univ. Constantine | Examineurs |
| Mr. Rachid GHERIANI  | Professeur Univ. Ouargla     | Examineurs |



## Remerciements

*Cette étude a été réalisée au laboratoire de chimie appliquée de l'université Mohamed Kheider-Biskra dirigé par Monsieur le professeur Ahmed BOUTARFAIA.*

*J'exprime ma vive reconnaissance à Monsieur Ahmed BOUTARFAIA qui m'a accueilli dans le laboratoire et m'a apporté des précieux conseils et de bienveillants encouragements.*

*Je veux également exprime mes remerciements les plus sincères à M<sup>elle</sup> Zelikha NECIRA, maître assistante à l'université de Biskra, pour son soutien permanent, ses critiques et sa participation au bon déroulement de ce travail.*

*Je ne peux manquer de remercier Mon amis et collègue au laboratoire Abdellatif AWRAGH de son aide irremplaçable pour la réalisation de ce travail. Sa gentillesse, ses grandes qualités humaines.*

*Je remercie M<sup>elle</sup> Saïda SEGHIROU, M Hayat BENMACHICHE, responsables de laboratoire de physique, et de chimie de l'université de Biskra, pour leur aide matérielle et moyens qu'ils ont mis à ma disposition, leur disponibilité et leur encouragement.*

*Merci à Hayat MENASRA, Adel SAKRI, Nora ABDESSALEM, Fatima Elzahra SRITI, Malika ABBA, Krima BONAB pour leur aide et leurs encouragements.*

*Enfin, je souhaite que mes parents trouvent dans ce modeste mémoire une récompense à tout ce qu'ils ont donné d'eux-mêmes pour mon éducation. Aucun mot ne saurait témoigner de l'étendu des*

*sentiments que j'éprouve à leur égard. Je souhaite que dieu leur préserve une longue vie. Enfin je remercie toute ma famille et tous mes amis qui de près ou de loin m'ont apporté leur aide au cours de mes études.*

## *Dédicace*

Je dédie ce travail :

A mes chers parents que dieu les garde.

A mes chers frères et sœurs.

A tous mes amis.

A toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

**AH.MEKLID**

# Résumé

Ce travail a pour objectif, la synthèse et l'élaboration, l'étude des propriétés diélectriques, piézoélectriques et mécaniques d'un nouveau matériau en céramique de type PZT de structure pérovskite dans le système ternaire  $(0.80-x)\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-0.20\text{PbZrO}_3$  avec  $0,30 \leq x \leq 0,42$ .

Une substitution en site B a été réalisée afin d'améliorer ses propriétés physiques.

Les échantillons choisis pour cette étude ont été préparés par la méthode de synthèse à voie solide. Les échantillons ont subi un frittage : 1100, 1150, 1180 °C successivement, afin d'optimiser la température de frittage où la densité d'échantillon est maximale (près de la densité théorique) et donc le produit de meilleure qualité physique.

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour cette étude telle que, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage MEB et les mesures électriques.

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont indiqué que les compositions près de la FMP, se situent dans la gamme  $39\% \leq x \leq 42\%$  et l'étude morphologique des différents échantillons a montré que la céramique PZT-CNS (20/42/38) fritté à 1180 °C près de la FMP a favorisé la croissance des grains.

L'étude des propriétés diélectriques de tous les échantillons a montré une faible permittivité diélectrique pour l'échantillon 20/42/38 ( $\epsilon_r = 4262,48$ ), et un faible facteur de dissipation 0,1162 supposés près de la frontière morphotropique de phase où coexiste les deux phases téragonale (T) et rhomboédrique (R).

L'étude des propriétés piézoélectrique de l'échantillon (20/42/38) a montré également une valeur maximale du facteur de couplage électromécanique planaire (0,8827).

**Mots clés** : Propriétés diélectriques / Propriétés piézoélectrique / PZT / Structure pérovskite / Diffraction des rayons X / Frontière morphotropique de phase / Ferroélectricité / Analyse microscopique électronique à balayage (MEB) / Phases rhomboédrique / Phases téragonale / Permittivité diélectrique / Facteur de dissipation.

# Summary

This work has for objective, the syntheses and development, the survey of the dielectric, piezoelectric and mechanical properties of a new material made by ceramics PZT type of structure perovskite in the ternary system  $(0.80-x)\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-0.20\text{PbZrO}_3$  avec  $0,30 \leq x \leq 0,42$ .

A substitution in site B was carried out in order to ameliorate its physical properties

The samples chosen for this survey have been prepared by a synthesis method in strong way. The samples have undergone a sintering : 1100, 1150, 1180 °C successively, in order to optimize the temperature of sintering where the density of the sample is maximal (near to the theoretical density) and therefore the product of better physical quality.

Different techniques of characterization have been used for this survey as, the diffraction of the X-rays, the scan electronic microscopy (SEM) and the electric measures.

the diagrams of diffraction of the X-rays indicated that the compositions near to the MPB, are located in the range  $39\% \leq x \leq 42\%$  and the morphological survey of the different samples showed that the ceramics PZT-CNS (20/42/38) sintered 1180 °C near to the MPB favored the growth of the grains.

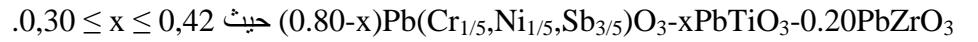
The survey of the dielectric properties of all samples showed a lower constant for the samples 20/42/38 ( $\epsilon_r = 4262,48$ ), and lower loss constant 0,1162 supposed to be near the morphotropic phase boundary where coexists the two phases tetragonal (T) and rhombohedral (R).

The survey of the piezoelectric properties of the sample (20/42/38) also showed a maximal value of the planar electromechanical coupling factor (0,8827).

**Key words :** dielectric properties / Piezoelectric properties / PZT Perovskite structure / X-rays diffraction by the powder / Morphotropic phase boundary / Ferroelectric / Scan electronic microscopy (SEM) / Rhombohedral phases / Tetragonal phases / Dielectric constant / loss constant.

## الملخص

يهدف هذا العمل إلى التحضير و الاصطناع، و دراسة الخصائص العازلة و الكهروميكانيكية (بيزوكهربائية) و الميكانيكية لمحلول الصلب من السيراميك من الصنف PZT ذي البنية البيروفسكيتية وهذا بعد إضافة ثلاث مركبات ( $Sb_2O_3, NiO, Cr_2O_3$ ) بنسب كتلية صغيرة للشبكة البلورية ذي الصيغة الكيميائية الجديدة :



تمت دراستنا بإجراء استبدال في الموقع B من أجل تحسين هذه الخصائص الفيزيائية.

العينات المختارة لهذه الدراسة تم تحضيرها بواسطة التفاعل الصلب ثم تم تعريضها لدرجات حرارية مختلفة و عالية (1180, 1150, 1100 م) لتحديد الحرارة المثالية التي تكون عندها كثافة السيراميك عالية وقريبة من الكثافة النظرية التي توافق المركب.

عدة تقنيات للفحص أستعملت لهذه الدراسة مثل : إنعراج الأشعة السينية على المساحيق، المجهر لالكتروني الماسح و القياسات الالكترونية .

نتائج تحاليل الأشعة السينية بينت أن المركبات القريبة من (FMP) موجودة في المجال  $0,30 \leq x \leq 0,42$  ، أما الدراسة المورفولوجية لمختلف العينات بينت أن السيراميك PZT-CNS 20/42/38 و المقسى في الدرجة 1180 م و القريب من (FMP) ساعد على نمو و تداخل الحبيبات.

دراسة الخواص العازلة لمختلف العينات أثبتت أن ثابت العزل الكهربائي ضعيف بالنسبة للعينة 20/42/38 القريبة من الحد المورفوتروبي للطور الذي يحوي الطورين الرباعي و المعيني ( $\epsilon_r = 4262,48$ ) و معامل ضياع صغير . 0,1162

دراسة الخواص البيزوكهربائية للعينة 20/42/38 أثبتت أيضا قيم معتبرة و عالية للثابت الكهروميكانيكي 0,8827 .

**الكلمات المفتاحية :** الخصائص العازلة / الخصائص البيزوكهربائية / PZT / بنية البيروفسكيت / انعراج الأشعة السينية على المساحيق / الحد المورفوتروبي للطور / المجهر الالكتروني الماسح / الطور المعيني / الطور الرباعي / ثابت العزل الكهربائي / معامل الضياع.



## *Liste des figures*

- Figure. I.1 : Microstructure typique d'une surface céramique polie.
- Figure. I.2 : Effet direct On applique une force, on recueille une tension.
- Figure. I.3 : Effet inverse On applique une tension, on recueille une déformation.
- Figure. I. 4: Représentation de l'apparition de la piézoélectricité.
- Figure. I. 5: Organisation des 32 classes cristallines.
- Figure. I. 6: Numérotation des directions.
- Figure. I.7 : Mode radial de vibration d'un échantillon sous forme de disque.
- Figure. I.8 : Orientation des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ  
Electrique.
- Figure. I.9 : Illustration schématique des murs de domaines de  $180^\circ$  et de  $90^\circ$ .
- Figure. I.10 : Cycle d'hystérésis  $P = f(E)$  d'un matériau ferroélectrique.
- Figure. I.11 : Représentation de la polarisation d'un matériau diélectrique.
- Figure. I-12 : Différents types de polarisation.
- Figure. I.13: Schéma d'un condensateur : (a) doté d'un vide (b) assorti d'un matériau  
diélectrique.
- Figure. I. 14: Transition de phase de type displacif dans  $\text{BaTiO}_3$  de structure pérovskite  
de structure pérovskite.
- Figure. I. 15: Maille pérovskite cubique du PZT.
- Figure. I. 16: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres.
- Figure. I. 17: Déformations possibles de la structure de PZT.
- Figure. I. 18: Diagramme de phase du PZT.
- Figure. I. 19 : Structure et direction de la polarisation en fonction de la température et  
de rapport  $Zr/Ti$ .
- Figure. I. 20 : Directions de polarisation possibles pour une maille quadratique ou

rhomboédrique.

- Figure. II. 1: Relation entre microstructure, propriétés et élaboration.
- Figure. II. 2: Les principales étapes de préparation des céramiques Piézoélectriques de type PZT.
- Figure. II. 3: Evolution de l'activité de PbO en fonction De la température pour différents mélanges.
- Figure. II. 4: Dispositif de frittage.
- Figure. II. 5: Schéma du MEB.
- Figure. II. 6: Principe du diffractomètre à poudre.
- Figure. II.7 : Schéma du dispositif de mesure de la permittivité diélectrique en fonction de la température.
- Figure. II.8 : Angle de perte diélectrique.
- Figure. II.9 : Schéma équivalent d'un condensateur.
- Figure. II.10 : Montage représentant la méthode de mesure de la tension de claquage d'un isolant.
- Figure. II.11 : Schéma représentant le processus de polarisation.
- Figure. II.12: Schéma représentant le principe de la méthode résonance – antirésonance.
- Figure. II 13 : Schéma équivalent d'un matériau piézoélectrique.
- Figure. III.1: Evolution de la densité en fonction de la température de frittage.
- Figure. III.2: Evolution de la densité en fonction de la concentration de titane Ti (%).
- Figure. III.3: Variation de la porosité en fonction de la température de frittage.
- Figure. III.4 : Micrographes du MEB pour la composition  $0,20\text{PbZrO}_3-0,42\text{PbTiO}_3-0,38\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5}\text{Ni}_{1/5}\text{Sb}_{3/5})$ .

Figure. III.5 : Spectres du EDS pour les deux échantillons frittés à 1150 °C :

(a) N°3 (20/36/44), (b) N° 4 (20/39/41).

Figure. III.6 : Spectres de diffraction typiques des phases : tétragonale (T) et rhomboédrique (R).

Figure. III.7 : Les différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R).

Figure. III.8 : Les diagrammes de rayons X des céramiques de PZT-CNS frittés à 1180 °C.

Figure. III.9 : Evolution des paramètres de maille et de rapport de distorsion de l'échantillon N° 5 (20/42/38) en fonction de la température de frittage.

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

Figure.III.11 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage.

Figure.III.12 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons : a) 1100 °C, b) 1150 °C, c) 1180 °C.

Figure.III.13 : Evolution de la température de curie en fonction de la composition en Ti %.

Figure.III.14 : Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la composition en Ti aux différentes températures de frittage.

Figure.III.15: Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence aux différentes températures de frittage :a) 1100, b) 1150, c) 1180 °C.

Figure.III.16: Variation du facteur de dissipation en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons frittés à: a)1100 °C, b)1150 °C, c)1180 °C.

- Figure.III.17 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage.
- Figure.III.18: Variation du facteur de dissipation en fonction de la composition Ti %.
- Figure.III.19 : Evolution de l'angle des pertes diélectrique en fonction de La fréquence pour tous les échantillons.
- Figure. III.20 : Variation de la résistivité en fonction de la température : a) 1100 °C, b) 1150 °C, c) 1180 °C.
- Figure.III. 21 : Variation de la conductibilité en fonction de la température : a) 1100 °C, b) 1150 °C, c) 1180 °C.
- Figure.III. 22 : Variation de la résistivité en fonction de la température de frittage.
- Figure.III. 23 : Variation de la résistivité en fonction de la composition en Ti %.
- Figure.III. 24 : Variation du facteur de couplage en fonction de la température de frittage.
- Figure.III. 25 : Variation du facteur de couplage en fonction de la composition en Ti%
- Figure.III. 26 : Variation du facteur de couplage en fonction de la température.
- Figure.III. 27 : Variation du coefficient de charge en fonction de la composition en Ti.
- Figure.III. 28 : Variation du coefficient de charge en fonction de la température de frittage.
- Figure.III. 29 : Variation du coefficient de charge en fonction de la température.
- Figure.III. 30 : Evolution du coefficient de tension en fonction de :  
a)La température de frittage, b) la composition en Ti (%).
- Figure.III. 31 : Evolution du coefficient de tension en fonction de la température.
- Figure.III. 32 : Evolution du facteur de qualité mécanique en fonction de :  
a) La température de frittage, b) la composition en Ti (%).
- Figure.III. 33 : Evolution du facteur de qualité mécanique en fonction de la température.
- Figure.III. 34: Variation du module de Young en fonction de la température de frittage .
- Figure.III. 35: Variation du module de Young en fonction de la composition en Ti.
- Figure. III. 36: Variation du module de Young en fonction de la température.

## *Liste des tableaux*

Tableau I. 1 : Application des matériaux piézoélectriques.

Tableau II. 1 : Caractéristiques des produits de départ.

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

Tableau III. 2 : Région de coexistence des phases tétragonale –rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant.

Tableau III.3 : Nature des phases cristallographiques à 1180 °C.

Tableau III.4 : Valeurs de la rigidité électrique des différents échantillons frittés aux différentes températures.

# *Sommaire*

Liste des figures

Liste des tableaux

**INTRODUCTION GENERALE** 1

Référence bibliographiques 3

## **Chapitre I : Généralités et rappels sur les céramiques piézoélectriques**

|   |    |
|---|----|
| 1 – Introduction  | 5  |
| 2 -Propriétés générales des céramiques                    | 6  |
| 2-1- Liaisons chimiques                                   | 6  |
| 2-2 – microstructure                                      | 7  |
| 3 -propriétés physiques des céramiques                    | 7  |
| 3-1- la piézoélectricité                                  | 7  |
| 3-1-1- Symétrie et piézoélectricité                       | 9  |
| 3-1-2- Coefficients piézoélectriques                      | 10 |
| 3-1-2-1- La constante piézoélectrique de charge $d_{mn}$  | 11 |
| 3-1.2.2- La constante piézoélectrique de tension $g_{mn}$ | 11 |
| 3-1.2.3- Coefficient de couplage électromécanique K       | 12 |
| 3-1.2.4 - Coefficient de surtension mécanique $Q_m$       | 13 |
| 3-2- La pyroélectricité                                   | 13 |
| 3-3- La Ferroélectricité                                  | 13 |

|  |    |
|--|----|
| 3-5- Cycle d'hystérésis  | 15 |
| 3-6- La polarisation d'un diélectrique   | 16 |
| 3-7- Pertes diélectriques  | 18 |
| 3-8- La diélectricité  | 18 |
| 3-8.1- La permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ )   | 18 |
| 3-8.2- La rigidité diélectrique  | 19 |
| 3-8.3- La résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité ( $\gamma$ ) électrique                      | 20 |
| 4- Applications des matériaux piézoélectriques   | 20 |
| 5- Vieillessement  | 21 |
| 6- Température de curie  | 22 |
| 7- Type et ordre de la transition ferroélectrique-paraélectrique                                   | 22 |
| 8- Les matériaux piézoélectriques : les zircono-titanates de plomb                                 | 23 |
| 8.1-Introduction   | 23 |
| 8.2- Description de la structure pérovskite  | 24 |
| 8.3- Condition de stabilité de la structure pérovskite   | 25 |
| 8.3.1- Condition d'électroneutralité   | 25 |
| 8.3.2- Condition Stœchiométrique   | 26 |
| 8.3.3- Condition Géométrique   | 26 |
| 9- Solution solide de PZT  | 27 |
| 9.1- Diagramme de phase des solutions solides de $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ | 27 |
| 9.2- Domaines ferroélectriques et directions de polarisation dans les PZT                          | 28 |
| 10- Effet du dopage sur les propriétés piézoélectriques  | 30 |
| 11- Théorie de frittage  | 32 |
| Référence bibliographiques   | 33 |

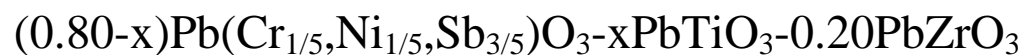
## Chapitre II : Techniques expérimentales

|  |    |
|--|----|
| 1- Introduction  | 39 |
| 2 -La méthode céramique  | 40 |
| 3- Procédure expérimentale   | 40 |
| 3-1- Produits de départ  | 40 |
| 3-2- Elaboration   | 42 |
| 3-2-1- Préparation de la céramique   | 42 |
| 3-2-1-1- Préparation des poudres   | 43 |
| 3-2-1-2- Mise en forme   | 44 |
| 3-2-1-3- Frittage des échantillons compactés                                   | 44 |
| 4- Caractérisation morphologique des céramiques                                | 46 |
| 4-1- La densité (d)  | 46 |
| 4-2- Porosité (P)  | 47 |
| 4-3- Taille des grains (Microscopie électronique à balayage)                   | 47 |
| 5- La diffraction des rayons X   | 48 |
| 5-1- Diffractomètre à poudre   | 48 |
| 6- Caractérisations diélectriques et piézoélectriques                          | 50 |
| 6-1- Les mesures diélectriques   | 50 |
| 6-1-1- Mesure de la constante diélectrique ( $\epsilon_r$ )                    | 51 |
| 6-1-1-1- Mesure directe : LCR mètre  | 51 |
| 6-1-1-2- Mesure de l'angle de perte $\text{tg}\delta$ (facteur de dissipation) | 53 |
| 6-1-1-3- Mesure de la résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité électrique   | 53 |
| 6-1-2 - Mesure de la rigidité électrique (tension de claquage)                 | 55 |
| 6-2 - Les Mesures piézoélectriques   | 55 |
| 6-2-1- La polarisation   | 55 |



|   |    |
|---|----|
| 6-2-2- Mesure des facteurs piézoélectriques par la méthode de résonance | 56 |
| - antirésonance   |    |
| 7- Conclusion   | 60 |
| Référence bibliographiques  | 61 |

## **Chapitre III : Etude de la frontière morphotropique de (FMP) de la solution solide :**



|  |    |
|--|----|
| 1- Introduction  | 66 |
| 2- synthèse  | 67 |
| 3 -Résultats et discussion   | 68 |
| 3-1- Etude morphologique des céramiques PZT-CNS                                    | 68 |
| 3-1-1- La densité  | 68 |
| -Evolution de la densité en fonction de la température de frittage                 | 68 |
| -Evolution de la densité en fonction de la composition                             | 69 |
| 3-1-2- la porosité   | 70 |
| 3-1-3 -Taille des grains: Analyse par microscopie électronique à<br>Balayage (MEB) | 71 |
| 3-2- analyse spectrométrique dispersive en énergie (EDS)                           | 72 |
| 3-3 -Etudes structurale des PZT-CNS  | 74 |
| 3-3-1- Analyse par diffraction des rayons X  | 74 |
| 3-3- 2 -Evolution des paramètres de maille des PZT-CNS                             | 79 |
| -Evolution des paramètres de maille en fonction de la température de frittage      | 79 |

|   |    |
|---|----|
| -Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition                 | 81 |
| 3-4 - Etude des propriétés diélectriques  | 82 |
| 3-4-1 -la constante diélectrique ( $\epsilon_r$ )                                 | 82 |
| -Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage | 82 |
| -Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température             | 83 |
| -Evolution de la constante diélectrique en fonction de la composition en Ti       | 85 |
| -Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence            | 86 |
| 3-4-2- Facteur de dissipation (pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ )           | 87 |
| -Evolution de $\text{tg}\delta$ en fonction de la température                     | 88 |
| -Etude du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage        | 89 |
| -Etude du facteur de dissipation en fonction de la composition en Ti              | 89 |
| -Etude du facteur de dissipation en fonction de la fréquence                      | 90 |
| 3-4-3 -la résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité électrique ( $\gamma$ )     | 91 |
| -Etude de la résistivité et la conductibilité en fonction de la température       | 91 |
| -Etude de la résistivité en fonction de la température de frittage                | 94 |
| -Etude de la résistivité en fonction du taux de titane                            | 94 |
| 3-5- la rigidité électrique   | 95 |
| 3-6 -Etude des propriétés piézoélectriques  | 96 |
| 3-6-1 le facteur de couplage électromécanique planaire $K_p$                      | 96 |
| -Evolution de $K_p$ en fonction de la température de frittage                     | 96 |
| -Evolution de $K_p$ en fonction du taux de Titane                                 | 97 |
| -Evolution de $K_p$ en fonction de la température                                 | 97 |
| 3-6-2- Le coefficient piézoélectrique de charge $d_{31}$                          | 98 |

|  |     |
|--|-----|
| -Variation de $d_{31}$ en fonction de la composition en Ti                         | 98  |
| -Variation de $d_{31}$ en fonction de la température de frittage                   | 99  |
| -Variation de $d_{31}$ en fonction de la température                               | 99  |
| 3-6-3- la variation du coefficient piézoélectrique de tension $g_{31}$             | 100 |
| -En fonction de la température de frittage et du taux de Titane                    | 100 |
| -En fonction de la température   | 101 |
| 3-7 -Etude des propriétés mécaniques   | 102 |
| 3-7.1 -le facteur de qualité mécanique $Q_m$                                       | 102 |
| -Evolution de $Q_m$ en fonction de la température de frittage et du taux de Titane | 102 |
| -Evolution de $Q_m$ en fonction de la température                                  | 102 |
| 3-7.2-le module de Young E   | 103 |
| -Variation de E en fonction de la température de frittage                          | 103 |
| -Variation de E en fonction de la composition en Ti                                | 104 |
| -Variation de E en fonction de la température                                      | 104 |
| 4- Conclusion  | 105 |
| Référence bibliographiques   | 107 |
| <b>CONCLISION GENERALE</b>   | 110 |

## **AnnexeI**

# INTRDUCTION GENERAL

L'étude des matériaux en céramique à base d'oxyde a toujours occupé une place de choix parmi les préoccupations des chercheurs des matériaux solides. En effet, l'existence de certaines propriétés (la ferroélectricité, la piézoélectricité, la pyroélectricité) leur confère des propriétés physique remarquables qui expliquent l'intérêt dont ils font l'objet.

Les composées à base d'oxyde de formule générale **Pb (Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>** de structure pérovskite appelées **PZT**. Présentent également des propriétés particulièrement intéressantes. Elles sont ferroélectriques dans une grande gamme de températures y compris à température ambiante [1-4]. En fait, ce sont des matériaux qui se prêtent bien aux investigations expérimentales et qui entrent dans la fabrication industrielle de nombreux composants électroniques comme dispositifs à haute fréquence, résonateurs, transducteurs électromécaniques, capteurs, condensateurs électriques, moteurs piézoélectriques etc...Ceci est grâce à leurs propriétés diélectrique très intéressantes et à leurs couplage électromécanique [5,6].

Ainsi, de nouvelles solutions de **PZT** sont à envisager et parmi elles la recherche de nouveaux matériaux est l'une des plus prometteuses. Les chercheurs ont mis en évidence l'intence activité piézoélectrique de ces matériaux surtout aux compositions proche de la frontière morphotropique de phase noté **FMP**, où coexistent les deux phases tétragonale et rhomboédrique. Ces compositions (proche de la **FMP**) exhibent les meilleurs caractéristiques électrique (diélectriques, piézoélectriques ferroélectriques, etc...).

Les propriétés de ces matériaux dépendent de leur microstructure qui, elle-même, est entièrement déterminée par la composition chimique et par le cycle de leur élaboration. Ces propriétés sont généralement améliorées par l'ajout d'un plusieurs cations qui vont se substituer au Pb<sup>+2</sup> en site (A) et/ou au couple (Zr<sup>+4</sup>/Ti<sup>+4</sup>) en site (B) de la pérovskite.

L'objectif de cette étude est la synthèse d'un nouveau matériau en céramique dans le système ternaire  $(0.80-x)\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-0.20\text{PbZrO}_3$  abrégée dans la suite **PZT-CNS** (substitution dans le site B), puis l'étude structurale principalement par diffraction des rayons X. cette analyse nous conduira, dans un premier temps à définir les compositions près de la **FMP**, dans un second temps à mettre en évidence une corrélation entre les caractéristiques structurales des **PZT-CNS** et leur propriétés physique. Nous verrons comment le taux de dopage et la température de frittage influent sur l'orientation cristalline des compositions et sur leurs propriétés électriques, ce qui nous permettra de les optimiser pour obtenir des solutions solides cristallisées ayant une orientation bien précise.

L'ensemble de ce travail se compose se trois chapitre :

Le chapitre I rappelle quelques généralités sur les céramiques piézoélectriques et leurs propriétés structurales et physiques, particulièrement les céramique piézoélectriques de type **PZT**. Il présente également les travaux antérieurs concernant ce type de céramique.

Le chapitre II est consacré à la présentation des étapes de préparation des échantillons en céramiques **PZT-CNS** par voie solide, les méthodes : de caractérisation morphologiques par microscope électronique à baléyage (**MEB**), d'analyse structurale par diffraction des rayons X (**DRX**) et les différentes techniques expérimentales pour les caractérisations physiques. Plusieurs choisis technologique ont été effectués en fonction des résultats de la littérature [7, 8,9].

Le chapitre III concerne l'étude structurale de système ternaire **PZT-CNS** et l'étude des propriétés physiques : diélectriques et piézoélectriques des **PZT-CNS**. Ce chapitre 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 des échantillons de **PZT-CNS**.

## Références bibliographiques

- [1] **B. JAFFE, S. ROTH and S. MARZULLO**, *J. Res. Natl Bur. Standard* 55, p239-54 (1955).
- [2] **B. JAFFE, W. G. SMOTRAKOW and H. JAFFE**, *Piezoelectric ceramics* (New York Academic) p117, (1971).
- [3] **W. EREMKin, W. G. SMOTRAKOW and E. G. FESENKO**, *Sov. Solid Statephys.* 31, p156-60, (1989).
- [4] **D VIEHLAND**, *Phys. Rev. B* 52, p778-91, (1995).
- [5] **P. K. SINGH, S. COCHRANE, W. TU. LIU et al**, *High-frequency response of capacitors fabricated from fine grain BaTiO<sub>3</sub> thin films*, *Appl. Phys. Lett.* 66, p 3685, (1995).
- [6] **Y. YONEDA, K. SAKAUE and H. TERAUCHI**, *Dielectric investigation of BaTiO<sub>3</sub> thin film capacitor – Jpn. J. Appl. – Vol : 39, p4839-4842, (2000).*
- [7] **D. YONEDA et STOJANOVIC**, *Mechanochemical synthesis of ceramic powders with Perovskite structure*, *Journal of Materials Processing Technology* 143-144, p78-81(2003)
- [8] **R. YIMNIRUN, S. ANANTA, P. LAORATANAKUL**, *Dielectric and ferroelectric Properties of lead magnesium niobate-lead zirconate titanate ceramics prepared by mixed -oxide method*, *Journal of the European Ceramic Society*, (2004).
- [9] **A. BOUTARFAIA, C. BOUDAREN, A. MOUSSER, et al**, *Study of transition line of PZT ceramics by X-Ray diffraction*, *Ceramics international*, Vol. 21, p391-394, (1995).

# Chapitre I

Ce chapitre est consacré aux matériaux ferroélectriques étudiés. Nous commençons d'abord par rappeler les définitions de la piézoélectricité, la pyroélectricité et la ferroélectricité, ensuite définir le comportement linéaire de ces matériaux piézoélectriques à travers la description de l'origine de la ferroélectricité, des cycles d'hystérésis et de la diélectricité, pour présenter encore les applications les plus répandues de ces derniers, en l'occurrence une partie sur les matériaux de type PZT, diagramme de phase et en particulier la structure pérovskite.

Nous terminons par le phénomène de dopage et la théorie de frittage.

# Généralités et rappel sur les céramiques piézoélectriques

## I.1-Introduction

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

Le terme générique de céramique recouvre des domaines aussi divers que celui des céramiques traditionnelles (briques, carreaux, ...) ou celui des céramiques dites techniques: céramiques à applications mécaniques et thermomécaniques ou céramiques à applications électroniques (c'est le domaine qui nous intéresse plus particulièrement) [2].

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

A cause de leurs propriétés piézoélectriques remarquables et leurs coûts très faibles les céramiques de type zirconate- titanate de plomb notée PZT, constituent les matériaux les plus employés dans l'industrie de l'électronique (condensateurs électriques, écouteurs, microphones, appareils de hautes fréquences et dans le domaine de télégraphie sans fils) [4].

Aujourd'hui la technologie de fabrication de ces céramiques pérovskites tend à préparer des compositions proches de la frontière morphotropique de phase (FMP). Ceci est justifié par l'intense activité piézoélectrique de ces matériaux dont les compositions proches de la frontière morphotropique de phase séparent la phase (riche en titane) et la phase rhomboédrique (riche en zirconium) [5].

Les propriétés électromécaniques et piézoélectriques des céramiques PZT ont été améliorées par l'adjonction d'additifs [6,7].



## I.2 Propriétés générales des céramiques

Les céramiques sont des matériaux inorganiques, non métalliques obtenues suite à la mise en forme d'une poudre et un traitement thermique à haute température. Elles sont très dures et très rigides (supportent bien des tensions très élevées), elles résistent à la chaleur, à l'usure, aux agents chimiques et à la corrosion. Leur principal inconvénient est la fragilité (se casse facilement sous une sollicitation).

Ces propriétés générales découlent de la nature de leurs liaisons chimiques, de leur état cristallin et de leur microstructure.

### I.2-1 Liaisons chimiques

La cohésion entre les éléments constituant ces céramiques est assurée par des liaisons fortes, covalentes et/ou ioniques [8,9], forment ainsi des composés hétéropolaires (réseaux d'anions et de cations). Le caractère iono-covalent de ces liaisons explique clairement les propriétés physiques et chimiques des matériaux céramiques. Les propriétés générales qui découlent de ces liaisons sont :

- Les liaisons ioniques et covalentes impliquent une bande de valence remplie et une bande de conduction entièrement vide. Ceci permet d'expliquer la mauvaise conductivité de l'électricité et de la chaleur par les céramiques. Donc on les utilise comme diélectriques et comme isolants thermiques.
- Les liaisons ioniques et covalentes sont des liaisons particulièrement stable et forte, ce qui rend les températures de fusion des céramiques très élevées. Donc on les utilise largement comme matériaux réfractaires.

Ce mode de liaisons entre particules, qui conservent leur état solide au cours du traitement à haute température, correspond au phénomène de frittage qui sera décrit au chapitre 2. Au cours de ce traitement deux opérations se réalisent :

- L'interaction des constituants, donnant naissance à de nouvelles phases.
- La réduction des vides entre particules (pores) s'accompagnant d'un retrait en volume.

## I.2-2 Microstructure

Les céramiques cristallines forment des microstructures polycristallines de structure complexe de grains et de joints de grains (figure I.1) [10]. Chaque grain est un monocristal plus ou moins parfait.

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

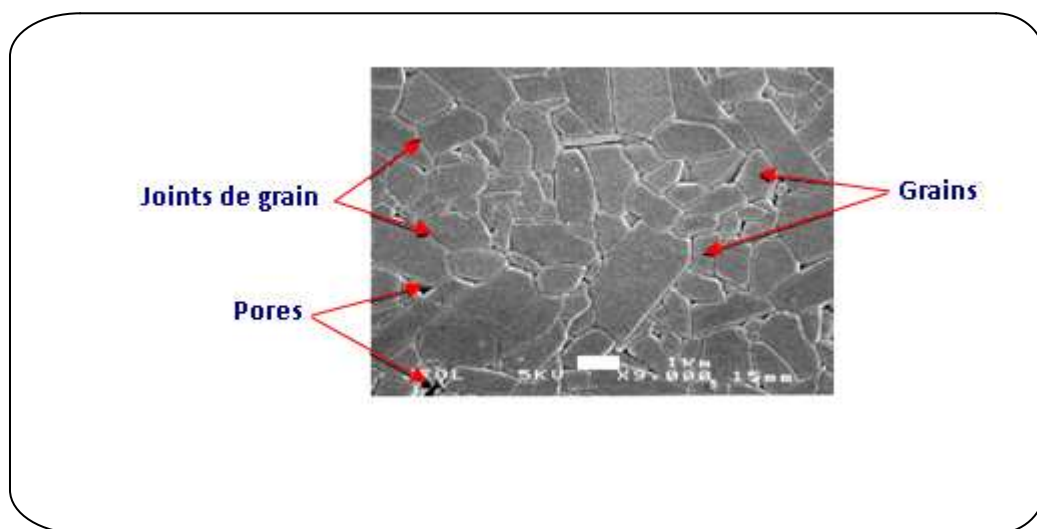


Figure I.1 : Microstructure typique d'une surface céramique polie

## I.3 Propriétés physiques des céramiques

### I.3-1 La piézoélectricité

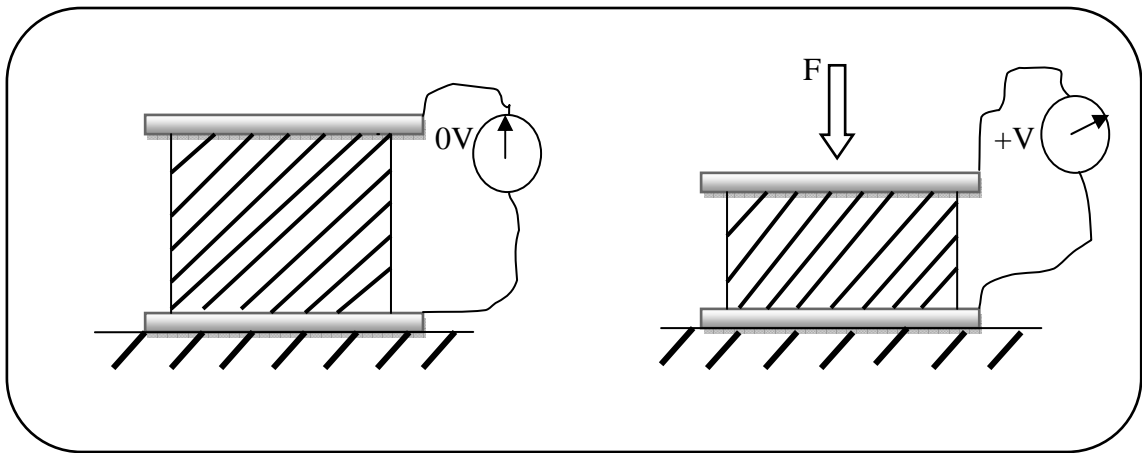
On appelle piézoélectricité, la propriété que possèdent certains matériaux (cristaux, Céramiques, polymères ou composites) à pouvoir transformer une énergie électrique en une énergie mécanique. La charge électrique est proportionnelle à la contrainte mécanique imposée : c'est l'effet piézoélectrique direct (fig I.2). L'effet réciproque, encore appelé effet inverse (fig I.3), fait que l'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique du matériau.

Ce sont les frères Curie qui ont observé et expliqué l'effet direct en 1880[11], mais c'est

Lippmann qui suggéra théoriquement l'effet inverse qui fût confirmé expérimentalement par les frères Curie.

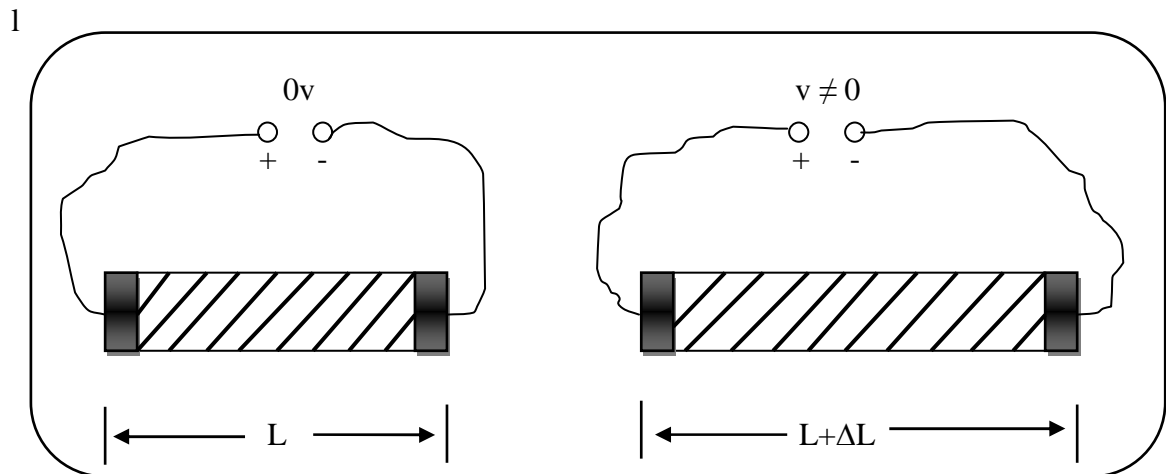
La piézoélectricité peut se définir comme un phénomène de couplage entre énergie élastique et énergie électrique (relation entre deux variables : électrique et mécanique et vice-versa) [12].

Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur des isolants.



**Figure I.2 : effet direct**

On applique une force, on recueille une tension.



**Figure I.3 : effet inverse**

On applique une tension, on recueille une déformation.

### I.3-1-1 Symétrie et piézoélectricité

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 pas être piézoélectrique alors que les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent l'être (figure. I.4).

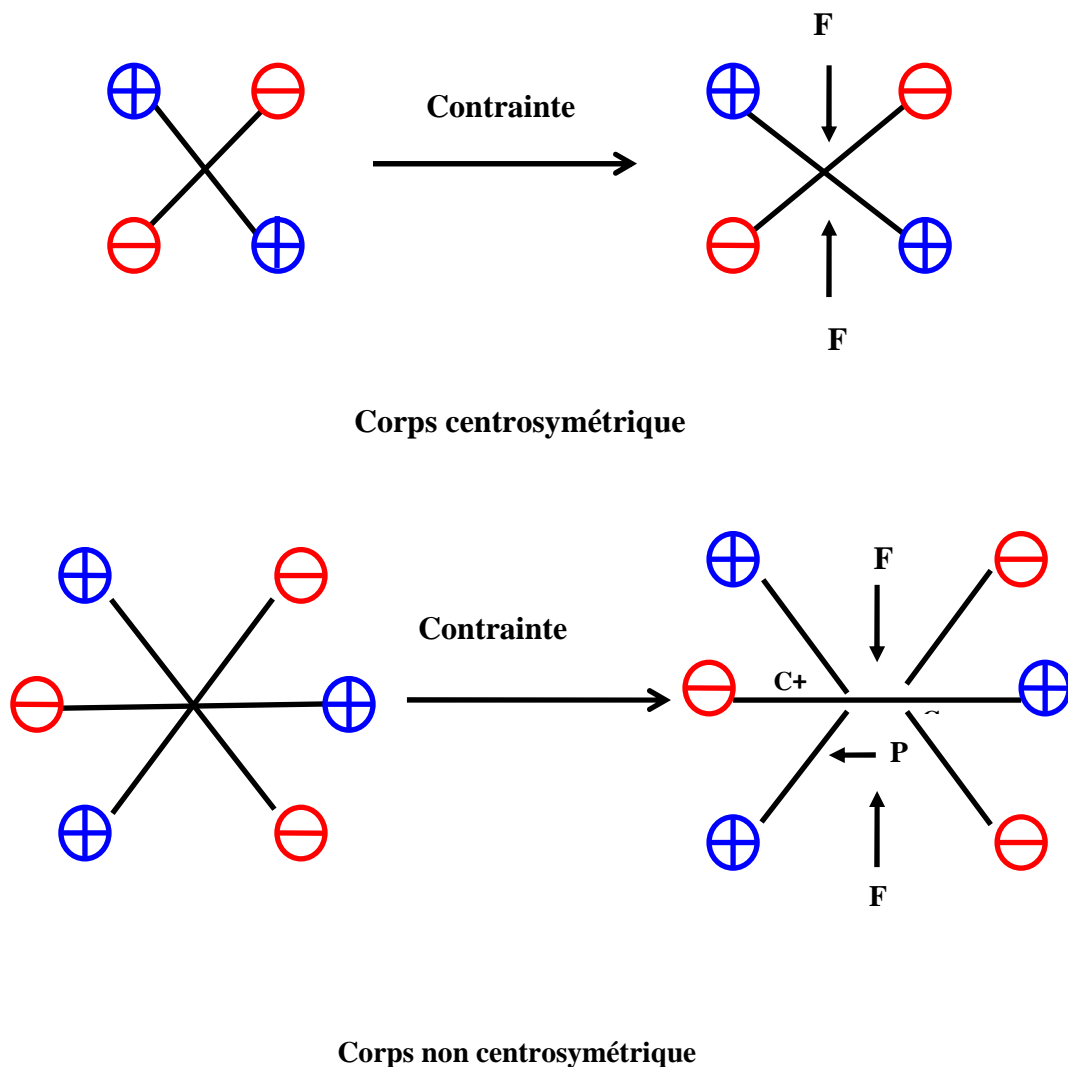


Figure. I. 4: Représentation de l'apparition de la piézoélectricité

En cristallographie, on classe toutes les structures répertoriées selon 32 classes de symétrie. 11 de ces classes sont dites centrosymétriques et ne peuvent donc pas présenter des propriétés polaires ou aucune polarisation spontanée. L'une des 21 autres classes possède des éléments de symétrie lui interdisant de présenter des caractéristiques polaires (non piézoélectrique). Les 20 classes restantes sont piézoélectriques parmi eux ,10 sont pyroélectriques c'est-à-dire qu'elles possèdent une polarisation électrique en l'absence de champ électrique appliqué. Elles sont nommées pyroélectriques en raison de la variation de l'amplitude du moment dipolaire suivant la température. Parmi les cristaux pyroélectriques, on peut distinguer les ferroélectriques pour lesquels l'axe polaire, support d'un dipôle permanent, est mobile dans le réseau cristallin sous l'influence d'un champ électrique extérieur

La décomposition des 32 classes cristallines suivant ces différentes dénominations est résumée sur la figure I. 5 [13.14].

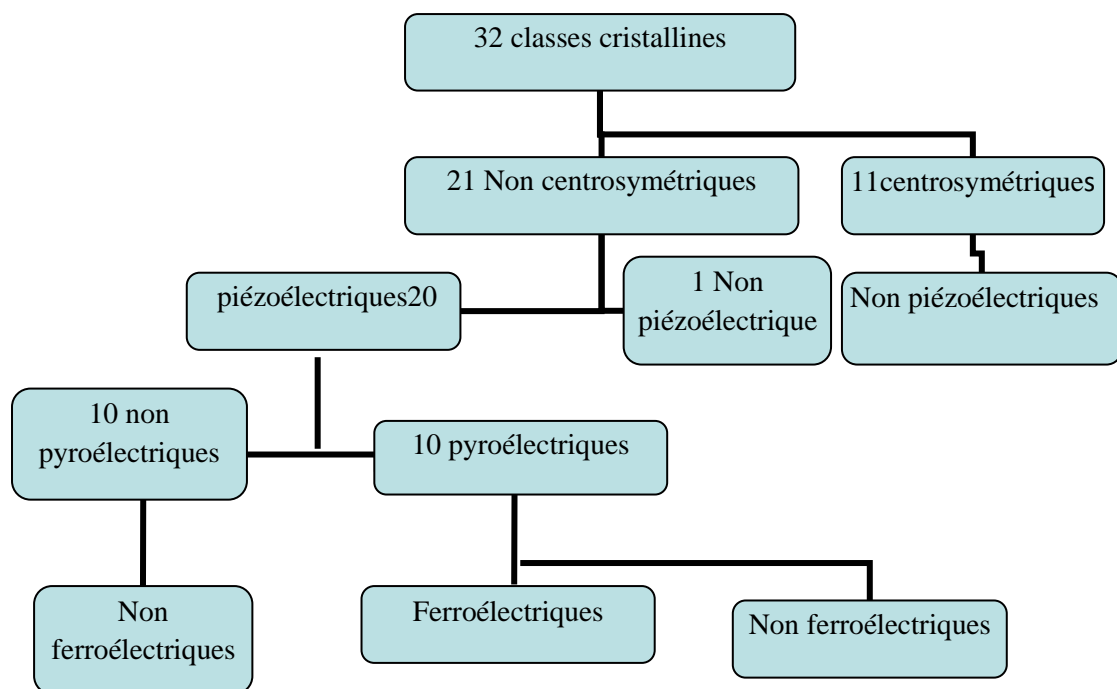


Figure. I. 5: Organisation des 32 classes cristallines

### I.3-1-2 Coefficients piézoélectriques

Le phénomène piézoélectrique se manifeste par la conversion de l'énergie électrique en énergie mécanique et réciproquement.

Trois types de coefficients interviennent :

- Des coefficients purement électriques.
- Des coefficients purement mécaniques.
- Des coefficients mixtes qui traduisent le couplage entre les grandeurs électriques et les grandeurs mécaniques.

### I.3-1-2-1 La constante piézoélectrique de charge $d_{mn}$

Elle indique la charge produite par une force d'unité où la déformation produite par un potentiel donné.

❖ *Effet direct (à champ constant)*

$$d_{mn} = \frac{\text{densité de charge sur l'électrode normale à l'axe } m}{\text{contrainte suivant l'axe } n} \quad (\text{C/N}) \quad \text{I.1}$$

❖ *Effet inverse (à effort constant)*

$$'d_{mn} = \frac{\text{déformation relative suivant l'axe } n}{\text{champ électrique suivant l'axe } m} \quad (\text{m/V}) \quad \text{I.2}$$

### I.3-1.2.2 La constante piézoélectrique de tension $g_{mn}$

Indique le gradient de potentiel cause par un effort donné ou réciproquement la contrainte produit par une densité de charge donnée.

❖ *Effet direct (à induction constante)*

$$g_{mn} = \frac{\text{champ électrique suivant l'axe } m}{\text{contrainte suivant l'axe } n} \quad (\text{V.m/N}) \quad \text{I.3}$$

❖ *Effet inverse (à effort constant)*

$$'g_{mn} = \frac{\text{déformation relative suivant l'axe } n}{\text{densité de charge sur l'électrode normale à l'axe } m} \quad (\text{m}^2 / \text{C}) \quad \text{I.4}$$

Les deux indices des coefficients piézoélectriques (m,n) désignent respectivement la direction de l'axe de polarisation et celui de la déformation de l'échantillon [15]. Pour une céramique, on choisit l'axe 3 (Oz, ou c) dans la direction du champ de polarisation, les axes 1 et 2, perpendiculaires à l'axe 3 (figure. I.6).

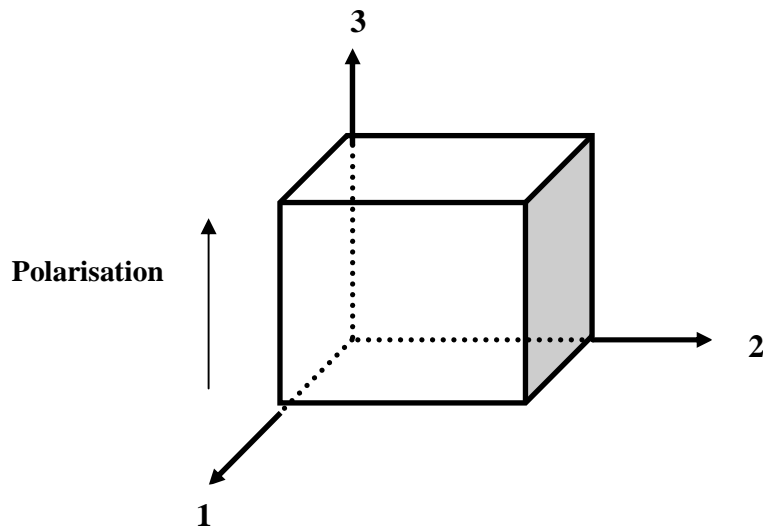


Figure. I. 6 : Numérotation des directions

### I.3-1.2.3 Coefficient de couplage électromécanique K

Les céramiques piézoélectriques sont également caractérisées par un coefficient de couplage électromécanique K. Il caractérise la qualité de la conversion électromécanique dans le matériau piézoélectrique [16] et donc l'aptitude de l'oscillateur à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique.

$$K = \frac{\text{énergie transformée}}{\text{énergie fournie}} \quad \text{I.5}$$

Ce coefficient varie en fonction de la géométrie des matériaux et de leur mode de vibration.

Les coefficients K sont calculés à partir des courbes d'admittances en fonction de la fréquence.

Dans notre cas le mode de vibration est radial (fig. I. 7) et la céramique est sous forme d'un disque, alors les coefficients utiles sont :  $K_P, d_{31}, g_{31}$ .

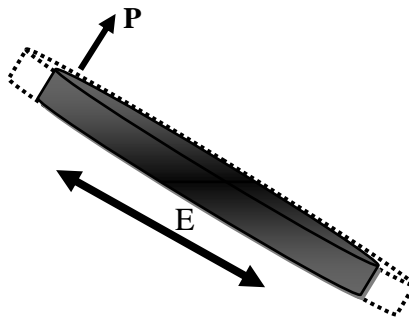


Figure I.7 : mode radial de vibration d'un échantillon sous forme de disque

#### I.3-1.2.4 Coefficient de surtension mécanique $Q_m$

Le coefficient de surtension mécanique  $Q_m$ , appelé aussi facteur de qualité mécanique traduit les pertes mécaniques dans la céramique. Ce facteur est défini comme le rapport de l'énergie emmagasinée pendant une période sur l'énergie dissipée pendant une période

$$Q_m = 2\pi \frac{\text{énergimaximaleemmagasinée pendantune période}}{\text{énergiedissipéependantune période}} \quad \mathbf{I.6}$$

### I.3-2 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) [17]. L'amplitude du moment dipolaire étant en fonction de la température, on peut observer la variation de la polarisation spontanée de ces cristaux en mesurant les charges écoulées dans un circuit fermé extérieur lorsqu'on fait varier la température. Ce sont des cristaux pyroélectriques [18].

### I.3-3 La Ferroélectricité

Parmi les cristaux pyroélectriques, certains cristaux ont une direction de polarisation Spontanée qui peut être réorientée ou même renversée sous l'action d'un champ électrique externe. Ces derniers sont appelés cristaux ferroélectrique.



### I.3-4 L'effet ferroélectrique

Les céramiques polycristallines ferroélectriques sont formées de grains et de joints de grains. Chaque grain est divisé en domaines au sein desquels les dipôles sont orientés dans la même direction. La frontière entre deux domaines est appelée mur de domaines [20]. En l'absence d'un champ extérieur, la direction de polarisation spontanée de chaque domaine est orientée au hasard, ce qui rend le matériau globalement non polaire. Néanmoins, lorsqu'un champ électrique est appliqué, un processus de réorientation des directions de polarisation se déclenche. Ainsi on observe une augmentation du nombre de domaines dont l'orientation est voisine de celle du champ appliqué et/ou la disparition des domaines qui ont une direction de polarisation contraire à celle du champ extérieur.

Dans les matériaux de structure pérovskite, les domaines à  $180^\circ$  basculent complètement car le réseau ne subit pas de déformation structurale [21]. En revanche, les domaines à  $71^\circ$  (structure rhomboédrique),  $109^\circ$  et  $90^\circ$  (structure tétragonale) induisent des déformations importantes du réseau cristallin [22,23] qui se traduisent par une réorientation partielle de ces domaines.

D'après Hardt, Gerthsen et Schmidt [24], le mouvement des murs de domaines à  $90^\circ$  constitue le mécanisme primordial de pertes diélectriques et mécaniques dans les céramiques [25].

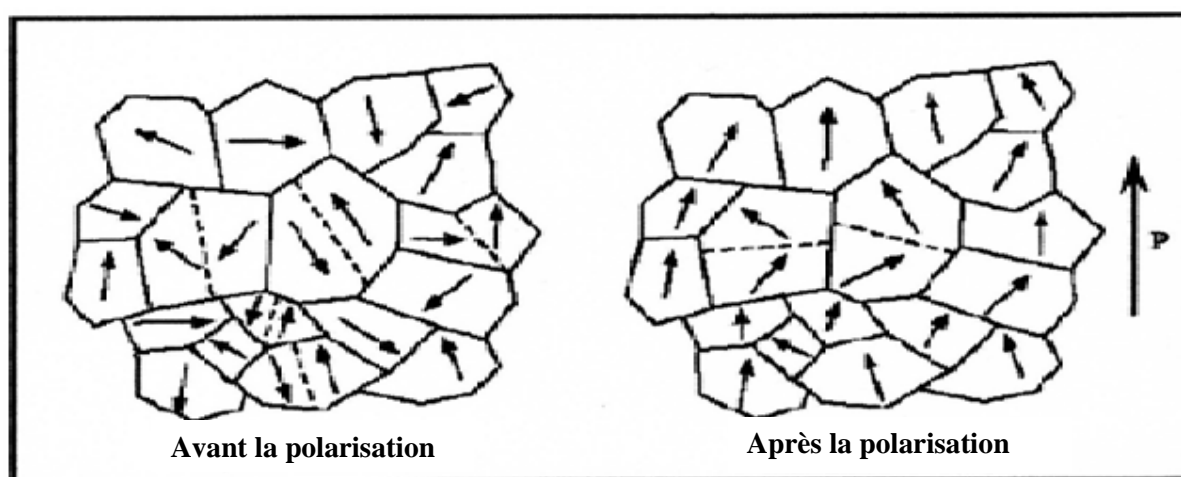


Figure I.8 : orientation des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique

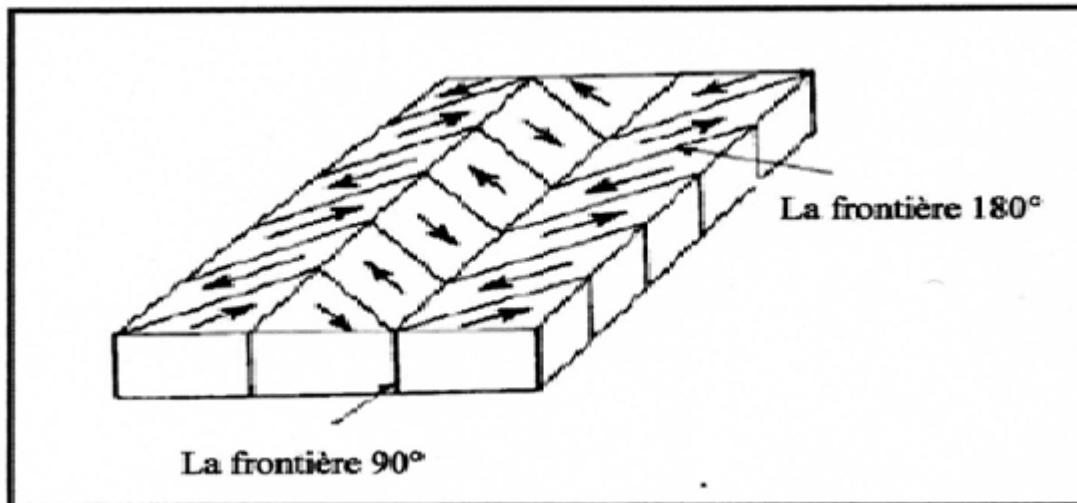


Figure I.9 : Illustration schématique des murs de domaines de 180° et de 90°

### I.3-5 Cycle d'hystérésis

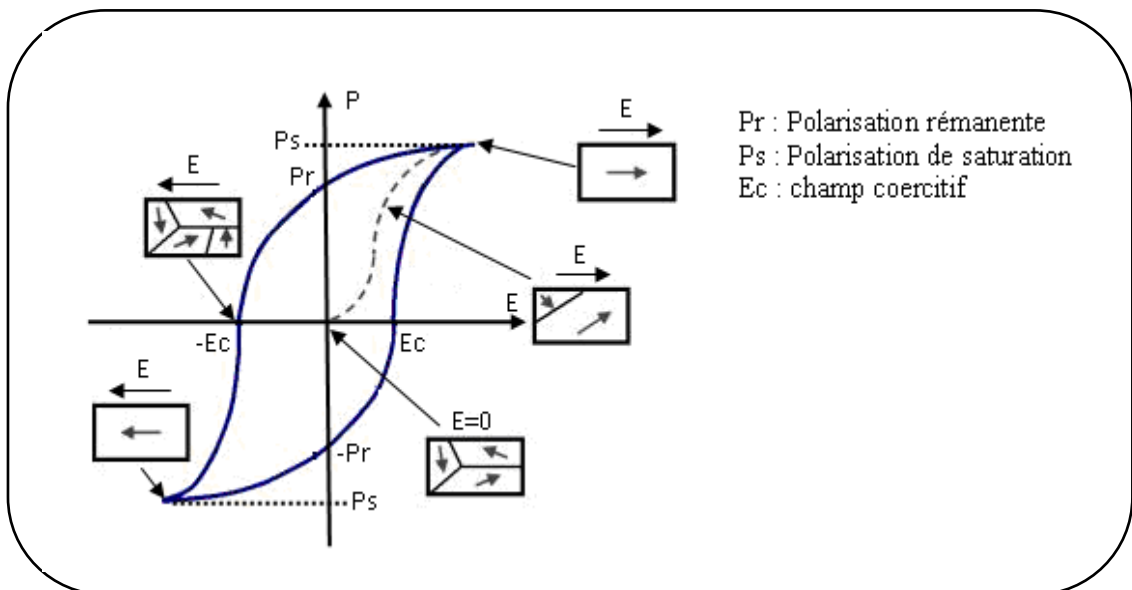


Figure I.10 : Cycle d'hystérésis  $P = f(E)$  d'un matériau ferroélectrique

Le schéma général d'une boucle d'hystérésis est schématisé sur la figure I10. 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 ( $\mathbf{P}_S$ ). La polarisation  $\mathbf{P}_S$  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 ( $\mathbf{P}_r$ ). La polarisation va s'annuler lorsque le champ  $\mathbf{E}$ , appliquée dans la direction opposée, atteint une certaine valeur nommée champ correctif ( $\mathbf{E}_C$ ).

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  $\mathbf{E}$  une fois de plus [26].

### I.3-6 La polarisation d'un diélectrique

La propriété intéressante d'un diélectrique est qu'il se polarise sous l'action d'un champ électrique. Le diélectrique se comporte alors comme un ensemble de dipôles élémentaire qui s'orientent suivant le sens du champ électrique (figure I-11). Notons que quel que soit le diélectrique utilisé, il reste des charges libres qui sont à l'origine des pertes diélectriques.

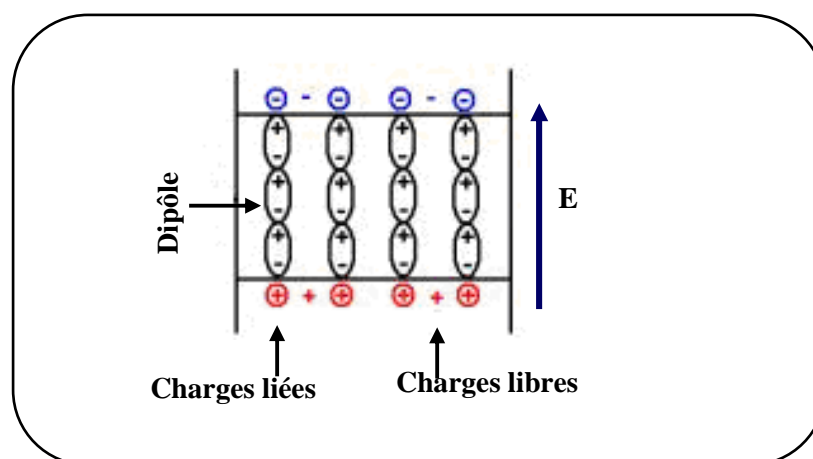
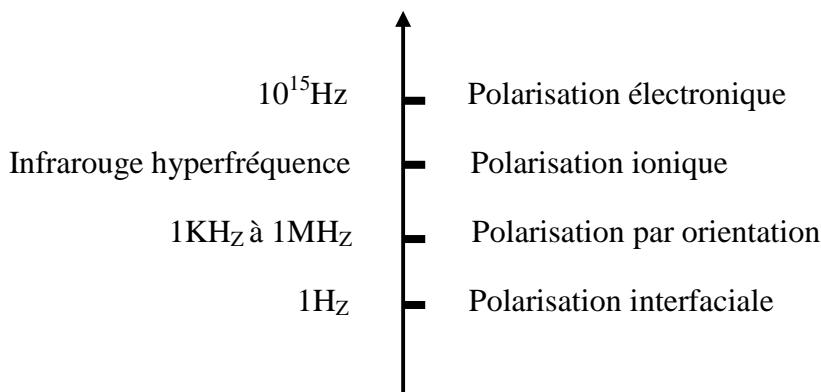


Figure I.11 : Représentation de la polarisation d'un matériau diélectrique

Il est important de signaler que, dans un diélectrique, différents types de polarisation peuvent intervenir pour différentes fréquences [27] (figure I-12).



**Figure I-12 : différents types de polarisation**

Ces types de polarisation ont pour origine différents phénomènes :

- ❖ La polarisation électronique apparaît quand le centre de masse du noyau et du nuage électronique des atomes ne sont plus les mêmes.
- ❖ La Polarisation ionique apparaît quand le centre de masse des ions  $\text{Ba}^{+2}$  et  $\text{Ti}^{+4}$  (dans le cas de  $\text{BaTiO}_3$ ) n'est plus celui des ions  $\text{O}^{-2}$ .
- ❖ La Polarisation par orientation a lieu lorsque les molécules polaires d'un milieu vont chercher à aligner leur charge sous l'effet du champ électrique. C'est ce phénomène qui décrit le comportement des condensateurs électrochimique.
- ❖ La Polarisation intrfaciale est liée aux mouvements libres des charges électroniques à l'intérieur des grains. Ces charges s'accumulent autour des défauts présents dans la structure comme les joints de grains. Chaque grain du matériau devient alors dipôle ou les charges s'accumulent sur ses parois opposées

La variation de la polarisation indique que 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.3-7 Pertes diélectriques**

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.

### **I.3-8 La diélectricité**

L'insertion d'un diélectrique entre deux armatures augmente les capacités des condensateurs car le diélectrique se polarise. En d'autres termes, le diélectrique permet d'accumuler plus de charges sur les armatures que lorsque le vide se trouve entre celles-ci. [28,29]. Selon que la tension appliquée aux bornes de condensateur est alternative ou continue, la réponse de celui-ci va changer et ses caractéristiques intrinsèques peuvent être déterminées [30].

#### **I.3-8.1 La permittivité diélectrique ( $\epsilon_r$ )**

La constante diélectrique  $\epsilon_r$  représente la potentialité du matériau à opposer des charges fixes à celles d'un champ électrique (figure I- 13). En opposant ces charges, le matériau offre une plus grande permittivité au champ appliqué [31].

La capacité de ce condensateur est exprimée par la relation :

$$C = \epsilon (S/d) \quad \text{I.7}$$

Dans cette expression,  $S$  : représente la surface des armatures et  $d$  : la distance entre celles-ci. Cette capacité est comparée à celle d'un condensateur où le diélectrique est le vide, de constante  $\epsilon_0$  ( $8,8534 \cdot 10^{-12}$  F/m) et donc de capacité :

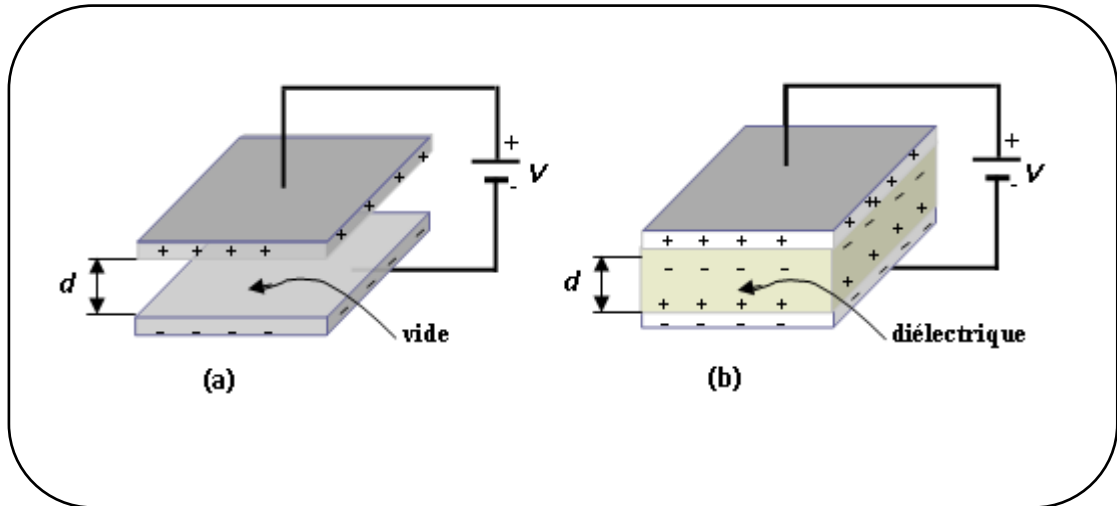
$$C_0 = \epsilon_0 (S/d) \quad \text{I.8}$$

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

$$C / C_0 = \epsilon_r \quad \text{I.9}$$

La constante diélectrique  $\epsilon_r$  symbolise la propriété du matériau à s'opposer au passage d'un courant électrique. Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique et plus sa constante diélectrique est élevée. Mais comme nous l'avons dit précédemment, tous les

diélectriques ne sont pas parfaits et il reste des charges libres sur les armateurs des condensateurs. Alors, il convient d'exprimer la constante diélectrique sous la forme complexe suivante :  $\epsilon_r^* = \epsilon_r' + i. \epsilon_r''$ .  $\epsilon_r'$  : représente la partie réelle de la permittivité relative alors que  $\epsilon_r''$  : est liée aux pertes du système.



**Figure I.13: Schéma d'un condensateur :**

**(a) doté d'un vide (b) assorti d'un matériau diélectrique**

### **I.3-8.2 La 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 [32]. 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.

### I.3-8.3 La résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité ( $\gamma$ ) électrique

Les isolants électriques, appelés également diélectriques sont des matériaux dont la résistivité est extrêmement élevée. Elle peut diminuer jusqu'à des valeurs très basses sous l'effet du dopage, de la température,...etc.

La conductibilité ou la conductivité électrique n'est que l'inverse de la résistivité [33].

### I-4 Applications des matériaux piézoélectriques

Il est possible de distinguer trois grandes classes d'application des matériaux piézoélectriques selon qu'il s'agisse de l'effet piézoélectrique direct et/ ou inverse qui est mis en jeu. Quelques applications des matériaux piézoélectriques sont données dans le Tableau I.1 en fonction de l'effet utilisé.

**Tableau I.1: Application des matériaux piézoélectriques**

| Applications basées sur l'effet direct | Applications basées sur l'effet inverse | Applications basées sur les deux l'effet                        |
|--|---|---|
| -Microphone                            | - Haut-parleur                          | -Transducteur d'ultrasons pour diagnostic médical (échographie) |
| -Hydrophone                            | -Buzzer                                 | -CND par ultrasons  |
| -Capteur de choc                       | -Transducteur sonar                     | -Détecteur de proximité ou de présence                          |
| -Accéléromètres                        | - Nébuliseur                            | -Mesure de distances ou de débits                               |
| -Bouton poussoir                       | - Nettoyage par ultra son               | -Gyroscope  |
| -Allumage                              | -Moteurs ultrasonores                   | -Filtre fréquentiels (ondes volumiques SAW)                     |
| -Capteur de pression ou de contraintes | - Relais                                | -Lignes à retard  |
|  | -Micropositionnement                    | -Transformateur piézoélectrique                                 |
|  | -Ajustement laser                       |   |
|  | -Imprimante à jet d'encre               |   |
|  | - Dispositifs acousto-optiques          |   |

Depuis de nombreuses années, les applications industrielles de la piézoélectricité sont réalisées à travers des matériaux ferroélectriques. Parmi ces différents types de matériaux, on peut distinguer :

- ❖ **Les céramiques massives** qui sont le plus souvent des solutions binaires ou ternaires possédant une structure pérovskite. Ces céramiques polycristallines sont fabriquées industriellement par voie solide et utilisées pour leurs bonnes propriétés piézoélectriques dans de nombreuses applications.
- ❖ **Les monocristaux ferroélectriques** nous citerons seulement le quartz et certains cristaux à base de Bismuth et de Lithium découverts respectivement par MATTHIAS et AURIVILLUS en 1949. Ces matériaux sont très stables mais ont de faibles coefficients piézoélectriques. Il est actuellement possible de fabriquer de nombreux monocristaux de même composition que les céramiques citées précédemment mais les techniques mises en jeu sont délicates et coûteuses.
- ❖ **Les polymères** : découverts par KAWAI en 1969, les films polymères semi cristallins de type polyfluorure de vinilydène présentent des propriétés piézoélectriques lorsqu'ils sont étirés sous un champ électrique. Les premières applications comme filtres à ondes de surface sont apparues au début des années 80. Ces matériaux sont faciles à mettre en forme mais leur couplage électromécanique est faible et leur température de fonctionnement inférieure à 100°C.
- ❖ **Les composites** qui sont des céramiques massives découpées et noyées dans des résines [34].

## I-5 Vieillessement

Les propriétés des matériaux ferroélectriques soumis à des sollicitations mécaniques, électriques ou thermiques répétées peuvent être modifiées et décroître sensiblement avec le temps. Ce phénomène appelé vieillissement est relié à la variation progressive de la configuration des murs de domaines avec le temps. Ces derniers s'arrangent dans une configuration plus stable qui minimise l'énergie de la céramique piézoélectrique. Dans certains matériaux cela fait apparaître un champ interne  $E_i$  de direction opposée à l'axe de polarisation qui diminue sensiblement la polarisation rémanente.



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

$$\mathbf{X}(t)=\mathbf{X}(t_0)+A \ln(t/t_0) \quad \text{I.10}$$

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

## I-6 Température de curie

Le point de Curie  $T_c$  est la température à la quelle un matériau ferroélectrique subit une transition de phase structurale vers un état où la polarisation spontanée disparaît. Au point de Curie, la permittivité diélectrique relative  $\epsilon_r$  atteint une valeur maximale. Au delà de  $T_c$ , la matériau ferroélectrique devient paraélectrique ce qui se traduit par un pic sur la courbe de la permittivité en fonction de la température [35,36]

La température et la constante diélectrique dans plusieurs matériaux ferroélectriques au-dessus de point curie sont gouvernées par la loi de curie-Weiss

$$\epsilon = \epsilon_0 + C / (T - T_0) \quad \text{I.11}$$

Où  $\epsilon$  : est la permittivité diélectrique du matériau et  $\epsilon_0$  : la permittivité diélectrique du vide,  $C$  : est la constante de curie et  $T_0$  : est la température de curie – Weiss. La température de curie – Weiss est souvent différent du point de curie  $T_C$  (température pour la quelle  $\epsilon$  est maximale). Pour les transitions de premier ordre,  $T_0 < T_C$  alors que pour des transitions de second ordre,  $T_0 = T_C$  [37].

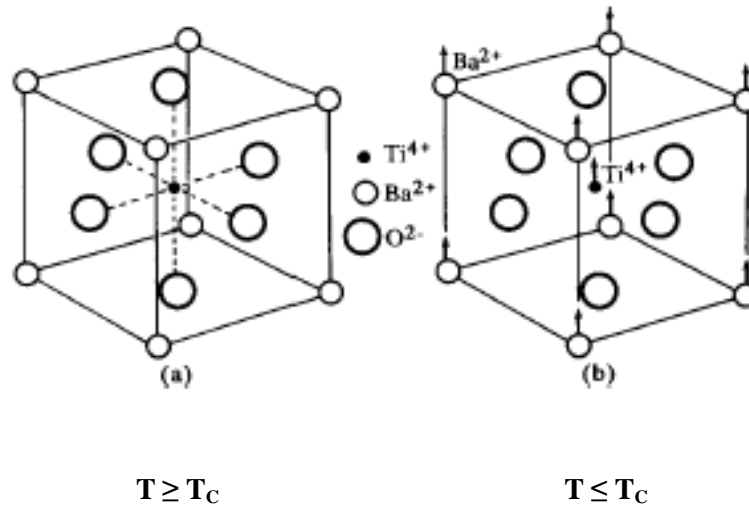
## I-7 Type et ordre de la transition ferroélectrique-paraélectrique

Quand un matériau est refroidi à une température inférieur à  $T_c$ , la transition de phase qui se produit peut être de type ordre- désordre et/ou de type displacif.

Dans le premier cas, les dipôles permanents sont d'amplitude fixe. A  $T \geq T_c$ , ils s'orientent selon les axes préférentiels de la structure basse température.

Dans le second cas, les dipôles sont d'orientation fixe. A  $T \leq T_c$ , les ions s'écartent de leur position d'équilibre occupée dans la phase haute température pour créés une polarisation

Spontanée; c'est le cas des matériaux de structure pérovskite (figure. I. 14).



**Figure. I. 14: Transition de phase de type displacif dans BaTiO<sub>3</sub>**

#### **de structure pérovskite**

Les matériaux ferroélectriques se distribuent au sein de deux familles caractérisées par leur comportement à la transition de phase. Dans les composés ferroélectriques "classiques", la transition entre la phase ferroélectrique et la phase paraélectrique est du 1<sup>er</sup> ou 2<sup>ème</sup> ordre. En champ nul, pour une transition du 1<sup>er</sup> ordre, la polarisation spontanée présente en fonction de la température une discontinuité à  $T_c$ , tandis que dans le cas d'une transition du 2<sup>ème</sup> ordre, le paramètre d'ordre s'annule continûment [38].

### **I-8 Les matériaux piézoélectriques : les zircono-titanates de plomb**

#### **I-8.1-Introduction**

Les premiers matériaux piézoélectriques à base de zircono-titanate de plomb (PZT) ont été élaborés dès 1954. Les excellentes propriétés piézoélectriques de ces céramiques ont été mises en évidence par Jaffe, Roth et Mazullo [39]. Aujourd'hui les PZT entrent dans la fabrication de nombreux transducteurs ferroélectriques. En effet, ils ont remplacé les céramiques de titanate de baryum (BaTiO<sub>3</sub>) dans de nombreux cas, parce qu'elle plus performants.

## I-8.2 Description de la structure pérovskite

Les matériaux PZT de formule générale  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (avec  $0 \leq x \leq 1$ ), cristallisent dans la structure pérovskite  $\text{ABO}_3$  [40]. Dans la forme la plus simple, l'arrangement atomique peut être représenté par maille cubique. Dans ce cas, les sommets du cube sont occupés par le cation A de coordinence 12, le centre de la maille par le cation B de coordinence 6 et les oxygènes sont situés au centre des faces. Le rayon ionique de l'ion A est toujours supérieur à celui de l'ion B.

La Figure I.15 est une représentation de la maille pérovskite cubique avec le plomb à l'origine. Dans ce système, l'ion B se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygènes  $\text{BO}_6$ . Les octaèdres sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel d'octaèdres  $\text{BO}_6$  (Figure I.16) [41].

Les substitutions par des atomes de tailles différentes sur les sites A et/ou B entraînent l'apparition de distorsions dans la maille. Ainsi, elles impliquent des modifications profondes des caractéristiques diélectriques et piézoélectriques qui seront détaillées dans la suite de ce chapitre.

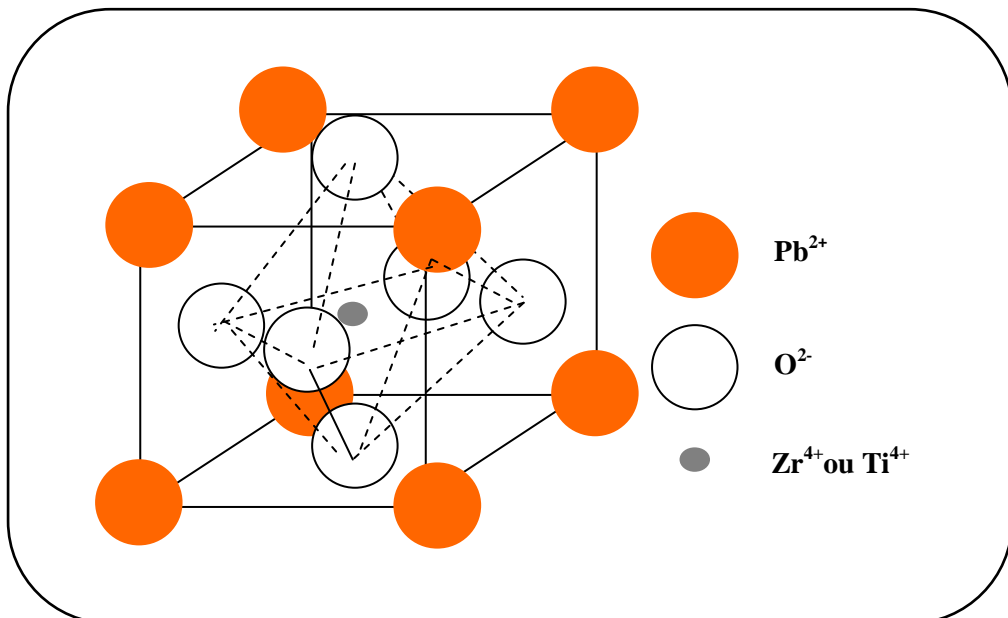


Figure. I. 15: Maille pérovskite cubique du PZT

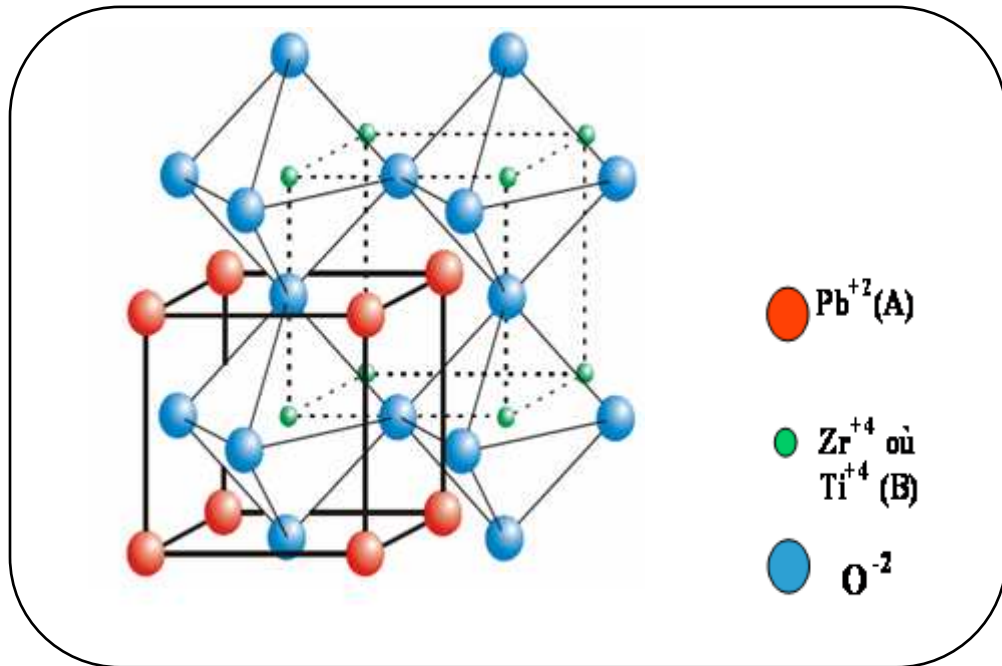


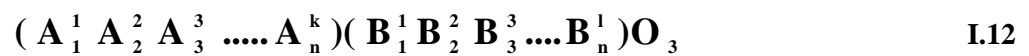
Figure. I. 16: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres

### I-8.3 Conditions de stabilité de la structure pérovskite

Toute solution possède la structure pérovskite, doit satisfaire les conditions suivantes:

#### I-8.3.1 Condition d'électronéutralité

Soit le composé de structure pérovskite suivant:



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

$$\sum_{i=1}^k X_{\text{A}_i} n_{\text{A}_i} + \sum_{j=1}^l X_{\text{B}_j} n_{\text{B}_j} = 6 \quad \text{I.13}$$

Avec:

$X_{\text{A}_i}$ : La fraction de moles au cation  $\text{A}_i$ .

$X_{\text{B}_j}$ : La fraction de moles au cation  $\text{B}_j$ .

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

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

### I-8.3.2 Condition Stœchiométrique

$$\sum_{i=1}^k X_{A_i} = 1; 0 \leq X_{A_i} \leq 1 \quad \text{I.14}$$

$$\sum_{j=1}^l X_{B_j} = 1; 0 \leq X_{B_j} \leq 1 \quad \text{I.15}$$

### I-8.3.3 Condition Géométrique

Les rayons des cations doivent obéir à la relation

$$t = \frac{(\bar{R}_{A_i} + R_0)}{\sqrt{2} (\bar{R}_{B_j} + R_0)} \quad \text{I.16}$$

Avec:

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

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

Il est avantageux que les cations A et B soient en contact avec les anions  $O^{-2}$  pour former une structure stable. Donc, la structure est d'autant plus stable que le facteur t se rapproche de l'unité, en plus lorsque  $t > 1$  la phase ferroélectrique sera stable par contre si  $t < 1$  se antiferroélectrique devient la plus stable [42].

Le rayon de l'ion B dans l'intervalle de  $0.6 - 0.7 \text{ \AA}$ , semble être une condition favorable pour produire la ferroélectricité.

## I-9 Solution solide de PZT

Les zircono-titanates de plomb (PZT) sont élaborés à partir d'un mélange binaire de  $\text{PbTiO}_3$  et de  $\text{PbZrO}_3$ . En effet le mélange de  $\text{PbTiO}_3$  ferroélectriques et de  $\text{PbZrO}_3$  antiferroélectrique, miscibles en toutes proportions, forme des solutions solides de PZT ( $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ) dont les caractéristiques piézoélectriques et diélectriques sont nettement supérieures à celles des composés initiaux [43]. Les propriétés de ces PZT sont optimales au voisinage de  $\text{PbZrO}_3$  52% /  $\text{PbTiO}_3$  48% qui correspond à la transition de phase entre deux systèmes cristallographiques.

### I-9.1 Diagramme de phase des solutions solides de $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

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

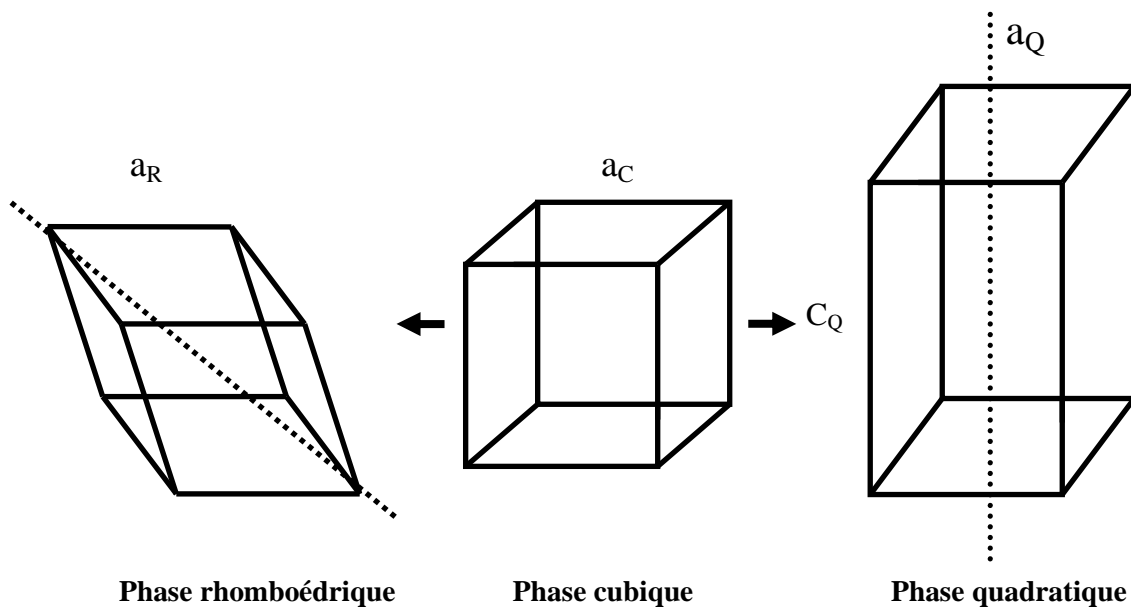


Figure. I. 17: Déformations possibles de la structure de PZT

Pour  $x > 0,55$ , nous sommes dans le domaine riche en zirconium et la phase de cristallisation présente une structure rhomboédrique. Le PZT possède un moment dipolaire permanent.

Pour  $x < 0,45$ , nous sommes dans le domaine riche en titane et cette fois la phase de

Cristallisation présente une structure quadratique

Pour une valeur de  $x$  entre 0,45 et 0,55, nous avons un mélange des deux structures et c'est pour cette raison que cette phase se nomme morphotropique. C'est dans cet intervalle que les propriétés piézoélectriques du PZT sont les meilleures.

La Figure I-18 donne le diagramme de phase du PZT en fonction du pourcentage de titanate de plomb en solution solide dans du zirconate de plomb, les deux étant miscibles en toute proportion. Nous pouvons noter qu'une petite zone correspondant à une céramique pauvre en titane est anti-ferroélectrique (noté AF sur la Figure I-18) la partie grisée est la zone morphotropique

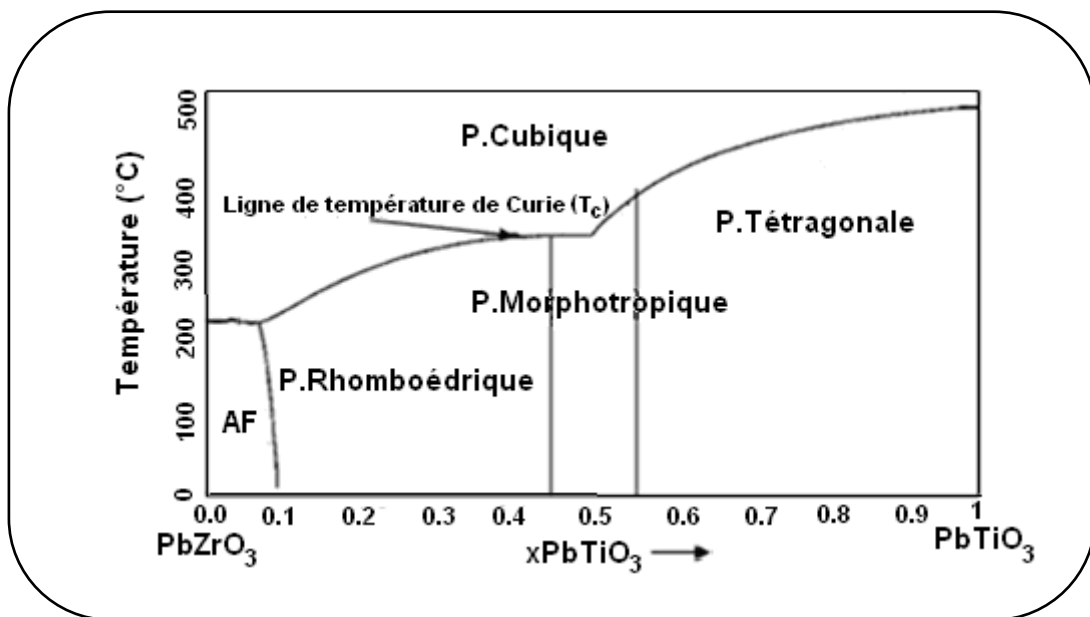


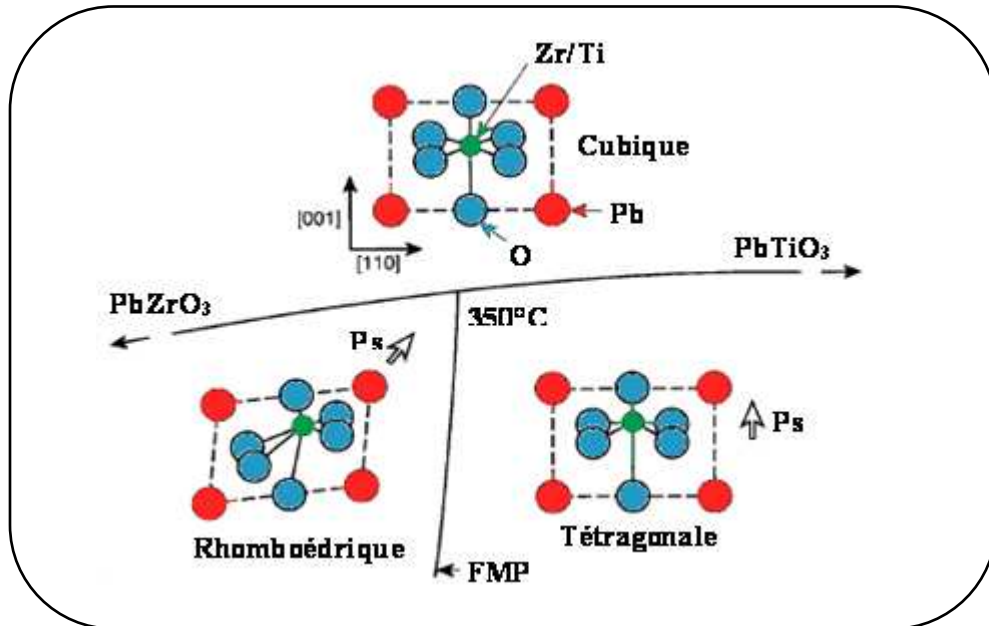
Figure. I. 18: Diagramme de phase du PZT

### I-9.2 Domaines ferroélectriques et directions de polarisation dans les PZT

Dans les PZT, les distortions de la maille cubique en dessous de la température de curie donnent principalement naissance à deux phase ferroélectriques (fig I. 17) dont le domaine d'existence dépend du rapport  $\text{Zr}/\text{Ti}$

En fait, ces distorsions provoquent le déplacement des positions d'équilibre des ions de réseau, ce qui conduit à une séparation des centres des charges positives et négatives et donc

la formation d'un dipôle permanent. Suivant les différentes phases de la maille, la direction de la polarisation n'est pas la même comme l'indique la figure I. 19 [44].

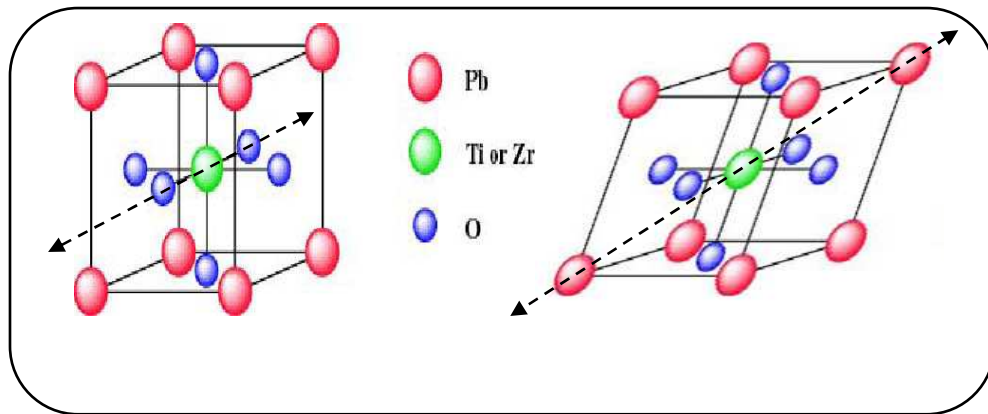


**Figure I. 19 : structure et direction de la polarisation en fonction de la température et de rapport Zr/Ti**

Dans la phase tétraгонаle, la polarisation spontanée  $P_s$  se développe suivant un axe parallèle à  $(C_0)$  et joignant les milieux des faces opposées de la maille cubique. Comme les six directions  $(100)$  suivant les trois axes de la maille cubique sont équivalentes,  $P_s$  peut se développer de manière équiprobable le long de ces six directions quand la température est inférieure à  $T_C$ .

Dans la phase rhomboédrique,  $P_s$  se développe suivant les diagonales joignant deux sommets opposés (direction  $(111)$ ) de la maille cubique. Il existe donc huit directions possibles de la polarisation spontanée.





**Figure I. 20 : directions de polarisation possibles pour une maille quadratique ou rhomboédrique**

La polarisation rémanente maximale ( $P_r$ ), qui peut être obtenue après polarisation du matériau, dépend du nombre de directions possibles de  $P_s$ .

Les compositions incluses dans la FMP présentent une polarisation rémanente importante, car il existe 14 directions possibles de  $P_s$  en raison du mélange de phase rhomboédrique/tétraogonale. En effet, les coefficients piézo-électrique, les coefficients de couplage, la permittivité diélectrique et la polarisation rémanente des céramiques PZT passent par un maximum dans la région de FMP mais pas nécessairement pour le même rapport  $Zr^{+4}/Ti^{+4}$  [45].

## I-10 Effet du dopage sur les propriétés piézoélectriques

Les céramiques PZT sont rarement utilisées pour des applications techniques ou très spécifiques dans leur formulation simple, elles sont généralement modifiées par l'ajout d'un ou plusieurs cations étrangers qui vont se substituer au  $Pb^{+2}$  en sites-A de la structure pérovskite ( $ABO_3$ ) ou au couple ( $Zr^{+4}/Ti^{+4}$ ) en sites-B. On parle alors de dopage du matériau.

Le rayon ionique du dopant doit être voisin de celui de l'ion auquel il se substitue.

Les dopants sont généralement classés en trois catégories selon leurs valences et celle de l'ion substitué :

- ❖ dopants de valence égale à celle de l'ion substitué (dopants isovalents)
- ❖ dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué (dopants accepteurs), les PZT ainsi dopés sont dites "**dures**".
- ❖ dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué (dopants donneurs), les PZT ainsi dopés sont dites "**doux**".

➤ **Dopants de valence égale à celle de l'ion substitué (dopants isovalents)**

Dans les PZT, une partie des ions  $Pb^{2+}$ ,  $Zr^{4+}$  et  $Ti^{4+}$  peut être remplacée par un ou plusieurs autres cations de même valence et de rayon ionique voisin de l'ion substitué. C'est le cas par exemple de  $Ba^{+2}$ ,  $Sr^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$  en sites- A et  $Ce^{+4}$  en sites- B de la pérovskite, ces dopants provoquent une augmentation de la permittivité diélectrique du PZT à température ambiante et une diminution du point de Curie.

➤ **Dopants de valence inférieure à celle de l'ion substitué (dopants accepteurs)**

Les matériaux PZT dopés avec des dopants accepteurs sont dits **durs** car ils se dépolarisent difficilement sous l'action d'une contrainte, donc On peut citer  $K^+$  et  $Na^+$  en site A et  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  et  $Sc^{3+}$  en site B de la structure pérovskite.

L'électroneutralité des PZT est assurée par l'apparition de lacunes d'oxygène qui rendent le matériau non stœchiométrique.

Les dopants accepteurs entraînent un vieillissement des propriétés du PZT et donc la présence d'un champ interne.

Ils provoquent également une augmentation :

- du facteur de qualité mécanique,
- du champ coercitif,
- de la conductivité

et une diminution :

- de la permittivité,
- des pertes diélectriques,
- des coefficients de couplage,
- de la taille des grains de la céramique.

➤ **Dopants de valence supérieure à celle de l'ion substitué (dopants donneurs)**

Les matériaux PZT dopés avec des dopants donneurs sont dits **doux** car facilement dépolarisables et ne sont pas ou peu affectés par le vieillissement. Donc 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.

Cependant, l'excès de charge positive apporté par les dopants donneurs est compensé par Des lacunes cationiques comme des lacunes de plomb, ou un changement de valence de  $Ti^{4+}$  en  $Ti^{3+}$ .

Les dopants donneurs entraînent généralement une augmentation :

- de la permittivité,
- des pertes diélectriques,
- des coefficients de couplage,

Et on observe également une diminution :

- du facteur de qualité mécanique,
- du champ coercitif,
- de la conductivité
- du point de curie

## **I-11 Théorie de frittage**

Une des phases finales du cycle d'élaboration du matériau céramique est le frittage. C'est la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants. Nous allons reprendre tous les termes de cette définition afin de les expliciter.

Le matériau pris en compte est au départ en l'état d'un agglomérat granulaire, c'est-à-dire d'une poudre caractérisée par une répartition granulométrique et une surface spécifique, qui est formée de grains caractérisés par leur forme, leur nature...; ces grains sont disposés les uns par rapport aux autres de telle manière que chacun d'entre eux soit en contact avec au moins un autre, de même nature ou de nature différente.

Cet agglomérat granulaire est plus ou moins compact. Les grains sont simplement disposés les uns contre les autres, laissant place à de nombreux vide formant une porosité ouverte.

Cet agglomérat est consolidé par l'action de la chaleur, avec ou sans fusion de l'un ou plusieurs de ses constituants [46].

## Références bibliographiques

- [1] **TECHNIQUES DE L'INGENIEUR** , vol : E 1-NUM : E 1820.
- [2] **S.LIEBUS** , *couches minces ferroélectriques appliquées aux dispositifs microondes Accordables en fréquence, thèse doctorat, université de limoges (2003).*
- [3] **AGENCE RHONE-ALPES POUR LA MAITRISE DES MATERIUUX** , les *Céramiques techniques en rhon-alpes : l'offre des laboratoires la demande industrielles. P5, (2002).*
- [4] **C. A. RANDALL, N. KIM, J. P. KUCERA, W. CAO, AND T. R. SHROUT.** *Intrinsic and extrinsic size effects in fine grained morphotropic phase boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 81 [3] (1998) 677-88*
- [5] **A. P. SINGH, S. K. MISHA, D. PANDEY, C. D. HASAD, R. LAL.** *Low temperature synthesis of. chemically homogeneous Lead Zirconate Titanate powders by a semi wet method Journal of materials science 28 (1993) 5050-5055.*
- [6] **A.BOUTARFIA,C.BOUDAREN , A.MOUSSER,S.E.BOUAOU**D, *ceramics international 21 (1995) 391.*
- [7] **A.BOUTARFIA, S.E.BOUAOU**D, *ceramics internatonal 22 (1996) 281.*
- [8] **D.D.POLLOCK**, *physical properties of materials for engineers, CRC Press, boca Raton, (florida), (1982) .*
- [9] **J.M.DORLOT,J.P.BAILON,J.MASOUNAVE**, *des matériaux , 2<sup>em</sup> édition, montréal P 386, (1995) .*
- [10] **M.F.ASHBY, D.R.H.JONES**, *matériaux 2. Microstructure et mise en œuvre, paris P 155, (1991) .*

- [11] **P.CURIE,J.CURIE**, *développement par compression de l'électricité polaire dans les Cristaux hémidres à face inclinés*, Tome 91. C.R.Acad. Sci.Paris, P294,(1880).
- [12] **C.MILLION**, *Contributions à l'étude de procédés de réalisation de structures métal/PZT/métal sur silicium pour microsystemes piézoélectriques*, thèse doctorat, université de Lyon (2003).
- [13] **J. M. HAUSSONNE**. *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique*. Presses Polytechniques et universitaires, romandes. (2002) P 35-37.
- [14] **L. EYRAUD**. *Diélectriques solides anisotropes et ferroélectricité*. Paris (1967) P 183.
- [15] **B.GUIFFARD**, *Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluore*. Thèse de doctorat, université de Lyon , (1999).
- [16] **B.NOGAREDE**, *moteurs piézoélectrique*. Techniques de l'ingénieur ,D375,(1996).
- [17] **A. BENAYAD**, *matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique : élaboration, caractérisation et application*, thèse doctorat, université de Lyon (2005).
- [18] **D.KOBOR**, *synthèse dopage et caractérisation de monocristaux ferroélectriques type PZT-PT par la méthode du flux*, thèse doctorat, université de Lyon (2005).
- [19] **A.BOUZID**, *Contribution à la compréhension des phénomènes de dissipation d'énergie dans les céramiques piézo-électriques de type PZT : Effets du dopage au potassium et au niobium*, thèse doctorat, université de Lyon (2002).
- [19] **J.C.BURFOOT AND G.W.TAYLOR** *Polar dielectrics and their applications*. London: Mac Millan press. (1979) P 465.
- [20] **T.OGAWA**, *Domain structure of ferroelectric ceramics*, ceramic international, (2000).
- [21] **G.ARLT**, *the influence of microstructure on the properties of ferroelectric ceramics*, Ferroelectrics, 104, 217-27 (1990.)

- [22] **H-S. LEE**, *Etude et réalisation de sources acoustiques de puissance en composition Piézoélectrique 1.3 pour application thérapeutiques, thèse de doctorat, université de lyon, (2003).*
- [23] **A.REYNET, O. TANTOT , D.CROS , ET al.** *Caractérisation de couches minces sur Substrats libres par résonateurs en technologie planaire – 12<sup>o</sup> journées nationales Micro- Ondes, poitiers – MAI 2001 – 5C6.*
- [24] **P.GERTHSE, K.H. HARDTL,N.A. SCHMIDT**, *j. app. phys, vol. 51 N°2, P. 1131 – 1134, (1980).*
- [25] **B.NOHEDA, D.E COX, G. SHIRAN ET al**, *appl. Phys. Lett, vol. 74, P2059-2061, (1996).*
- [26] **B..JAFFE , W.R. COOK, H. JAFFE**, *Piezoelectric ceramics, Academic press, P136, London, (1971).*
- [27] **A.KOZYREV, A. IVANOV, V.KEIS, et al**, *ferroelectrc films :nonlinear properties and application in microwave devices – IEEE- sission WEIF 54, pp985-988 (1998).*
- [28] **F.J.M.HAUSSONE**, *technique de l'ingénieur, traiter électronique –E 1820 « céramiques pour composants électroniques » , paris (1996).*
- [29] **D.WILLIAM. J.R. CALLISTER**, *science et génie des matériaux 5<sup>e</sup> édition,(Québec) Canada p 566-567, (2001).*
- [30] **A.WALKENHORST, C. DOUTHY, XXXI et al**, *dielectric properties of SrTiO<sub>3</sub> Thin films used in high T<sub>C</sub> superconducting field-effect devices, Appl. Phys. Lett. 60 –pp 1744-1746, (1992).*

- [31] **K.M.RALLS, COURTNEY ET J. WULFF**, *introduction to materials science and engineering, New York, (1976).*
- [32] **J.M. HAOUSSONNE**, *céramiques pour l'électrotechnique, presses polytechniques et universitaires Romandes, 2002.*
- [33] **R. BOUAZIZ**, *synthèse, caractérisation et étude des propriétés piézoélectrique dans Le système :xPbZrO<sub>3</sub> – yPbTiO<sub>3</sub> – Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mémoire magister, université Frères Mentouri- Constantine, (2002).*
- [34] **E. BOUCHER**. *Thèse de doctorat. Lyon(2002).*
- [35] **B. GUIFFARAD**, *thèses de doctorat. Lyon (1999) .*
- [36] **S. E. PARK ET al**, *J. Am . cerm. Soc, 80[2] 12-407,(1997).*
- [37] **B. JAFFE**, *Piezoelectric ceramics. London, Academic press,p 317, (1971).*
- [38] **B.GUIFFARAD**. *thèse de doctorat. Lyon (1999).*
- [39] **B. JAFFE, R. S. ROTH, S. MAZULLO**, *piezoelectric proprties of lead zirconate Lead titanate solid solution ceramics. J. Appl .phys, vol.25, p 809,810, (1954).*
- [40] **G. H. HAERTLIG, ferroelectric ceramics : history and technology, J. Amr. Soc Vol, 82, N°4 , p797-818. (1999).**
- [41] **Y. XU**, *ferroelectric materials and their application, pp. 101-210,North Holland (1991)*
- [42] **K. KAKOGAWA, J. MOHRI, H. TAKAHASHIE et al.** *A compositional fluctuation and proprties of Pb(Zrx,Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>. Solid stat commun,(1977).*
- [43] **JAFFE, B.** *Piezoelectric ceramics. London : Academic Press, 1971. 317 p.*
- [44] **A. BOUTARFAIA, C. BOUDAREN, A. MOUSSER, S. E. BOUAOUD**, *ceramics*

- International. 2. P-391. (1995).*
- [45] **L. E.CROSS**, *ferroelectric ceramics : tailoring properties for specific applications..* *basel :*  
*Birkhauser, p. i, 85 (1993).*
- [46] **J. M.HAUSSONNE**. *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique. Presses*  
*polytechniques et universitaires, romandes. (2002) P 35-37.*



## Chapitre 2

Le but de ce deuxième chapitre est de présenter les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration et la caractérisation physico-chimique et électromécanique des céramiques piézoélectriques PZT.

## II.1 Introduction

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

Il existe deux grandes voies de fabrication des céramiques [1] :

- la voie solide (méthode céramique)
- la voie liquide ou chimique

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

Ces propriétés piézoélectriques 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 (figure II.1).

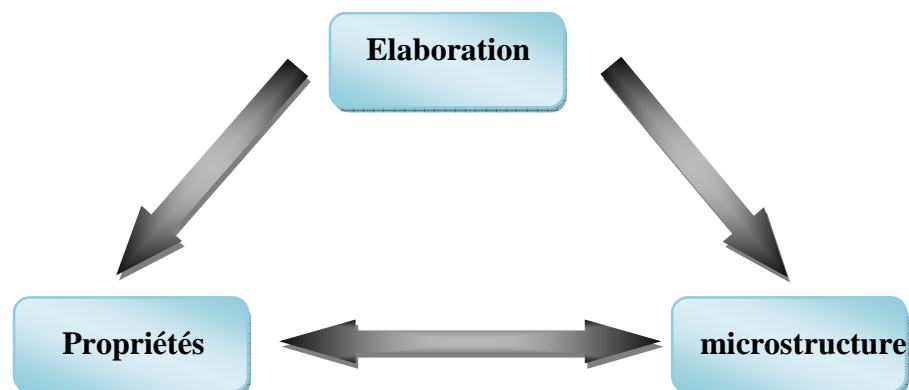


Figure. II. 1 : Relation entre microstructure, propriétés et élaboration

## II.2 La méthode céramique

Dans sa forme la plus simple, la méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides (produit 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 portés à leur température de fusion et les réactions s'effectuent à l'état solide. Une telle réaction ne se produit qu'à l'interface entre les grains des solides. Lorsque la couche de surface a réagi, la réaction ne peut se poursuivre que si les réactifs diffusent depuis le 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 limitante.

En dépit d'une utilisation très répandue, la simple méthode céramique présente plusieurs inconvénients [3-8].

- 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 produits de départ utilisés sont :  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{NiO}$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  dont les taux de pureté sont données dans le tableau II. 1. Pour le dopage au Chrome, on utilise comme poudre

de départ le  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Les quantités de produits nécessaires à la synthèse d'un mélange d'environ 20g sont calculées, pesées et mélangée.

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

| Oxydes                 |                         | Masse molaire<br>g/mole | Degré de pureté % |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------|
| La matrice<br>de bases | $\text{Pb}_3\text{O}_4$ | 685.57                  | 99.9              |
|                        | $\text{TiO}_2$          | 79.87                   | 98                |
|                        | $\text{ZrO}_2$          | 123.22                  | 99.9              |
| Les<br>dopants         | $\text{NiO}$            | 74.69                   | 99                |
|                        | $\text{Sb}_2\text{O}_3$ | 291.5                   | 99                |
|                        | $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | 152                     | 99                |

❖ **Tétraoxyde de Plomb  $\text{Pb}_3\text{O}_4$**

C'est une poudre rouge qui se comporte chimiquement comme mélange de  $\text{PbO}$  et de  $\text{PbO}_2$ . Sa température de fusion est d'environ  $880^\circ\text{C}$  (une transition de l'oxyde rouge au jaune aura lieu à  $587^\circ\text{C}$ ). Il présente une structure quadratique.

❖ **Le dioxyde de Titane  $\text{TiO}_2$**

C'est une poudre blanche au froid et jaune au chaud. Il présente un point de fusion à  $2000^\circ\text{C}$  et un point d'ébullition à  $3000^\circ\text{C}$ . Le rutile  $\text{TiO}_2$  est de structure quadratique et de paramètres  $a= 4.59 \text{ \AA}$  et  $c= 2.96 \text{ \AA}$  [9].

❖ **L'oxyde de Zirconium  $\text{ZrO}_2$**

C'est une poudre blanche, il présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion, une conductivité thermique basse [10].

La structure est de type fluorine. La maille est monoclinique de paramètres  $a = 5,14 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,20 \text{ \AA}$ , et  $c = 5,21 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 80,45^\circ$ . Présente un point de fusion à  $2677^\circ\text{C}$  et un point d'ébullition à  $3500^\circ\text{C}$ .

#### ❖ **Trioxyle d'Antimoine $\text{Sb}_2\text{O}_3$**

C'est une poudre blanche qui se transforme en  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  en présence d'atmosphère d'oxygène. Sa température de fusion est d'environ  $656^\circ\text{C}$ . [11,12].

#### ❖ **L'oxyde de nickel $\text{NiO}$**

C'est une poudre vert-noir. Sa température de fusion est d'environ  $2852^\circ\text{C}$ , sa densité est de  $6,67\text{Kg/dm}^3$  et sa structure est cubique.

#### ❖ **l'oxyde Chromique $\text{Cr}_2\text{O}_3$**

Cristaux verts, possèdent un point de fusion situé à  $2140^\circ\text{C}$ . Sa structure peut être décrite comme un arrangement hc d'atome d'oxygène avec deux tiers des sites octaédriques occupés par des atomes de Chrome.

## **II.3-2 Elaboration**

### **II.3-2-1 Préparation de la céramique**

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

La fabrication des céramiques se fait en plusieurs étapes comme en peut voir sur la figure II. 2

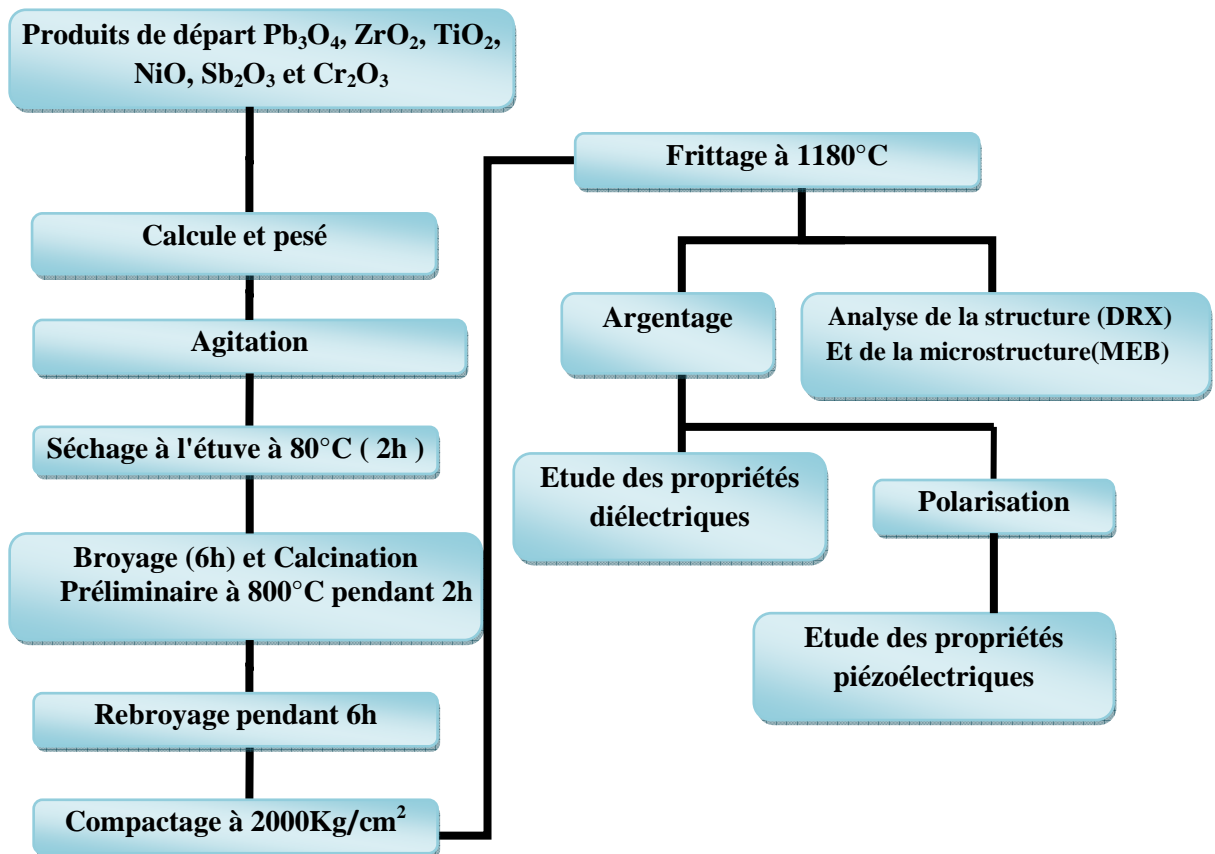


Figure. II. 2: Les principales étapes de préparation des céramiques

### Piézoélectriques de type PZT.

Nous allons maintenant essayer d'expliquer ces étapes.

#### 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, appelé aussi précurseurs, se fait en milieu acétonique dans un bécher, l'étape d'homogénéisation de la poudre du mélange est réalisée par l'intermédiaire

d'un agitateur magnétique, cela pendant deux heures, de temps. Puis, la pâte obtenue, est séchée à 80°C dans une étuve pendant deux heures, devenue poudre, elle est alors broyée dans un mortier en verre pendant six heures. Le broyage permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la réaction suivant par diffusion solide /solide plus rapide. Il faut noter que le choix de l'acétone s'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. À l'aide d'une presse manuelle, la poudre obtenue est compactée sous forme de pastilles de 1,1 g de masse, de diamètre fixe (11 mm) et d'épaisseur variable selon la force appliquée. Les produits de départ sont tétraoxyde de plomb ( $Pb_3O_4$ ), l'oxyde de titane ( $TiO_2$ ), l'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ), l'oxyde Chromique ( $Cr_2O_3$ ), l'oxyde de nickel ( $NiO$ ), l'oxyde d'Antimoine ( $Sb_2O_3$ ).

#### ❖ **Traitement thermique**

Le traitement thermique appelé aussi calcination est réalisé vers 800°C pendant deux heures dans un four programmable (*Nabertherm-D 2804-Lilienthal/Bremen*) avec une vitesse de chauffage de 2°C/min.

#### ❖ **Broyage**

Les grains formés après la calcination se présentent sous forme d'agglomérats qu'il faut casser c'est-à-dire la poudre obtenue est broyée en particules de dimensions bien déterminées [13,14].

### **II.3-2-1-2 Mise en forme**

On ajoute à la poudre élaborée, par voie solide, des gouttes d'eau bidistillée pour faciliter le compactage de la poudre et pour avoir une bonne distribution des grains (augmenter la densité et la surface de contact des grains).

La mise en forme des échantillons est faite sous pression uniaxiale de la poudre de 1,1g de poids à 2000Kg/cm<sup>2</sup>, les échantillons prennent alors des formes cylindriques.

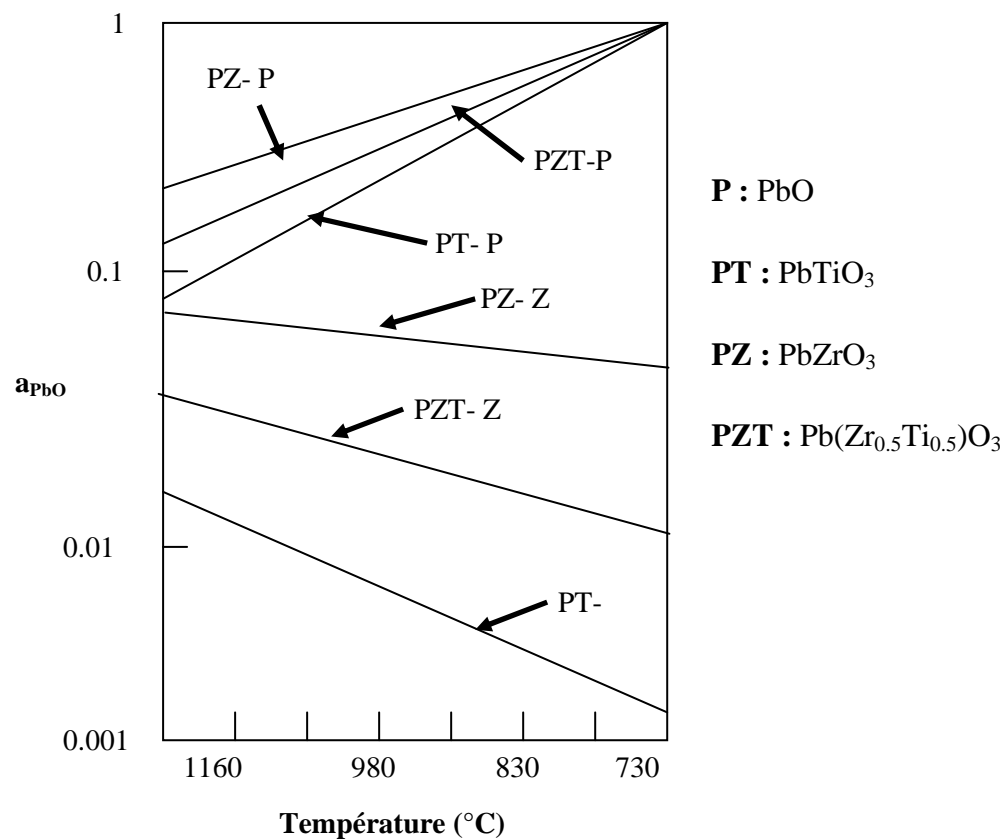
### **II.3-2-1-3 Frittage des échantillons compactés**

Le frittage est 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 [15]. 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 [16]. La température de frittage choisie est de 1100°C, 1150°C, 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, PbTiO<sub>3</sub>, PbZrO<sub>3</sub>, a pour effet l'augmentation de la densité des céramiques, et par conséquent l'amélioration des propriétés diélectrique du produit final [17, 18, 19].

Lors de frittage de la céramique PZT, le problème majeur est la volatilité de l'oxyde de plomb PbO. Il doit être effectué sous atmosphère relativement riche en PbO pour minimiser leur volatilisation qui rend le matériau non stœchiométrique. L'atmosphère de PbO dans l'enceinte de frittage est établie en introduisant une pastille d'oxyde mixte (PbZrO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, PbO ou PZT) dont la masse dépend de la taille du brut. On préfère utiliser une poudre de PbZrO<sub>3</sub> car son activité du PbO est plus grande que celle du PbTiO<sub>3</sub> et du PZT (Figure. II.3).



**Figure. II. 3 : Evolution de l'activité de 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 placée dans le creuset qui contient de la poudre de  $MgO$ . 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 de  $MgO$  qui entoure l'échantillon sert également de tampon thermique pendant le refroidissement naturel du four.

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

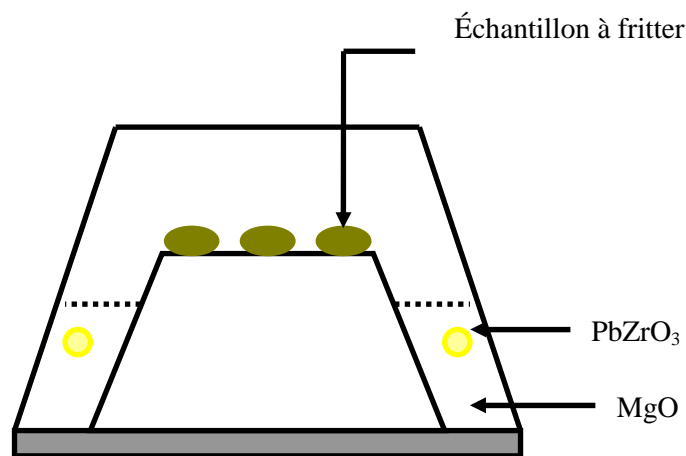


Figure. II. 4: Dispositif de frittage

## II.4- Caractérisation morphologique des céramiques

### II.4-1 La densité (d)

Les propriétés physiques d'une céramique sont liées à sa densité. Cette dernière dépend fortement de la température de frittage, plus le matériau est dense plus ces propriétés sont meilleures. La densité des échantillons frités est calculée à l'aide d'un palmer électronique, sa valeur théorique (PZT pur) est  $8g/cm^3$

La densité est calculée par la réaction :

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

Où :

m : Masse de l'échantillon (g).

$\Phi$  : Diamètre de l'échantillon (cm).

e : Epaisseur de l'échantillon (cm).

#### **II.4-2- Porosité (P)**

L'intérêt de l'étude de la porosité en fonction de la température est multiple, le plus important est d'aboutir à des échantillons de céramiques encore moins poreux, parce que leurs propriétés mécaniques dépendent de leur porosité. Ce point constitue en effet un paramètre critique dans la technologie des céramiques de type PZT.

La porosité est exprimée par la relation :

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

Où :

d : densité calculée à l'aide d'un palmaire électronique ( $\text{g/cm}^3$ ).

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

#### **II.4-3 Taille des grains (Microscopie électronique à balayage)**

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 de pourcentage des dopants 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 d'un tube image dont le balayage est synchrone avec celui de l'objet par le faisceau électronique.

Cette technique permet d'estimer la distribution granulométrique, la taille moyenne des grains après le frittage est d'évaluer qualitativement la présence de porosité. Les micrographies sont réalisées à l'aide d'un microscope JSM 6390 à l'université de BISKRA

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 [20].

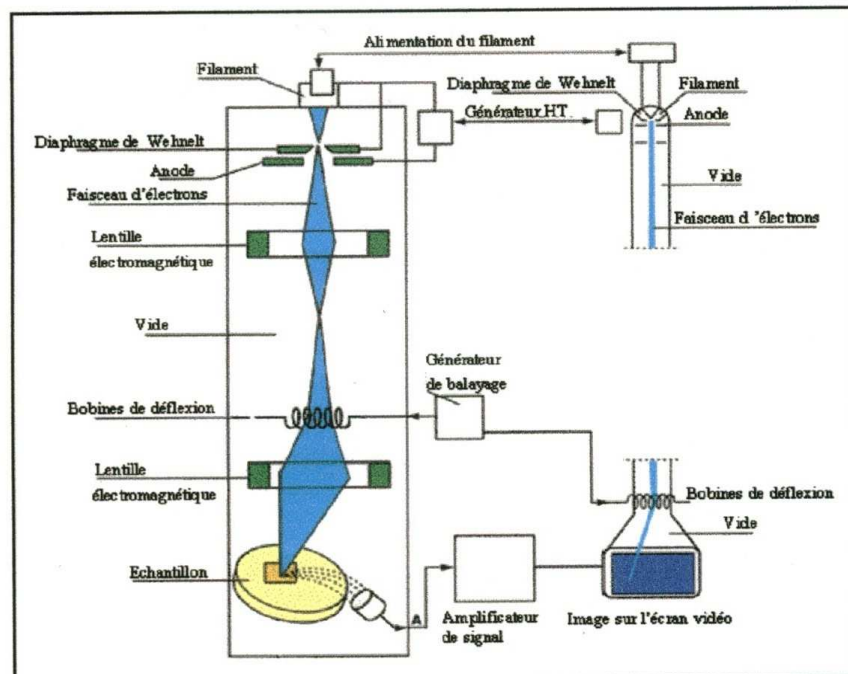


Figure. II. 5: Schéma du MEB

## II.5- La diffraction des rayons X

Cette analyse permet d'obtenir un certain nombre d'informations 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  $\omega$ . La fente (F) d'entrée d'un compteur se déplace sur le cercle (c) à une vitesse  $2\omega$ .

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  $\theta$ , la fente du détecteur se trouve donc en position  $2\theta$  [21,22].

Quand l'angle d'incidence  $\theta$  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  $(\theta, I)$ , la longueur d'onde étant connue, on peut donc convertir directement l'angle  $\theta$  en distance interréticulaire [23] par la formule suivante :

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

$\lambda$ : longueur d'onde du faisceau incident.

$n$ : nombre entier.

$\theta$ : angle de diffraction.

$d_{hkl}$ : distance entre les plans interréticulaire (hkl) du réseau cristallin.

Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme  $I = f(2\theta)$ . Le principe de diffraction est représenté sur la figure II. 6

Les diagrammes sont réalisés sur un diffractomètre vertical, D8 ADVANCE (BRUKER) en collaboration avec le laboratoire de chimie appliquée de l'université de BISKRA, utilisant les radiations  $K_{\alpha}$  du cuivre ( $\lambda_{K_{\alpha}} = 1.54056 \text{ \AA}$ ).

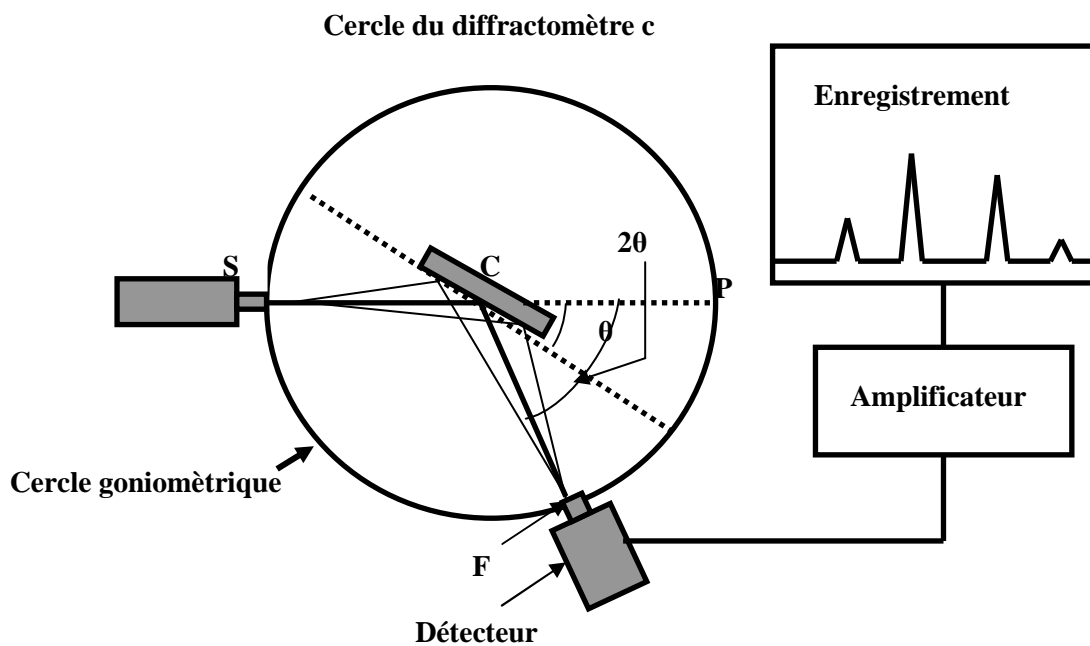


Figure. II. 6: Principe du diffractomètre à poudre

## II.6- Caractérisations diélectriques et piézoélectriques

Avant de commencer les mesures, il faut d'abord réaliser une étape importante qui est l'argentage. En effet, afin d'assurer un meilleur contact avec les électrodes (appareil de mesure), les pastilles sont métallisées par une couche mince de pâte d'argent sur les deux faces. Cette pâte est préparée selon la composition des constituants suivants [24] :  $\text{Ag}_2\text{O}$  (96.3%) ;  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (1.5%) ; Colophane (2.2%). en ajoutant l'eau bidistillée. Après séchage, les pastilles métallisées vont subir une calcination à  $750^\circ\text{C}$  pendant trente minutes pour la fusion et l'accrochage de la pâte, le contrôle de vitesse est nécessaire afin d'éviter le bullage, la carbonisation des composants organiques de la pâte et avoir des pastilles non poreuses.

### II.6-1 Les mesures diélectriques

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

## II.6-1-1 Mesure de la constante diélectrique ( $\epsilon_r$ )

Cette mesure peut être effectuée par deux méthodes :

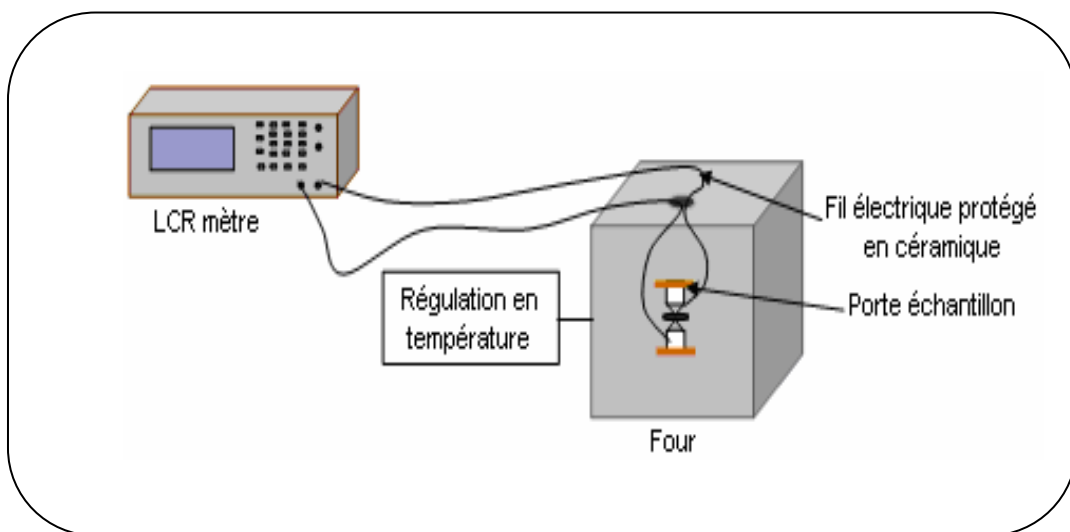
- Mesure indirecte (Pont de Schering).
- Mesure directe (*LCR* mètre).

### 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.7.



**Figure II.7 : Schéma du dispositif de mesure de la permittivité Diélectrique en fonction de la température**

- ❖ *LCR* mètre digital (*LCR 800 Séries. Good Will Instrument co, LTD*).

❖ Four programmable de vitesse de 2°C/mn (*Nabertherm-D 2804-Lilienthal/Bremen*).

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

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

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

La valeur de la constante diélectrique relative est donnée par la formule suivante :

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

Où :

C : Capacité de l'échantillon (F).

$C_0$  : Capacité de vide (F).

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

$\epsilon_r$  : Permittivité du vide ( $8.854 \cdot 10^{-12}$  F/ m).

S : Surface de la pastille ( $m^2$ ).

e : Épaisseur de la pastille (mm).

Cette dernière relation peut être simplifiée comme suit :

$$C_0 = 0.695 \cdot \frac{\Phi^2}{e} \quad (\text{pF}) \quad \text{II.6}$$

$\Phi$  : Diamètre de l'échantillon en (cm).

### II.6-1-1-2 Mesure de l'angle de perte $\text{tg}\delta$ (facteur de dissipation)

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

L'angle de perte définit l'écart du déphasage courant – tension par rapport à l'idéal (Figure II.8). Donc cet angle de perte  $\text{tg}\delta$  correspond à un retard de l'induction électrique  $D$  sur le champ électrique  $E$  [25, 26,27].

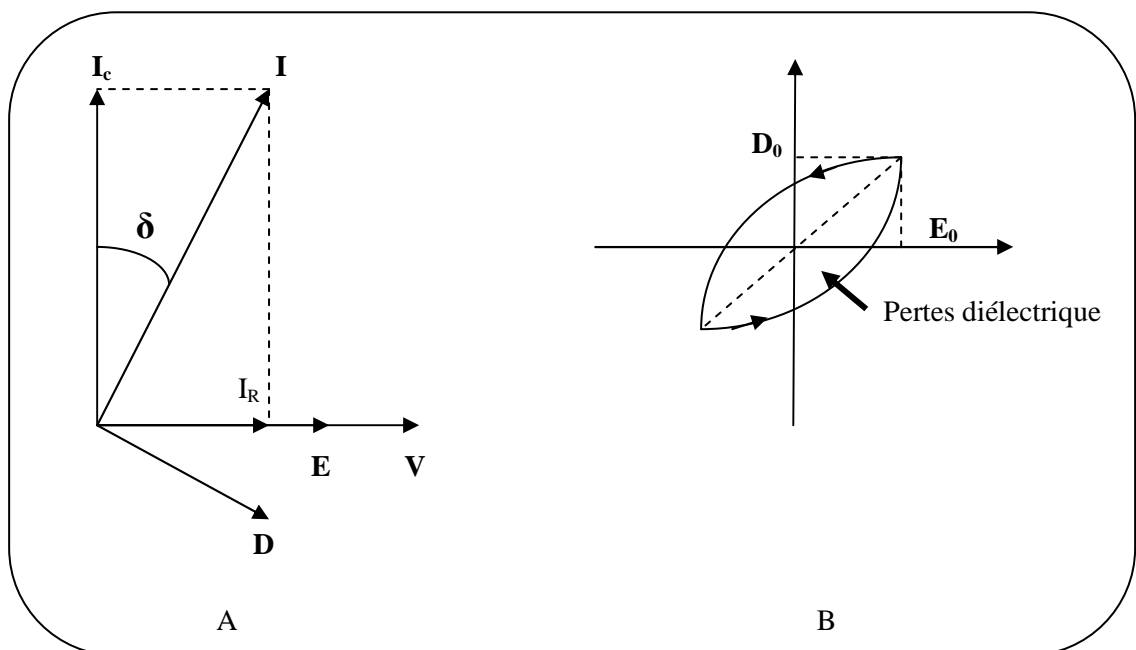


Figure II.8 : angle de perte diélectrique.

Un condensateur réel comporte par construction une résistance série  $R_s$  (électrodes et fils de connexion) et une résistance parallèle  $R_p$  (isolement du diélectrique et résistivité du matériau) [28]. 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.9).

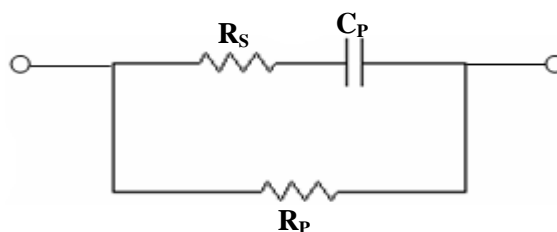


Figure II.9 : Schéma équivalent d'un condensateur



L'angle de perte est calculé par la relation suivante [29] :

$$\mathbf{tg\delta = R_s . C_p . w} \quad \mathbf{II.7}$$

$C_p$  : capacité du matériau (F).

$R_s$  : résistance du matériau (Ohm).

$W$  : Pulsation =  $2 \Pi f$  ( $f$  : fréquence de mesure).

Les pertes diélectriques des différents échantillons choisis pour cette étude sont mesurées en utilisant le montage représenté dans la figure II.7. En fait, en mesurant la résistance  $R_s$  et la capacité ( $C_p$ ) de l'échantillon à l'aide d'un RLC mètre digital à 1,20, 28. 572, 40, 50, 66. 667, 100, et 200 KHz.

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

### **II.6-1-1-3 Mesure de la résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité électrique**

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

La résistivité  $\rho$ , intrinsèque au matériau, est liée à la résistance  $R_x$  du matériau par la relation suivante [30] :

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

$R$  : Résistance du matériau (*Ohm*).

$\rho$  : Résistivité du matériau (*Ohm. cm*).

$\Phi$  : Diamètre de l'échantillon (*cm*).

$S$  : Surface de l'échantillon (*cm<sup>2</sup>*).

## II.6-1-2 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.10 montre un simple montage pour mesurer la tension de claquage, en fait pour cette mesure, on place notre échantillon entre deux électrodes et on le plonge dans un bain de l'huile de silicone (isolant électrique et stable thermiquement). Ensuite, on applique à l'aide d'un générateur de tension contenue, une haute tension qui augmente progressivement jusqu'à ce qu'on remarque une chute de tension sur le voltmètre ou une augmentation rapide sur l'ampèremètre, cela indique qu'il y a un claquage dans l'échantillon. Le rapport entre la tension de claquage et l'épaisseur d'isolant s'appelle rigidité diélectrique.

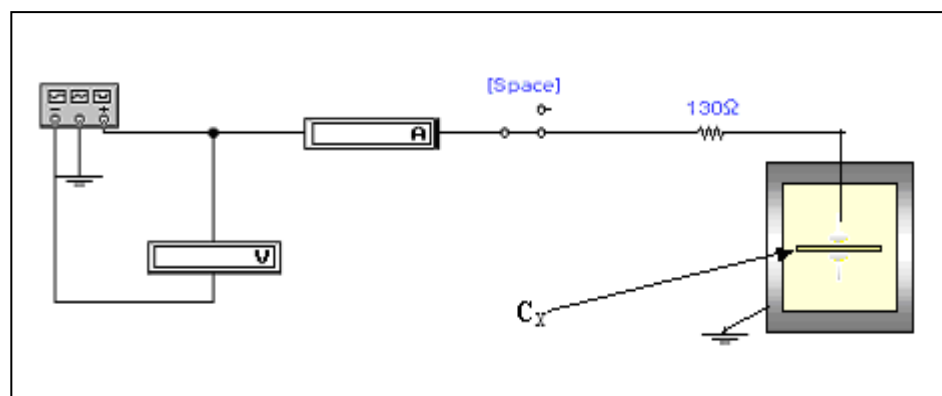


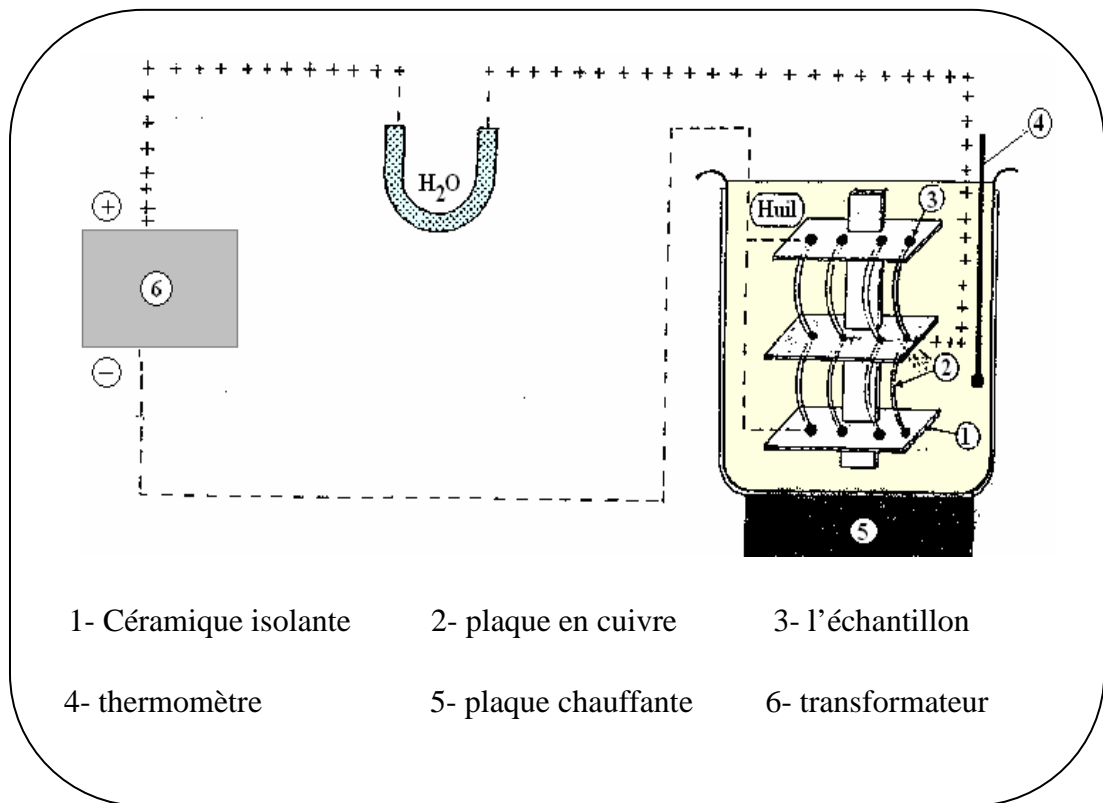
Figure II.10 : Montage représentant la méthode de mesure de la tension de claquage d'un isolant

## II.6-2 Les Mesures piézoélectriques

### II.6-2-1 La polarisation

Avant de faire les mesures piézoélectriques, nous avons réalisé tout d'abord la polarisation. Celle-ci est un procédé qui sert à aligner les polarisations élémentaires des microcristaux ferroélectriques et, par conséquent, permet d'introduire l'anisotropie nécessaire à l'existence de la piézoélectricité.

La polarisation de nos échantillons à été effectuée dans un bain d'huile de silicone porté à 110°C. Le champ électrique externe appliqué sur les pastilles est de l'ordre 3KHz a 5KHz pendant 45 minutes pour l'ensemble d'échantillons. En doit tenir compte du fait que le champ appliqué doit être suffisant pour aligner tous les moments dipolaires, la figure II.11 illustre le schéma de principe de ce procédé [31].

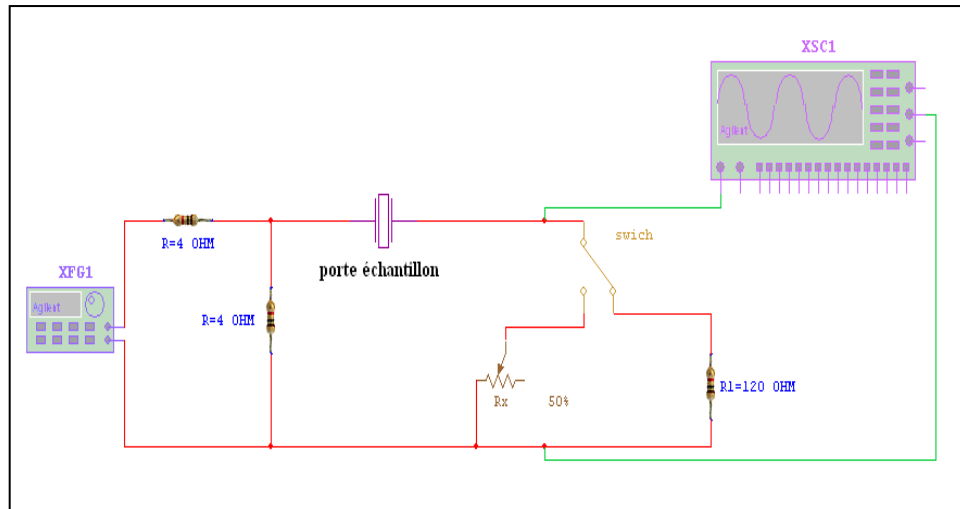


**Figure II.11 : Schéma représentant le processus de polarisation**

### **II.6-2-2 Mesure des facteurs piézoélectriques par la méthode de résonance – antirésonance**

Après 24 heures de l'opération de la polarisation, les différents facteurs piézoélectriques telles que le facteur électromécanique de couplage planaire  $k_p$ , la constante piézoélectrique de charge transversale  $d_{31}$ , le module de Young  $E$  et la constante piézoélectrique de tension  $g_{31}$  sont déterminés à partir de la mesure de la fréquence de résonance et d'antirésonance.

Le schéma du principe de la méthode de mesure est représenté dans la figure II.12.



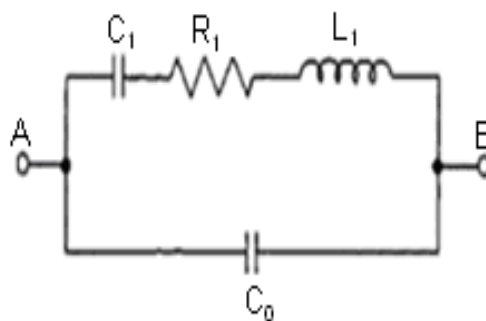
**Figure II.12: Schéma représentant le principe de la méthode résonance – antirésonance**

Appareillage utilisé :

- ❖ Générateur de fonction numérique (*TG 1010 Programmable 50kHz-10MHz DDS*).
- ❖ Oscilloscope (*Phywe 11448.93. 0 – 10 MHz*).
- ❖ 2 Résistances variables (*RD 6 E 05 A Resistor Decade*).
- ❖ 2 Résistances fixes (*RD 6 E 05 A Resistor Decade*).
- ❖ Etuve avec thermocouple numérique (*Heraeus, T 50 50 E K*).

Les fréquences de résonance et d'antirésonance sont obtenues en visualisant l'amplitude utilisant successivement le maximale et le minimale du signal de sortie.

A la résonance, un élément piézoélectrique peut être modelé par le circuit équivalent (figure II.13) [32- 34].



**Figure II 13 : Schéma équivalent d'un matériau piézoélectrique**

- Fréquence de résonance  $f_r$  : est la fréquence du signal d'entrée qui correspond à une amplitude maximale du signal de sortie.
- Fréquence d'antirésonance  $f_a$  : est la fréquence du signal d'entrée qui correspond à une amplitude minimale du signal de sortie.

Les valeurs de la fréquence de résonance et d'antirésonance sont prélevées directement de l'appareillage (*GBF*), par contre, la résistance de résonance ( $R_r$ ) est mesurée par la substitution de l'échantillon (pastille) par une résistance ajustable qui va être étalonnée pour donner la même allure du signal de sortie à la résonance.

Les différents facteurs piézoélectriques sont déterminés d'après les formules suivantes [35-38]:

❖ **Facteur de couplage électromécanique planaire  $K_p$**

$$K_p^2 = \frac{\eta^2 - (1 - \alpha^{E^2})}{2(1 + \alpha^E)} * \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2} = \frac{2.51}{2} * \frac{f_a^2 - f_r^2}{f_a^2} \quad \text{II.9}$$

❖ **Module de Young  $E$**

$$E = \left[ \frac{\pi \Phi f_r}{\eta} \right]^2 * (1 - \alpha^{E^2}) * d \quad (\text{N/m}^2) \quad \text{II.10}$$

❖ **La constante piézoélectrique de charge  $d_{31}$**

$$d_{31} = K_p \sqrt{\frac{(1 - \alpha^E) \epsilon_r \epsilon_0}{2E}} \quad (\text{C/N}) \text{ à } 25^\circ \text{C} \quad \text{II.11}$$

❖ **La constante de tension  $g_{31}$**

$$g_{31} = \frac{d_{31}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (\text{mV/N}) \text{ à } 25^\circ \text{C} \quad \text{II.12}$$

Le calcul de la constante de la charge piézoélectrique aux températures élevées se fera à l'aide de la relation suivante :

$$d_{31}^B = d_{31}^A \frac{K_p^B \cdot f_r^A}{K_p^A \cdot f_r^B} * \sqrt{\frac{\epsilon_r^A}{\epsilon_r^B}} \quad \text{II.13}$$

Et

$$g_{31}^B = \frac{d_{31}^B}{\epsilon_0 \epsilon_r^B} \quad \text{II.14}$$

Avec:

A : la température ambiante (°C).

B : la température évaluée (°C).

$\Phi$  : diamètre de l'échantillon (m).

$\alpha^E$  : le coefficient de poisson ( $\alpha^E = 0.31$  pour les céramique).

$\eta$  : La racine de l'équation de Bessel ( $\eta=2.05$ ).

d : Densité (kg/m<sup>3</sup>).

$\epsilon_0$  : la permittivité de vide=  $8.85 \cdot 10^{-12}$  (F/m).

$\epsilon_r$  : constante diélectrique relative.

$f_r$  : fréquence de résonance (KHz).

$f_a$  : fréquence d'antirésonance (KHz)

#### ❖ Facteur de qualité mécanique $Q_m$

Le facteur de qualité mécanique  $Q_m$ , mesure les pertes mécaniques dans la céramique, il est calculé par la relation suivante :

$$Q_m = \frac{1}{4\pi R_1 C_1 (f_a - f_r)}$$

**II.15**

Avec :

$C_1$  : capacité (F)

$R_1$  : la résistance de résonance (Ohm)

## **II.7- Conclusion**

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

## *Références bibliographiques*

- [1] **B. Guiffarad.** *Thèse de doctorat. Lyon (1999).*
- [2] **SEUNG6EEK? PARK ET al,** *J.Am. Ceram.Soc, 80[2] 407-12 (1997).*
- [3] **B. V HIREMATH, A.I . KINGON, AND J. V. BIGGERS,** *J. Am . Soc, vol 66, No 11, (1983).*
- [4] **S. VENKATARAMANI AND J. V . BIGGERS.** *Ceramic Bulletin. Vol 59, No 4, (1980).*
- [5] **A.I . KINGON, P. TERBLANCHE AND J.B. CLARK,** *Ceramic international. Vol 8, NO 3, (1982).*
- [6] **K.KAZUYUKI, ET al,** *J. Am. Ceram. Soc 71 [10] , P 444-446, (1988).*
- [7] **S. SUNAO,** *Jpn. J .Appl. Phys. Vol 31, P 3037-3040, (1992).*
- [8] **A. P. SINGH, ET al,** *Journal of materials science, 28, P5050-055,(1993).*
- [9] **J. ANGENAULT,** *Symétrie et structure cristalochimie du solide. Paris, (2001).*
- [10] **S. KALPAKJIAN, S. R. SCHMID,** *Manufacturing processes for engineering Engineering.*
- [11] **C. DUVAL,** *Technique de l'ingénieur A, P 2190, (1982).*
- [12] **P. A. COX,** *the electronic structure and chemistry of solids, oxford University press, P 185, (1987).*



- [13] **J. M. HAUSSOUNNE**, *Technique de l'ingénieur, E1820-2* (1996).
- [14] **J. M. HAUSSOUNNE**, *Céramique pour l'électroniques et l'électrotechniques, presses polytechniques et Universitaires Romandes*, (2002).
- [15] **G. CIZERON**, *le frottage sous son aspect physic-chimique, l'industrie céramique, P 47-154.* (1997).
- [16] **L. E. DEPERO, L. SANGALETTI, AND F. PARMIGIANI**, *material research Society, P 453-461*, (1997).
- [17] **M. LEJEUNE, J6P. BOILOT**, *Am.Ceram. Soc. Bull, P 679-682*, (1986).
- [18] **S-L. SWARTZ, T-R. SHROUT, W-A. SCHULZE. ET al**, *J.Am. ceram. Soc, P311-315*, (1984).
- [19] **H-C. WANG, W-A. SCHULZE**, *J. Am. Ceram. Soc, P 825-832*, (1990).
- [20] **Z. NECIRA**. *Thèse de Magister. Université de biskra* (2005).
- [21] **L. BEN AMOUR**, *détermination des propriétés diélectriques et piézoélectriques des Céramiques :  $xPbZrO_3-yPbTiO_3-zPb(Fe_{1/5},Ni_{1/5},Nb_{3/5})O_3$* ,thèse de magister. Université de biskra(2005).
- [22] **J. P. EBERHART**. *Analyse structurale et chimique des matériaux, Paris Dunod* (1997).
- [23] **J. L. MARTIN, A. GEORGE**. *Caractérisation expérimentale des matériaux tome II* (1998).
- [24] **A. BOUTARFAIA**, *etude de la transition de phase de la céramique de type zirconate – titanate de plomb note PZT dans le système :  $xPbZrO_3-yPbTiO_3-zPb(Fe^{+3}_{0.2},Ni^{+2}_{0.2},Sb^{+5}_{0.6})O_3$* , these de magister. Université de Constantine (1992)

- [25] **S. HIROSE, S. AOYAGI, TOMIKAW,** *J. Appl. Phys. Vol 32, part 1, No 5B, P 2418-2421. (1993).*
- [26] **K. UCHINO, S. HIROSE,** *Loss mechanisms in piézoeléctrics : How to measure different losses separately. IEEE transactions on ultrasonics, ferroeléctrics, and feruency control, vol48, NO 1, (2001).*
- [27] **D. GUYOMAR, D. AURELLE, L. EYRAUD,** *Simulations of tranducer behavior As a functioin of the frequency and the mechanical, dielectric and piezoelectric Losses, IEEE transactions on ultrasonics, ferroeléctrics, and frequency control, Vol 1 P 327-365,(1996).*
- [28] **R. BESSON,** *Aide mémoire d'électronique pratique composant radio. Television et video, sonorisation, Dunod. Paris (1998).*
- [29] **K. KAKEGAWA, J. MOHRI, TAKAHASHI ET AL.** *Solide state commun, Vol 24, No 11, P 769-772,(1977).*
- [30] **J. M. DORLOT, J. P. BAILON, J. MASOUNAVE.** *Des matériaux. Editions de l'école polytechnique de montréal (1992) .*
- [31] **f. kulcsar,** *J. Am. Ceram. Soc. Kulcsar, Vol 42, No 1 (1958).*
- [32] **W. P. MASON ET H. JAFFE,** *Methodes for measuring piezoelectric, Elastic, and Dielectric coefficients of crystals and ceramics. Proceeding I. R. E. P 921, (1954).*
- [33] **H. OUCHI, M. NISHIDA, AND S. HAYAKAWA.** *J. Am. Ceram. Soc? Vol 4, No 11, p 578, (1994).*
- [34] **S. TAKAHASHI, S. HIROSE, K. UCHINO,** *J. Am. Ceram. Soc. 77[9], p 2429-2432, (1994).*

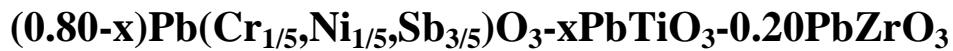
- [35] **H. OUCHI, K. CARL AND K. H. HARDTL**, *Phys. Stat. Sol. (a) S.* p 87 (1971)
- [36] **H. OUCHI, NAGATA AND S. HAYAKAWA**, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, p 630-635 (1965)
- [37] **B. JAFFE, R. S. ROTH AND S. MARZULLO**, *Tin oxide and lead Titanate-Lead Hafnate J. Res. Nat. Bur. Stand. (u. s)*, 55[5], p239-254,(1955).
- [38] **W. P. MASON et H. JAFFE**, *Methods for measuring piezoelectric, Elastic, and Dielectric coefficients of crystals and ceramics. Proceeding I. R. E. P921*, (1954).

## Chapitre III

Dans ce chapitre, nous allons essayer de déterminer la zone de coexistence des deux phases tétragonale et rhomboédrique dans le système ternaire  $(0.80-x)\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-0.20\text{PbZrO}_3$  à l'aide de la méthode d'analyse par diffraction des rayons X et les mesures des propriétés diélectriques et piézoélectriques en fonction de la température, la composition et de la fréquence.

# Chapitre III

## ÉTUDE STRUCTURALE DE LA SOLUTION SOLIDE



### 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].

La nature ferroélectrique et piézoélectrique de la céramique PZT a rendu aujourd'hui la technologie de fabrication de ces matériaux de plus en plus intéressante. Ceci est justifié par l'intense activité piézoélectrique des céramiques de type PZT pour des compositions proches de la frontière morphotropique de phase (FMP) [3] séparant deux phases ferroélectriques : la phase tétraédrique et la phase rhomboédrique.

La plupart des études ont montré que la frontière morphotropique de phase apparaît à un rapport spécifique de Zr à Ti dans la solution solide PZT, alors qu'un autre groupe de chercheurs a démontré qu'il peut y avoir une région de coexistence de phase tétragonale et rhomboédrique sur une large rangée de compositions autour la frontière morphotropique de phase [4-6]. Plusieurs d'auteurs ont montré que la coexistence des deux phases autour de la FMP est due à la variation de la composition locale de Zr/Ti.

Lors de la transition de phase (tétragonale-rhomboédrique) en fonction de la composition, les distorsions tétragonale et rhomboédrique caractérisées par  $c_T/a_T$  et  $90-\alpha_R$  respectivement diminuent d'une façon continue si l'on approche de la FMP d'un côté ou d'autre.

P. Ari-Gur et L. Benguigui [7] ont constaté que les céramiques du type  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  montrent pour  $X = 0.55$  (à la température ambiante) une transition morphotropique de la phase tétragonale ferroélectrique à la phase rhomboédrique ferroélectrique. Ils ont montré aussi que dans cette composition les modules piézoélectriques, la constante diélectrique et la polarisation rémanente des matériaux polycristallins ont leurs valeurs maximums.

A. P. Singh et al [8] ont reporté que les compositions en  $\text{PbZrO}_3$  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.

Diverses méthodes sont employées pour localiser les compositions correspondant à la frontière morphotropique de phase des céramique de type PZT et ses dérivées (addition des dopants), parmi les quelles:

- ❖ L'analyse par diffraction des rayons X [6].
- ❖ L'analyse théorique thermodynamique [9,10].
- ❖ Les mesures des propriétés diélectriques et piézoélectriques [11,12].

### III.2 Synthèse

La synthèse de nos échantillons en céramique a été faite par la méthode céramique (la voie solide), définie de façon détaillée, dans le chapitre II. La formule chimique de nos échantillons que nous avons choisie pour cette étude est :  $(0.80-x)\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-0.20\text{PbZrO}_3$  ou par cette formule  $\text{Pb} [\text{Zr}_{0.2} \text{Ti}_x(\text{Cr}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})_{(0.80-x)}]\text{O}_3$  avec  $0.30 \leq X \leq 0.42$  abrégée dans le texte comme suite PZT-CNS.

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               | $0,20\text{PbZrO}_3-0,30\text{PbTiO}_3-0,50\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5}\text{Ni}_{1/5}\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$ |
| 2               | $0,20\text{PbZrO}_3-0,33\text{PbTiO}_3-0,47\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5}\text{Ni}_{1/5}\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$ |
| 3               | $0,20\text{PbZrO}_3-0,36\text{PbTiO}_3-0,44\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5}\text{Ni}_{1/5}\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$ |
| 4               | $0,20\text{PbZrO}_3-0,39\text{PbTiO}_3-0,41\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5}\text{Ni}_{1/5}\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$ |
| 5               | $0,20\text{PbZrO}_3-0,42\text{PbTiO}_3-0,38\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5}\text{Ni}_{1/5}\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$ |

### III.3 Résultats et discussion

#### III.3-1 Etude morphologique des céramiques PZT-CNS

##### III.3-1-1 La densité

##### ❖ Evolution de la densité en fonction de la température de frittage

L'étude de la densité est nécessaire afin d'optimiser la température de frittage optimale. La qualité du matériau augmente avec l'augmentation de la densité et celle-ci augmente avec l'augmentation de la température de frittage [13]. La température optimale de frittage est déterminée à partir du diagramme de la densité en fonction de la température de frittage  $d=f(T)$ . La densité maximale correspond au produit de meilleure qualité électrique (faibles pertes diélectriques). La figure III.1 rassemble les courbes de la densité de tous les échantillons PZT-CNS en fonction de la température de frittage.

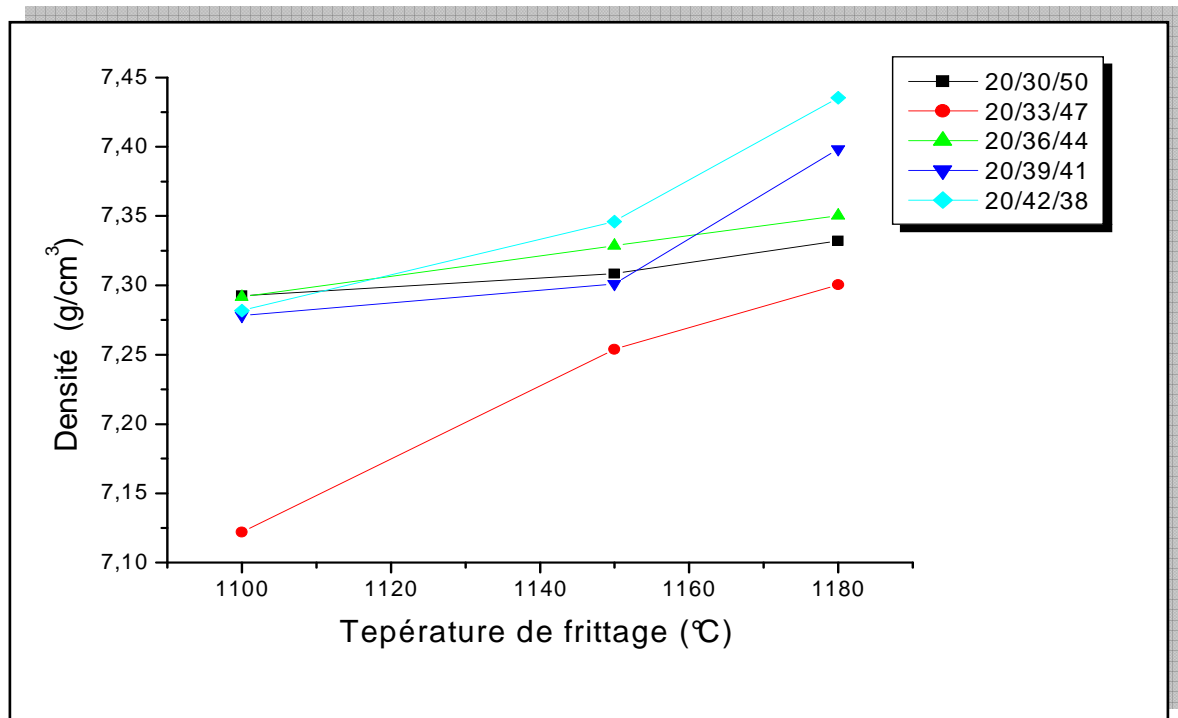
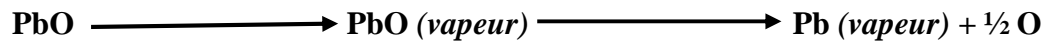


Figure III.1: Evolution de la densité en fonction de la température de frittage.

On observe la même allure pour l'ensemble des courbes : la densité est minimale pour une température de frittage  $T_F = 1100$  °C, elle commence à croître jusqu'à atteindre une valeur

maximale à une température de frittage  $T_F = 1180\text{ °C}$  ce qui signifie que la température optimale de frittage est  $1180\text{ °C}$ . L'augmentation de la densité implique une diminution du nombre et de dimension des pores, donc le volume de la maille diminue et par conséquent la structure devient plus compacte. La température de frittage optimale dépend de plusieurs facteurs tels que : l'addition des impuretés, la vitesse de frittage, le temps de maintien ainsi que la quantité de  $\text{PbZrO}_3$  ajoutée pour minimiser la volatilisation de  $\text{PbO}$ .

La température optimale de frittage correspond à l'équilibre évaporation – recondensation de  $\text{PbO}$ , établi selon la réaction [14].



### ❖ Evolution de la densité en fonction de la composition

La figure III.2 représente l'évolution de la densité, des différents échantillons de PZT-CNS frittés à  $1100, 1150, 1180\text{ °C}$  en fonction de la concentration de titane.

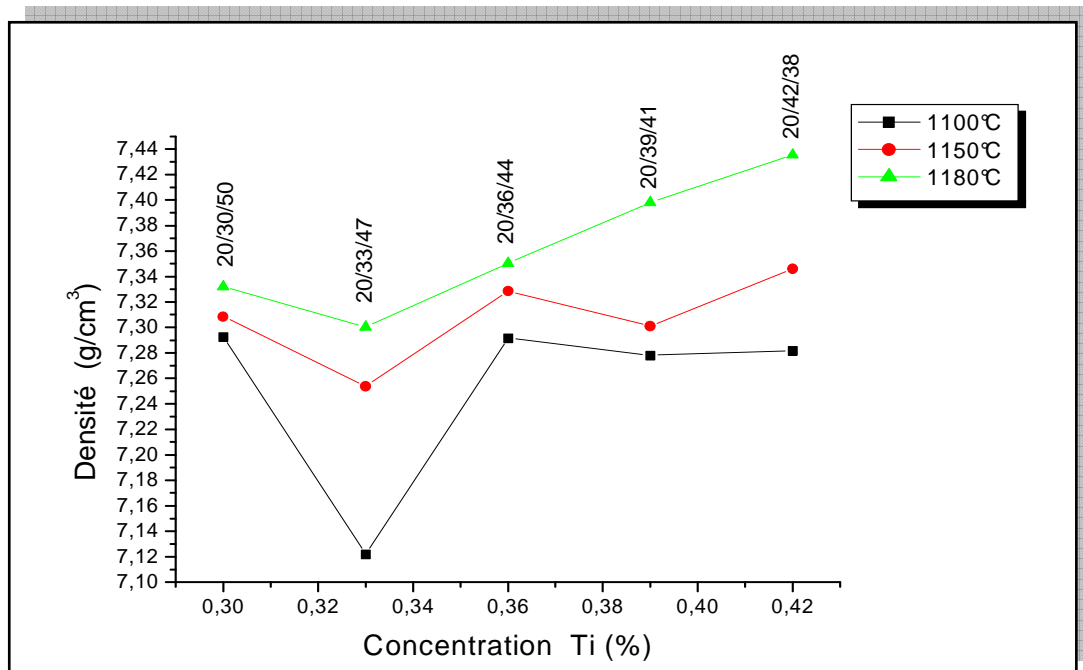


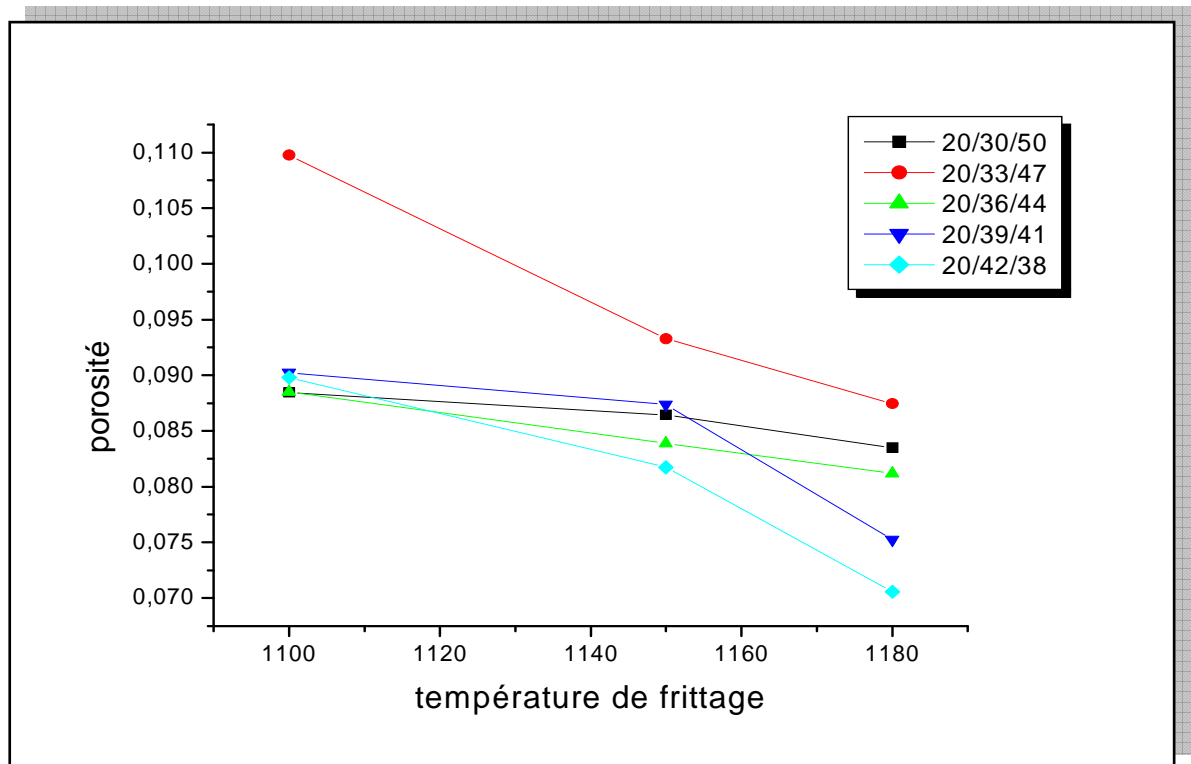
Figure III.2: Evolution de la densité en fonction de la concentration de titane Ti (%).



La figure III.2 montre que la densité augmente pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes températures de frittage avec l'augmentation de la concentration de Ti, et prend des valeurs maximales à 1180°C, à cette température la densité atteint une valeur maximale de  $7.435\text{g/cm}^3$  (92.93% de la densité théorique) à Ti = 42%.

### III.3-1-2 La porosité

Le suivie de la variation de la porosité en fonction de la température de frittage pour tous les échantillons est rapportée sur la courbe de la figure III.3.

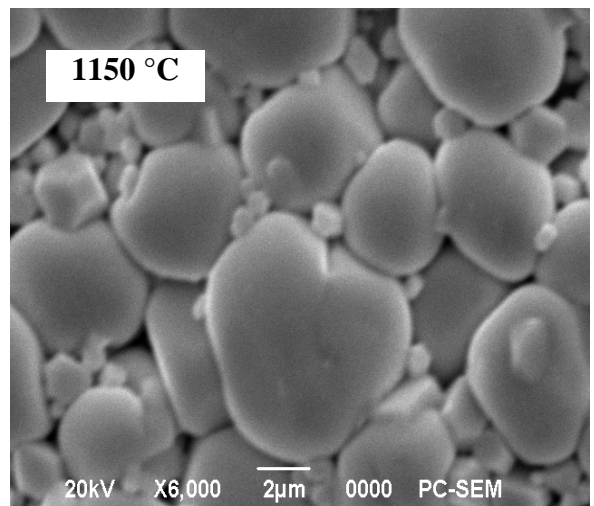
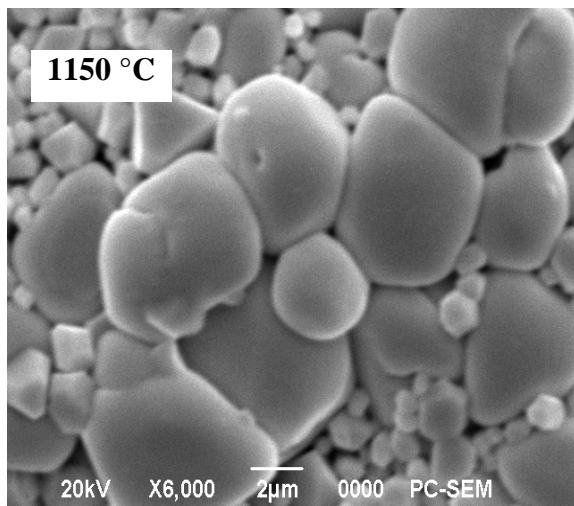
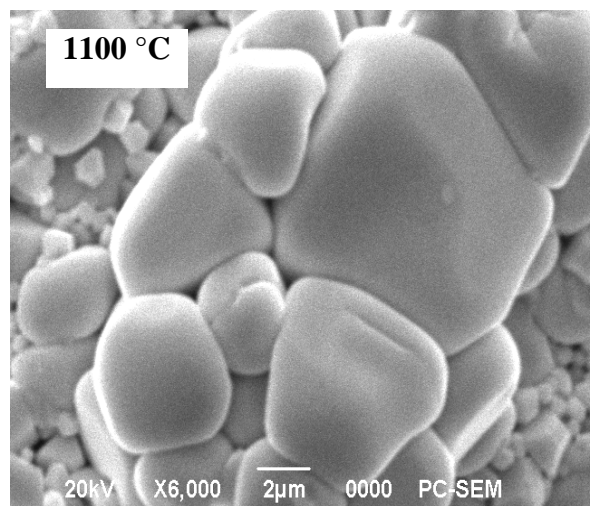
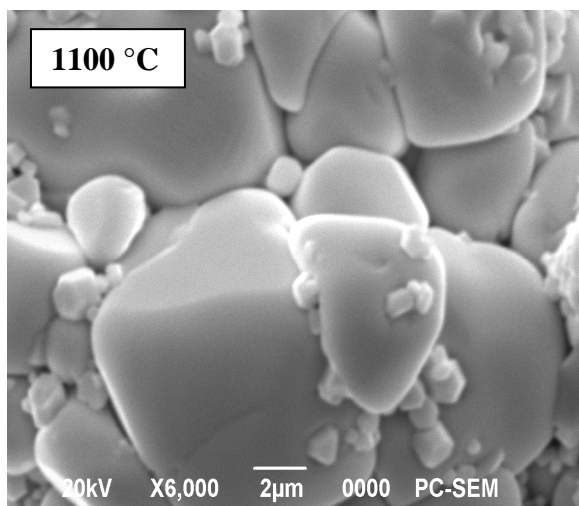


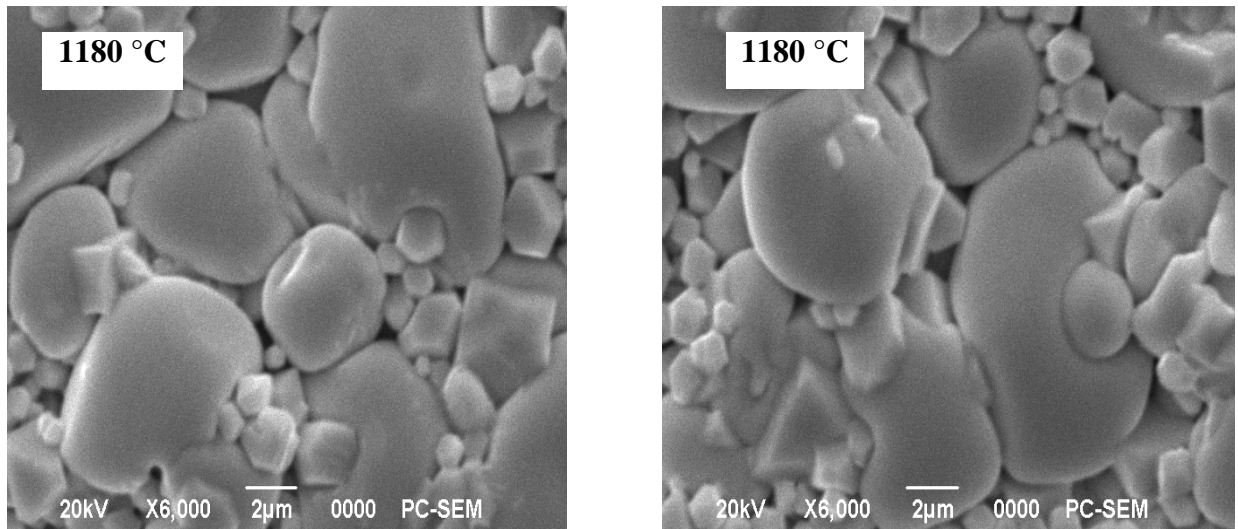
**Figure III.3: variation de la porosité en fonction de la température de frittage.**

Nous constatons que l'allure de la courbe de la porosité est l'inverse de celle de la densité. Le même comportement observé pour l'ensemble 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 densité maximale à 1180°C, ce qui confirme que la température optimale de frittage est 1180°C.

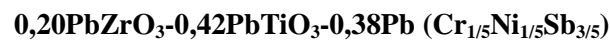
### III.3-1-3 Taille des grains: Analyse par microscopie électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la forme et la taille des grains. Cette technique permet d'estimer la distribution granulométrique, la taille moyenne des grains après frittage et évaluer qualitativement la présence de porosité. La figure III.4, présente les photographies prises par le microscope électronique à balayage (MEB) pour la composition  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.42}(\text{Cr}_{0.20},\text{Ni}_{0.20},\text{Sb}_{0.60})_{0.38}]\text{O}_3$ , les photos de la compositions à différente température 1100,1150,1180°C semblent homogènes et il ne semble pas y avoir de grains de la phase pyrochlore qui sont identifiables par leur forme pyramidale [15], les ruptures aux joints de grains sont synonymes d'un bon frittage.





**Figure III.4 : micrographes du MEB pour la composition**



On remarque que la taille moyenne des grains augmente significativement avec l'augmentation de la température. La taille moyenne des grains est de 1.842  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon fritté à 1100 °C. Par contre, pour l'échantillon fritté à 1150 °C la taille moyenne des grains est plus grande et de 2.283  $\mu\text{m}$ . Dans le cas de l'échantillon fritté à 1180, la taille moyenne des grains est plus grande que celle de 1100 et 1150°C (de l'ordre 2.521  $\mu\text{m}$ ) pour former une solution plus dense et donc non poreuse. L'augmentation de la taille des grains peut avoir à l'origine de la diminution des lacunes d'oxygène dans le PZT [16].

### **III.3-2 Analyse spectrométrique dispersive en énergie (EDS)**

Cette analyse permet l'identification des éléments constituant notre céramique PZT-CNS .les résultats d'analyse pour les échantillons N°3 : 20/36/44 et N°4 : 20/39/41 frittés à 1150 °C sont présentés dans les figures III.5.

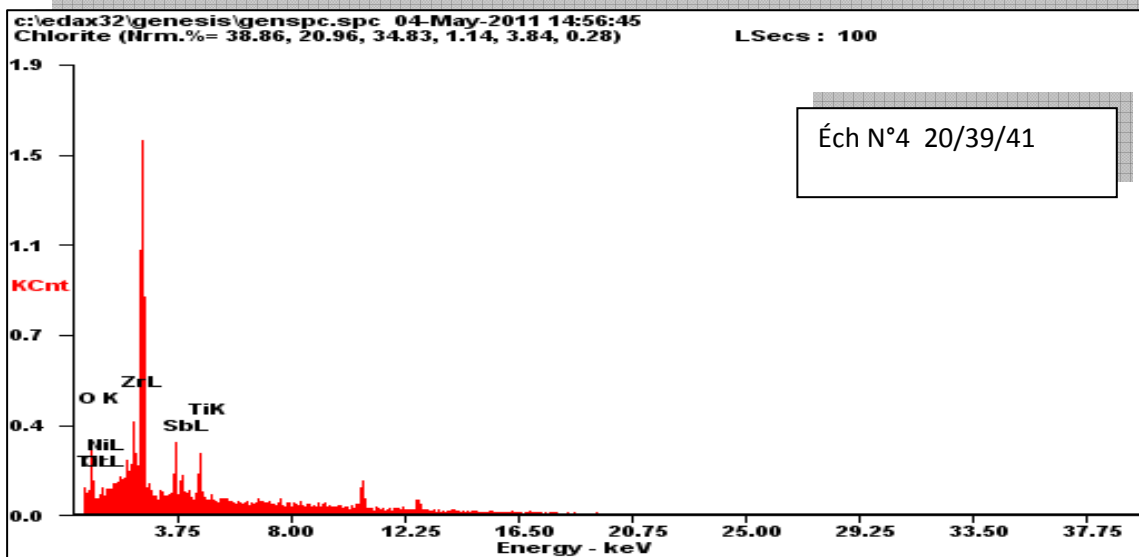
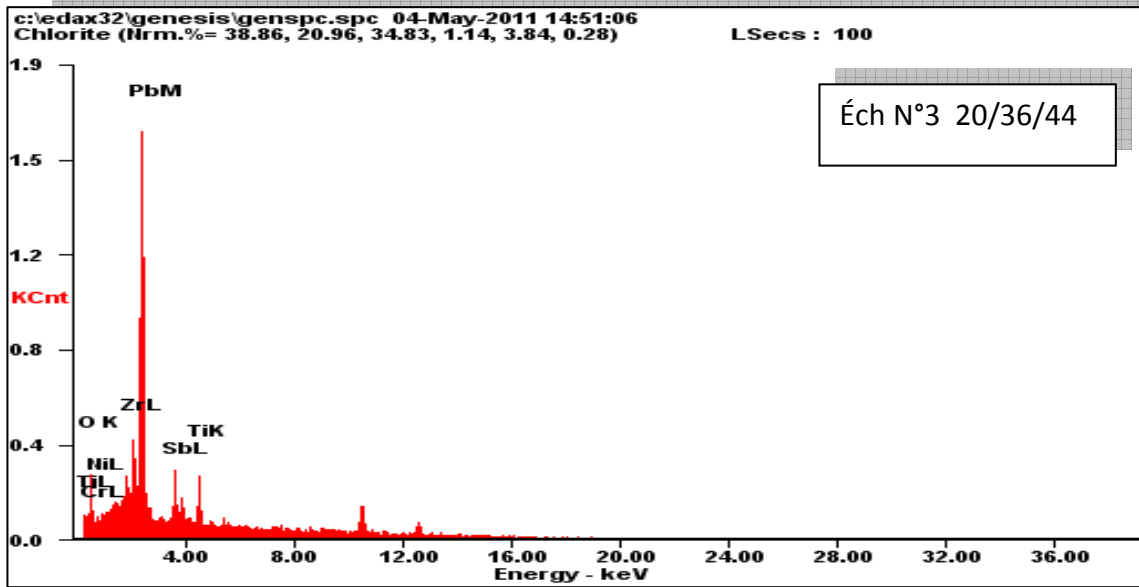


Figure III.5 : Spectres du EDS pour les deux échantillons frittés à 1150 °C :

(a) N°3 (20/36/44), (b) N° 4 (20/39/41).

On peut observer clairement les pics détectant des éléments principaux de Pb, Zr et Ti et les pics des dopants pour les deux échantillons.

### III.3-3 Etudes structurale des PZT-CNS

#### III.3-3-1 Analyse par diffraction des rayons X

Afin d'établir la ligne de transition de phase de nouveau matériau de céramique de type Zirconate-Titanate de plomb contenant des dopants tels que Trioxyde d'Antimoine  $Sb_2O_3$ , L'oxyde de nickel  $NiO$ , l'oxyde Chromique  $Cr_2O_3$ , nous avons entrepris une étude par la méthode 'd'addition géométrique'.

En dessous de la température de curie, la structure de la céramique piézoélectrique de type PZT se présente sous la forme de deux phases : l'une tétragonale (T) correspondant à la composition riche en Titane, l'autre rhomboédrique (R) correspondant à la composition riche en Zirconium. Dans la structure rhomboédrique (R), la raie (200) reste inchangée (fig.III.6-a). dans la structure tétragonale, la raie (200) se dédouble en deux raies (200) et (002) [17]. (fig.III.6-b).

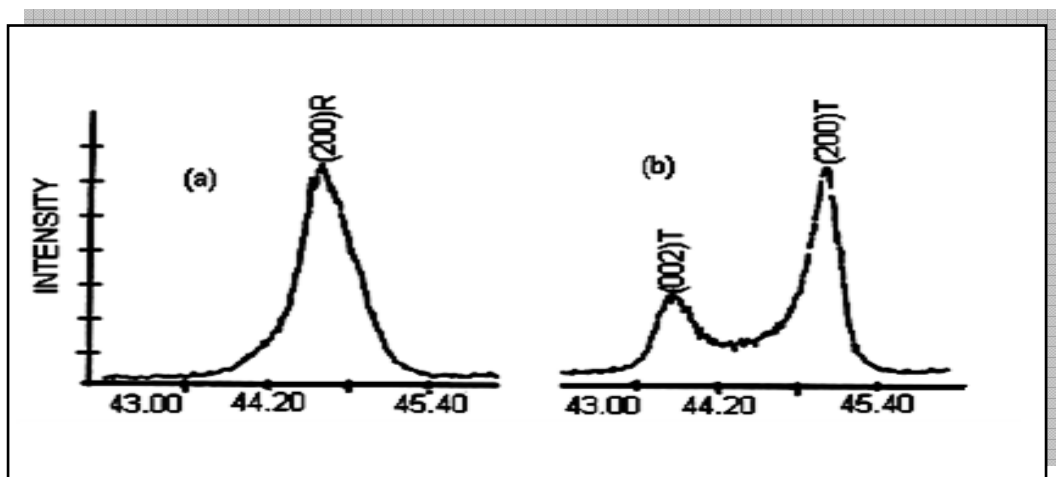
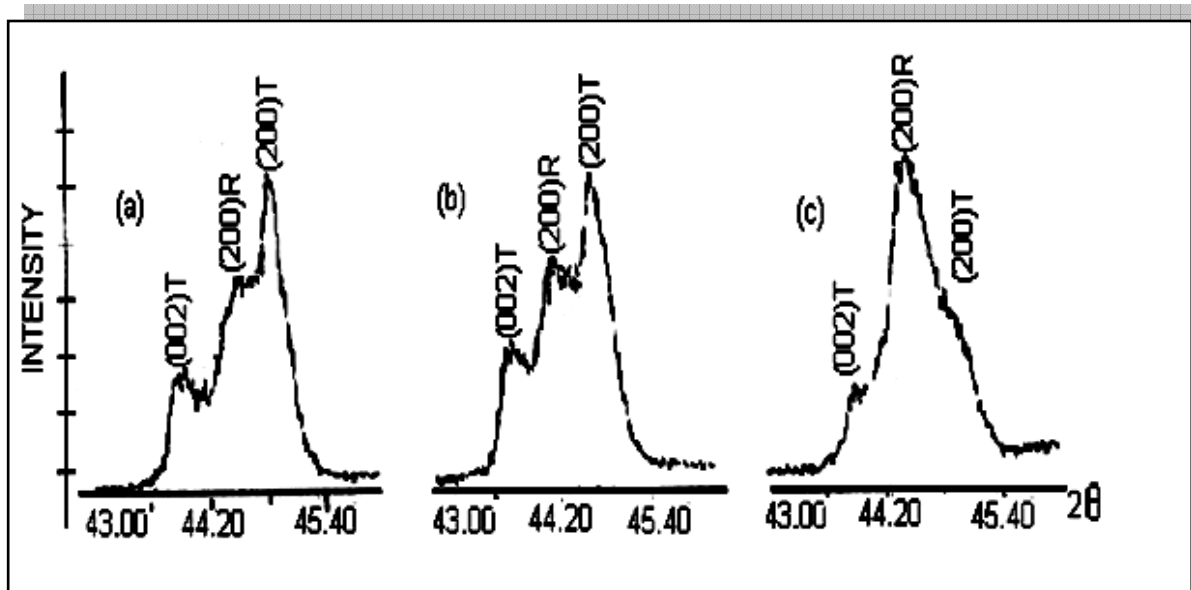


Figure III.6 : Spectres de diffraction typiques des phases : tétragonale (T) et rhomboédrique (R)

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

L'allure des raies diffractées par les échantillons ou coexistent les deux phases tétragonale et rhomboédrique (T+R) peut être représentée par trois types de diagramme de diffraction [18]. (fig.III.7-a,b,c).



**Figure. III. 7 : Les différentes allures des pics caractéristiques de la coexistence de la phase (T+R)**

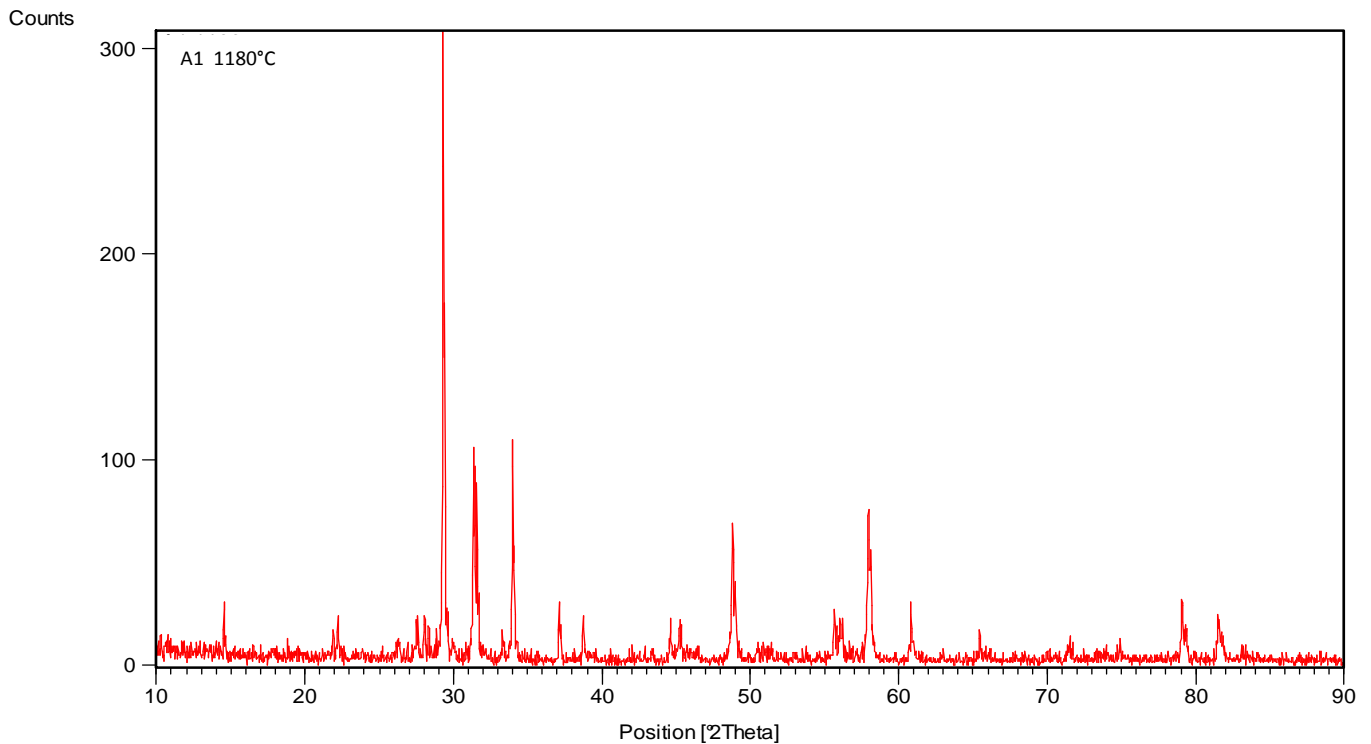
Il est à noter que de nombreux chercheurs ont reporté que la coexistence des phases tétragonale (T) et rhomboédrique (R) peut être détecté dans plusieurs régions du spectre de diffractogramme, elle n'est pas comprise dans telle ou telle région du spectre. Le tableau III. 2 ci-dessous résume les régions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

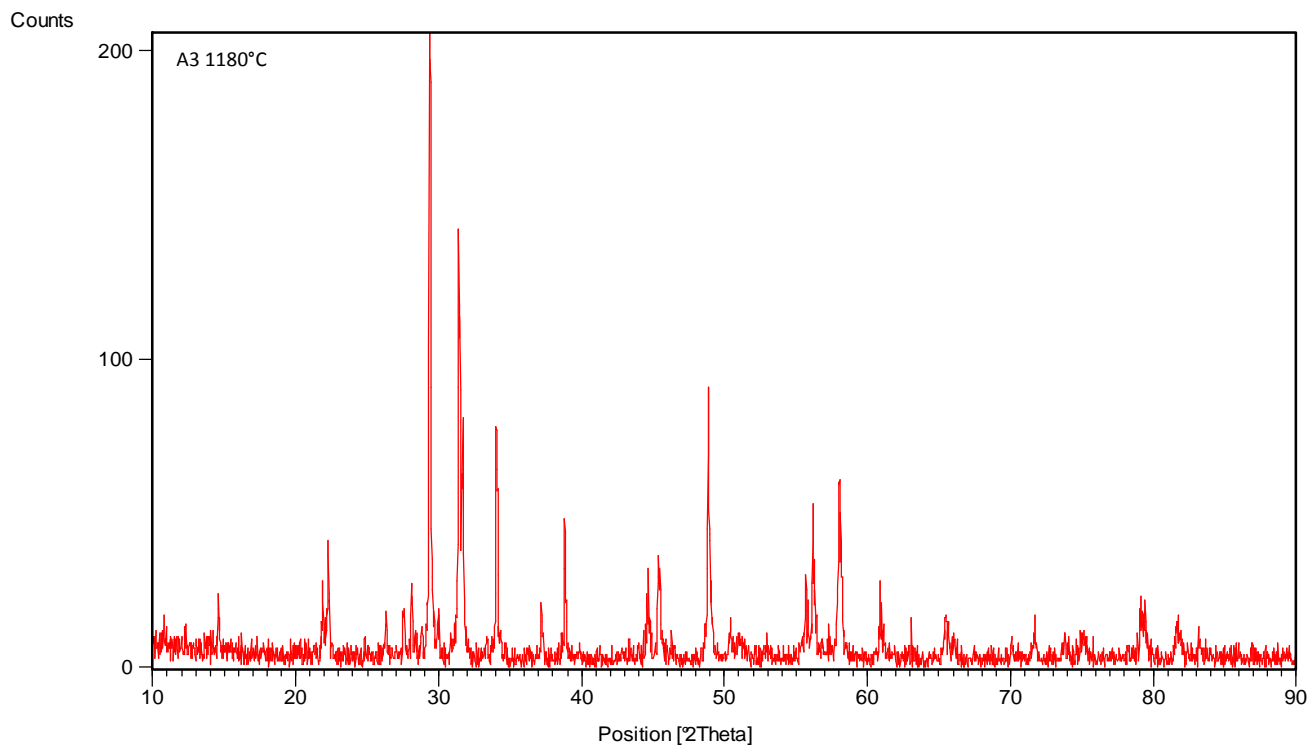
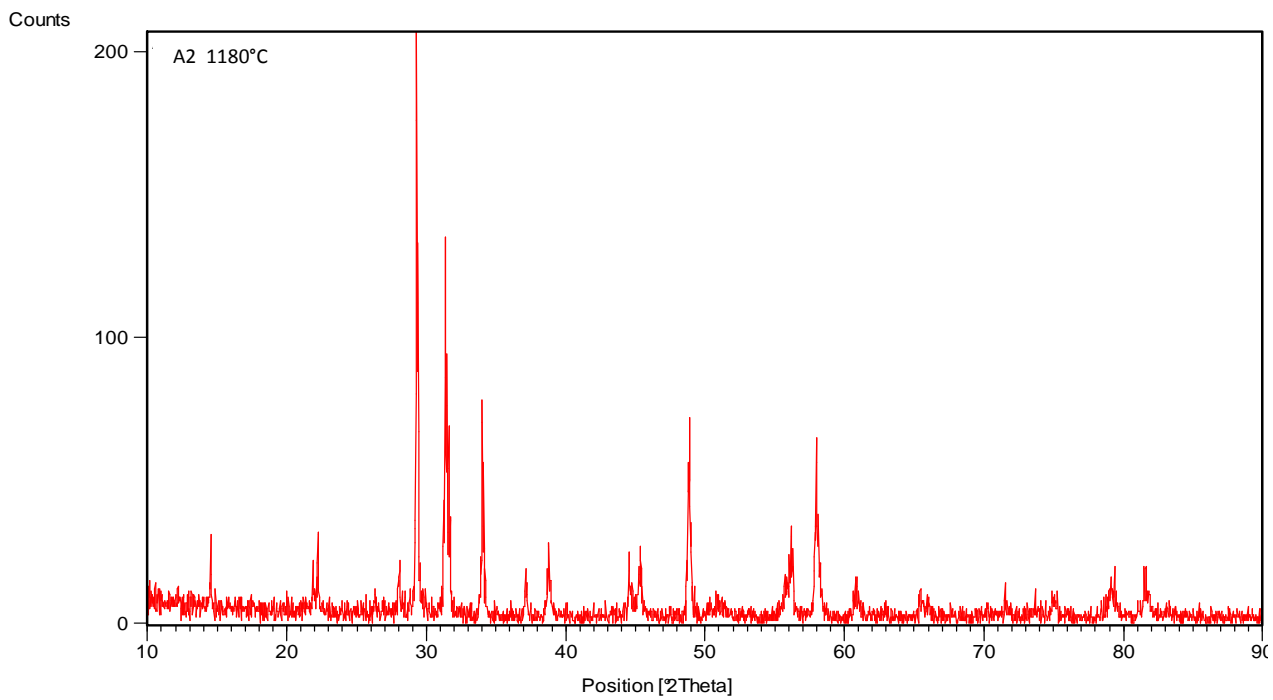
**Tableau III. 2 : Région de coexistence des phases Tétragonale –rhomboédrique et l'indexation des plans correspondant**

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

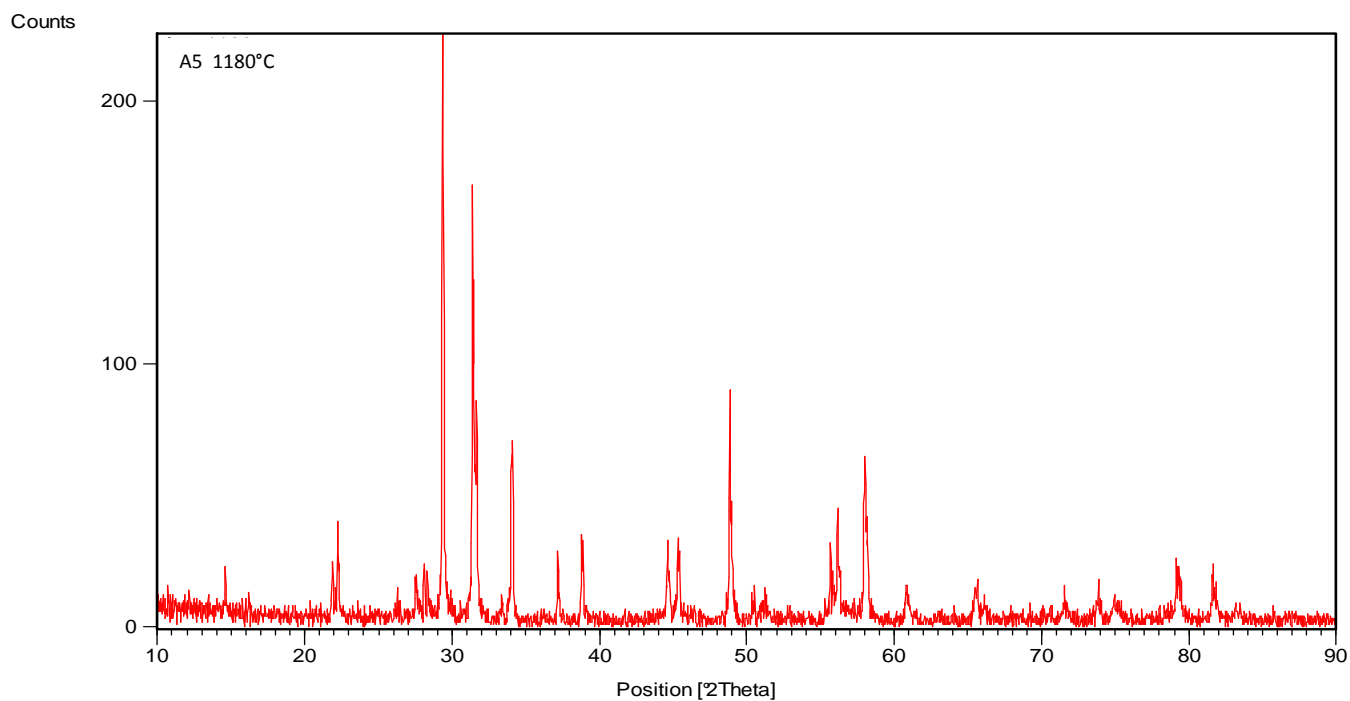
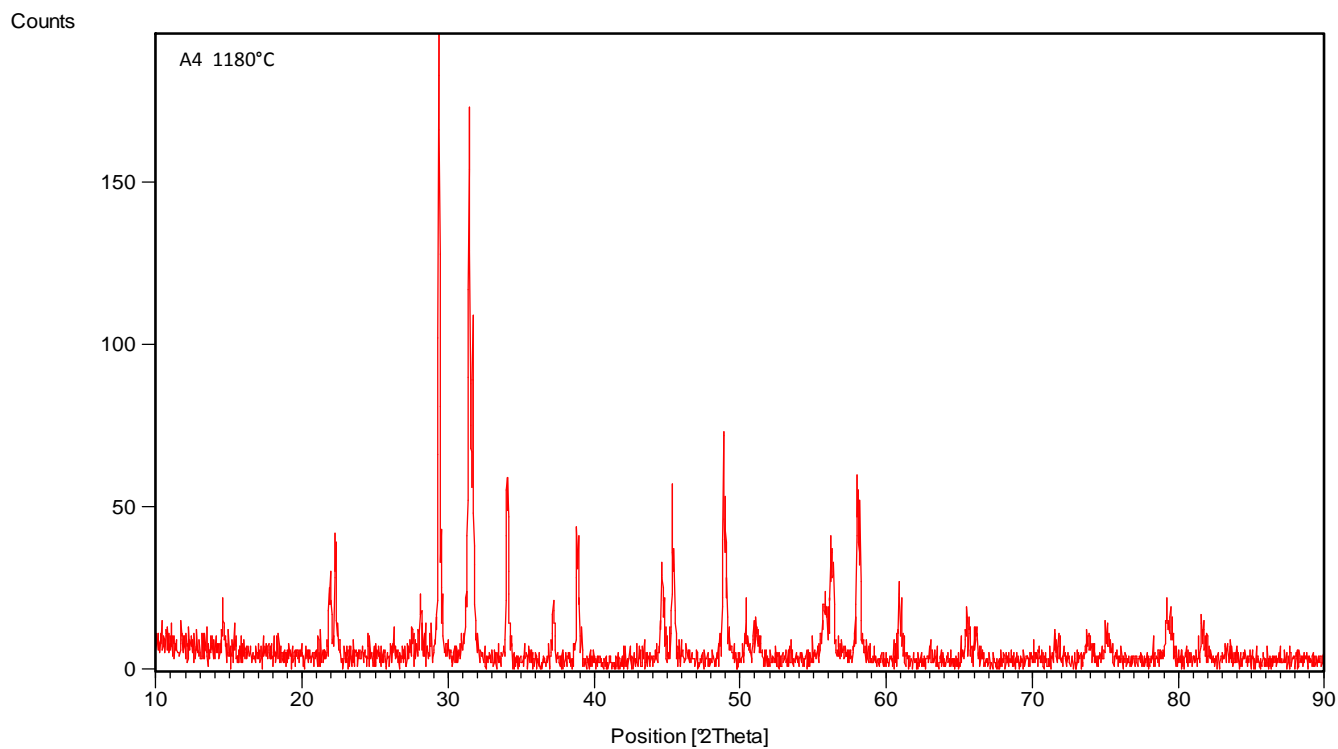
Les composés frittés  $(0.80-x)\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-0.20\text{PbZrO}_3$  sont soigneusement broyés, puis analysés par diffraction des rayons X pour établir les phases cristallographique : tétragonale, rhomboédrique et tétragonale – rhomboédrique. Les échantillons frittés ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre D8 ADVANCE (BRUKER) utilisant le rayonnement  $K_\alpha$  du cuivre ( $\lambda_{\text{Cu } K\alpha 1} : 1.54056 \text{ \AA}$ ). Les diagrammes de diffraction sont enregistrés dans le domaine angulaire  $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$  qui semble être suffisant pour l'identification des différentes phases. La diffraction du rayon X sur tous les échantillons de PZT-CNS est effectuée à l'ambiante.

Les résultats des rayons X concernant notre série de composition frittés à  $1100^\circ\text{C}$  et  $1150^\circ\text{C}$  (voir annexe ) et à  $1180^\circ\text{C}$ , sont illustrés sur la figure III. 8.









**Figure. III. 8 : les diagrammes de rayons X des céramiques de PZT-CNS frittés à 1180 °C**

**Tableau III.3: Nature des phases cristallographiques à 1180 °C**

| <b>Concentration en Ti%</b> | <b>Nature des phases</b> |
|-----------------------------|--------------------------|
| 30                          | T                        |
| 33                          | T                        |
| 36                          | T                        |
| 39                          | T+R                      |
| 42                          | T+R                      |

A partir de ces résultats, on constate qu'il y a une région où les deux phases T et R coexistent. Cette région est détectée pour les compositions :  $Ti = 39 \%$ ,  $Ti = 42 \%$ . Par contre les compositions correspondent à  $Ti \leq 36 \%$ , montre que le matériau obtenu est de structure tétragonale.

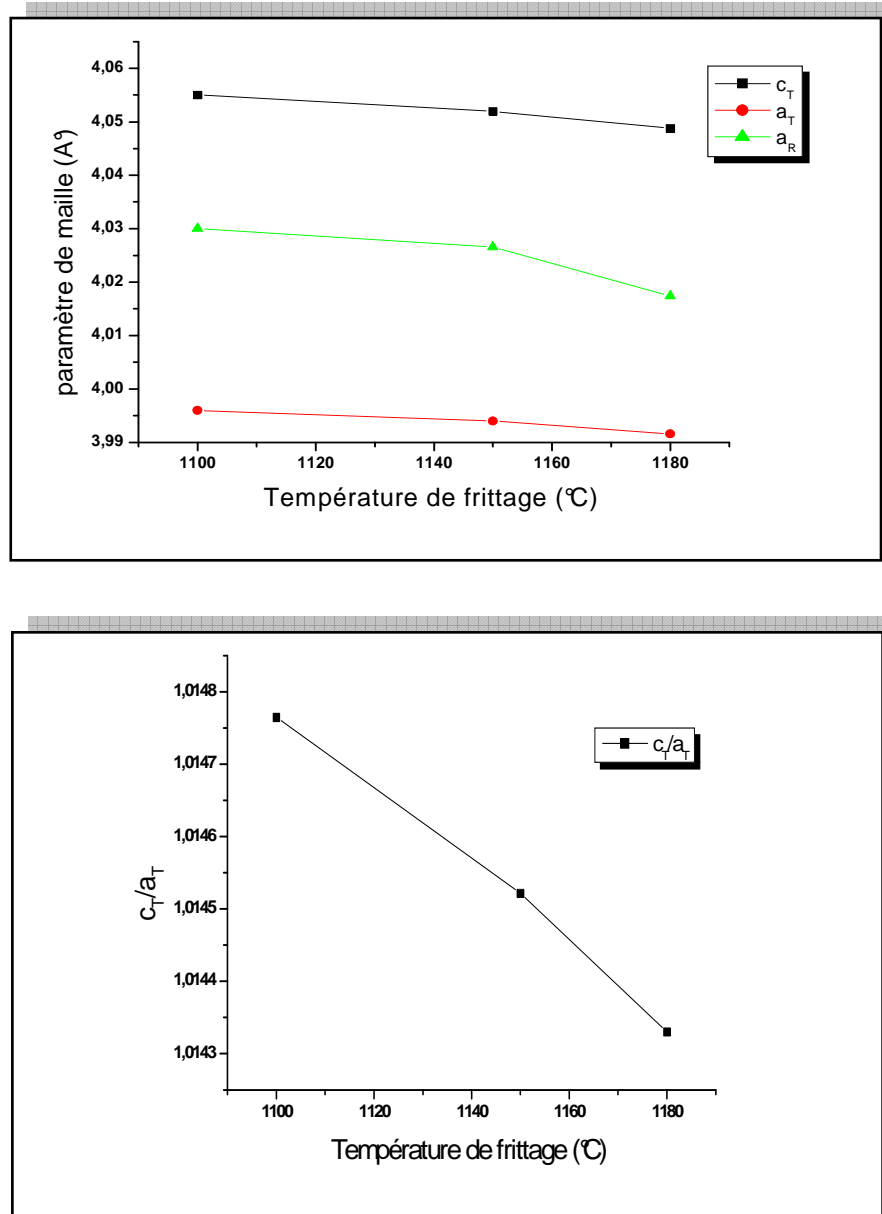
On constate aussi qu'il y a une phase parasite (pyrochlore) détectée pour tous les échantillons frittés à 1100, 1150 et 1180 °C, les pics de cette phase détectée à  $2\theta (^{\circ}) = 29.65, 34.40, 49.50, 59.1$ .

### **III.3-3- 2 Evolution des paramètres de maille des PZT-CNS**

#### **❖ Evolution des paramètres de maille en fonction de la température de frittage**

Compte tenu de l'intérêt que nous portons aux changements des paramètres de maille en fonction de la température, nous avons étudié l'influence de la température de frittage (à 1100°C, 1150°C, 1180°C) sur les paramètres de maille des deux structures tétragonale et rhomboédrique de l'échantillon N° 5 (20/42/38).

La figure III. 9 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.



**Figure III. 9 : Evolution des paramètres de maille et de rapport de distorsion de l'échantillon N° 5 (20/42/38) en fonction de la température de frittage**

On voit bien que la valeur de paramètre de maille ( $a_R$ ) a varié trié pue et reste presque la même lorsqu'on passe de la température de frittage de 1100 °C à 1180°C, et la même remarque pour les deux paramètres ( $a_T$ ,  $c_T$ ). La structure de PZT-CNS est stable, cette stabilité peut être reliée à la diminution du rapport de distorsion  $c_T/a_T$  à la température optimale 1180 °C.

### ❖ Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition

A une température fixe à 1180 °C, nous avons étudié l'évolution des paramètres de maille de la solution  $(0.80-x)\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-0.20\text{PbZrO}_3$  en fonction de la composition en Ti (figure III. 10). 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 Ti croît. La phase tétragonale montre que le paramètre  $a_T$  augmente et  $c_T$  diminue quand la concentration de Ti augmente. Le paramètre  $a_R$  de la phase rhomboédrique augmente avec l'augmentation de la concentration de Ti.

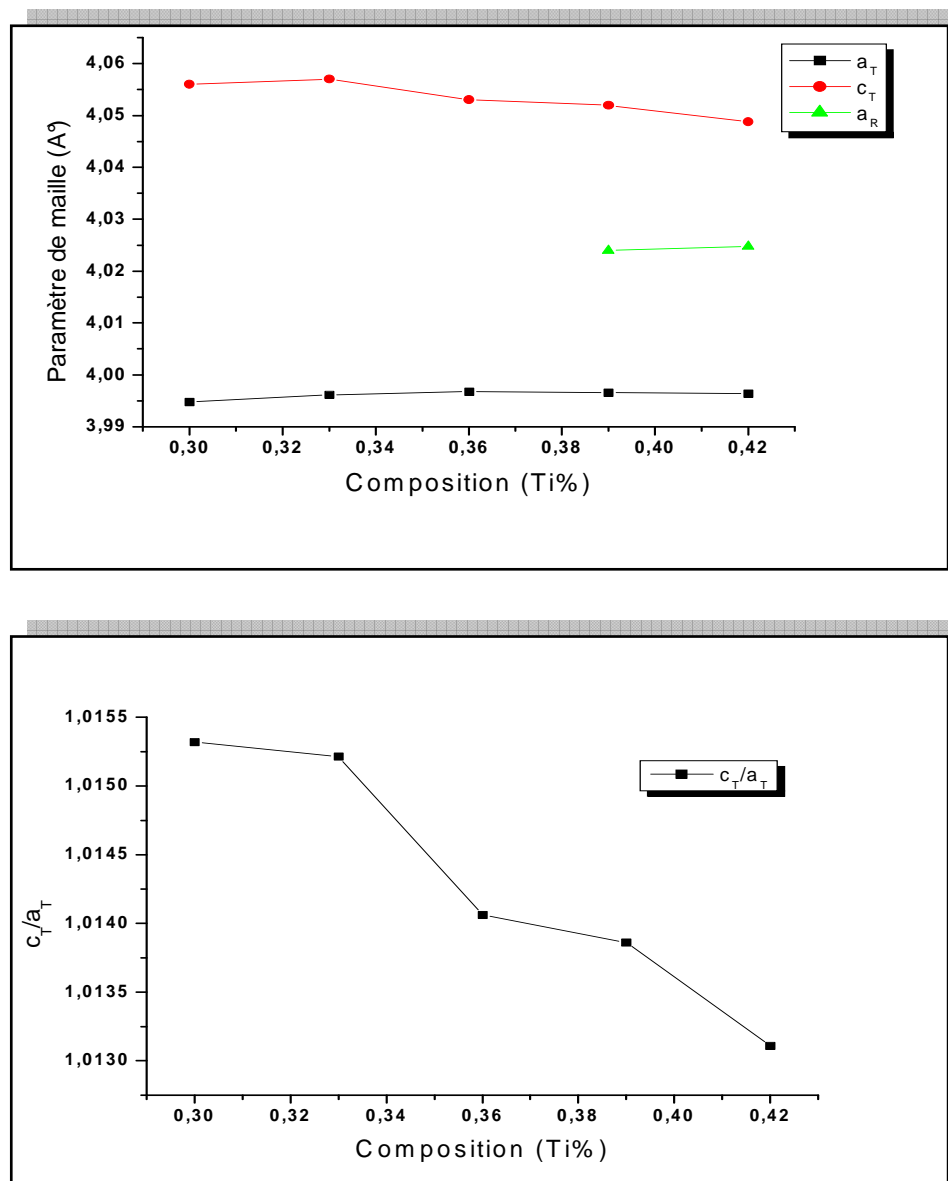


Figure III. 10: Evolution des paramètres de maille et de rapport de distorsion en fonction de la composition en Ti (%).

L'influence de la substitution de Zr/Ti sur les paramètres de la structure peut être expliquée par la différence entre les rayons ioniques du Ti et Zr (0,68 et 0,79 Å respectivement). Ceci ne peut pas fournir une totale homogénéité dans les solutions solides contenant les deux phases tétragonale et rhomboédrique.

### **III.3-4 Etude des propriétés diélectriques**

Lorsqu'on prend uniquement en considération les propriétés diélectriques, on choisit de préférence un matériau non polarisé, car cela permet d'obtenir une haute résistivité et une faible perte diélectrique. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un analyseur multifréquences LCR mètre combiné à un four programmable (0°C - 1200 °C) avec une vitesse de chauffage de 2 °C/min et à une fréquence de 1KHz.

#### **III.3-4-1 La constante diélectrique ( $\epsilon_r$ )**

##### **❖ Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage**

L'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage pour l'ensemble des échantillons est représentée par la figure III. 11. On constate que la permittivité diélectrique augmente avec l'augmentation de la température de frittage, et atteint des valeurs maximales à 1180 °C.

L'échantillon N° 5 (20/42/38) présente une meilleure valeur de la constante diélectrique (290,15941) comparable avec des autres valeurs de compositions frittées à 1180 °C.

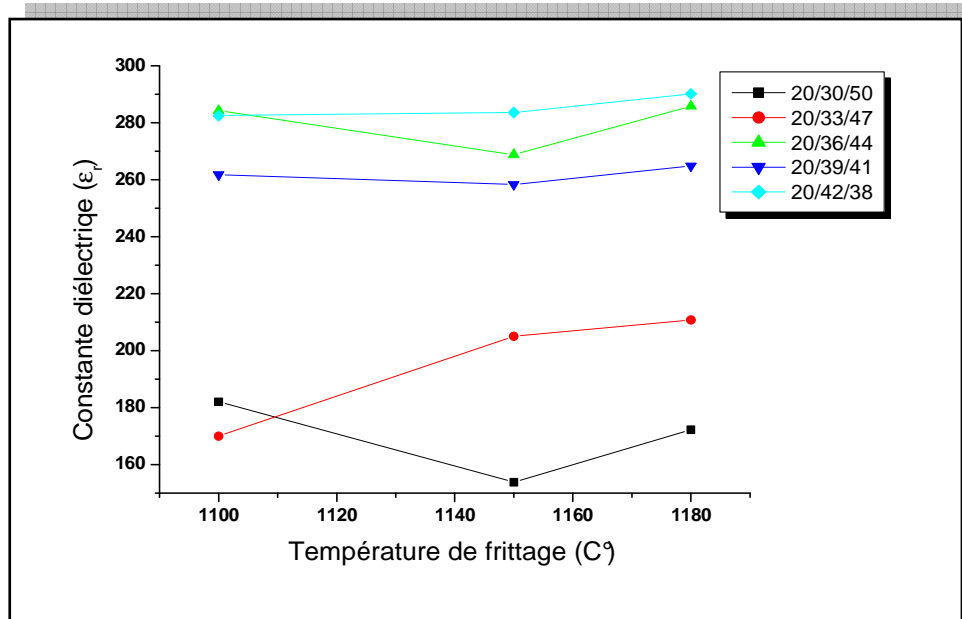


Figure III. 11 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température de frittage

### ❖ Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température

Les mesures de la variation de la constante diélectrique en fonction de la température ont pour principale objectif de : déterminer et comparer la température de transition ferroélectrique-paraélectrique pour les échantillons dopés.

Les figures III. 12 (a, b, c) donne l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour 1KHz comme fréquence de mesure, les résultats sont donnés pour les températures de frittage 1100, 1150, 1180 °C. Les courbes ci-dessous montre que les différents échantillons gardent pratiquement la même allure quelque soit la température de frittage.

La constante diélectrique  $\epsilon_r$  augmente avec l'augmentation de la température dans le domaine ferroélectrique, elle passe par un maximum qui correspond à la température de curie, puis décroît dans la zone où la céramique n'est plus ferroélectrique. Notons que, l'échantillon N° 3(20/39/41), présente une valeur de la constante diélectrique allant jusqu'à 3800,32 et l'échantillon N°5 (20/42/38), sa constante diélectrique est de 4262,48 à la température de frittage 1180 °C.

Les échantillons N° 1(20/30/50) et N°2 (20/33/47) à la température de frittage 1100 et 1150°C et l'échantillon N° 4 (20/39/41) à la température de frittage 1180 °C présente une

exception dans L'évolution de  $\epsilon_r(T)$ . La constante diélectrique augmente continûment en fonction de la température, donc ces échantillons ne possèdent pas un point de curie pour une température comprise entre (0, 450 °C) [19,20].

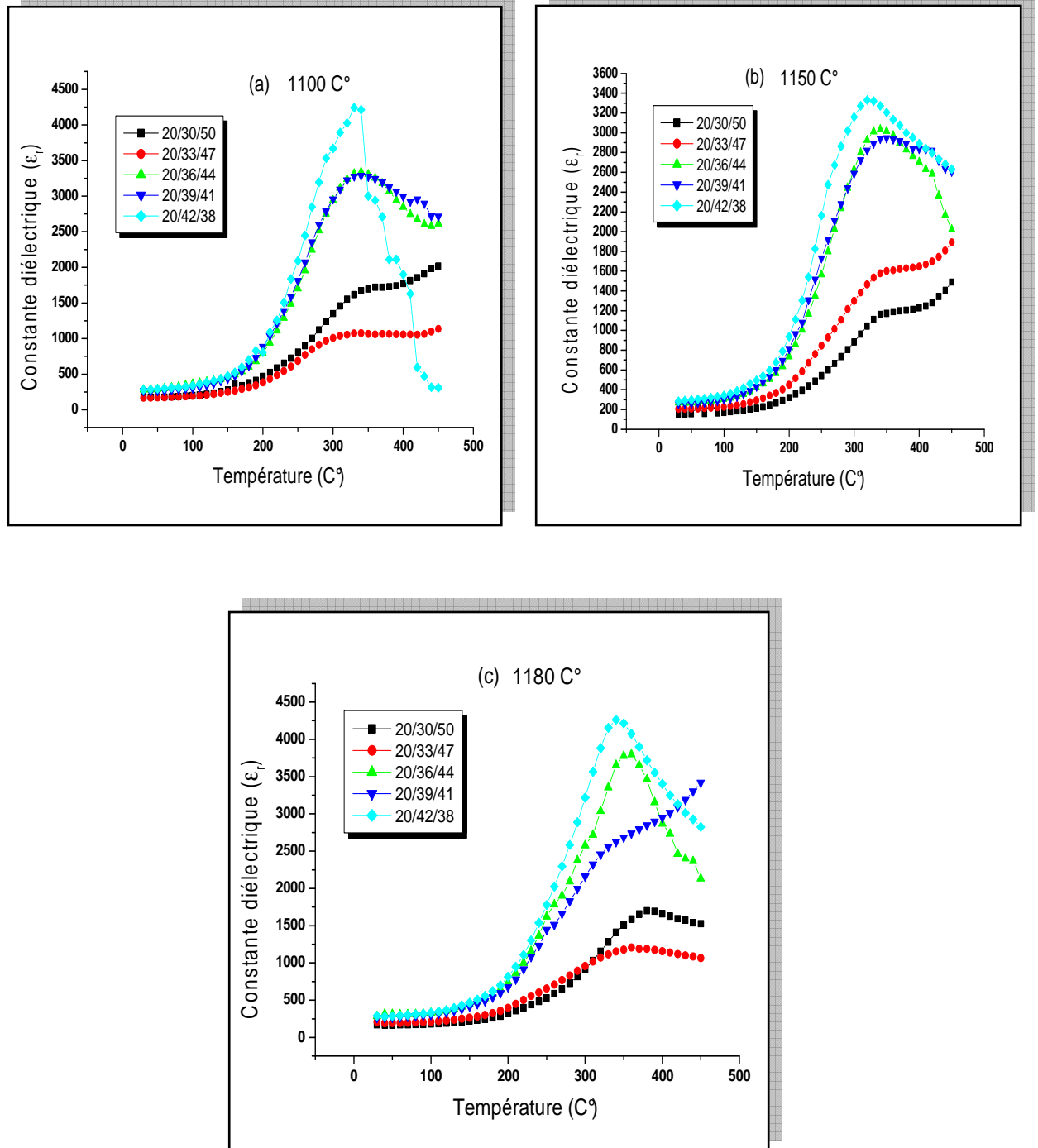


Figure III. 12 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons : a) 1100 °C, b) 1150 °C, c) 1180 °C

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

La température de transition  $T_c$  correspond à la valeur maximale du pic de la constante diélectrique. La figure III. 13 donne l'évolution de la température de curie en fonction de la concentration de Ti (%) pour les trois températures de frittage. On observe que pour les deux températures de frittage 1100 °C, et 1180 °C la température de curie diminue lorsque la concentration en Ti croît. On constate qu'à la température de frittage 1180 °C, les températures de curie des compositions de Ti près de la FMP (d'après les résultats des DRX) sont différentes : l'échantillon N° 3 (20/36/44)  $T_c = 360$  °C, N° 5 (20/42/38)  $T_c = 340$  °C.

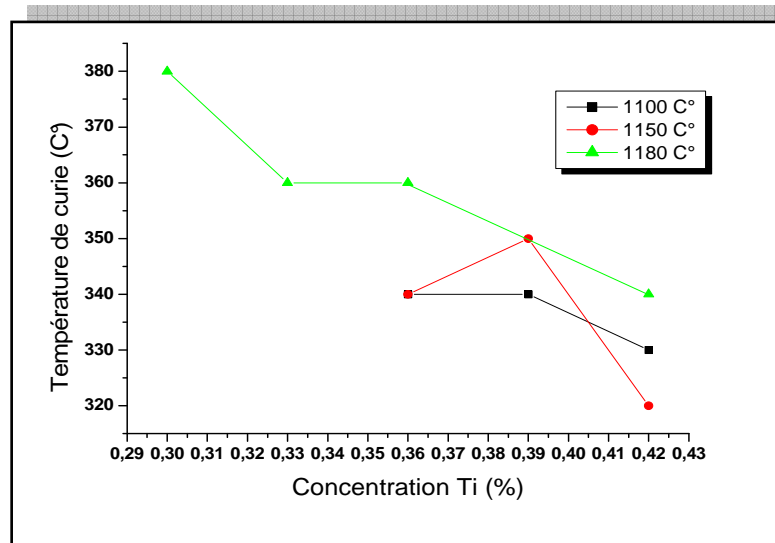


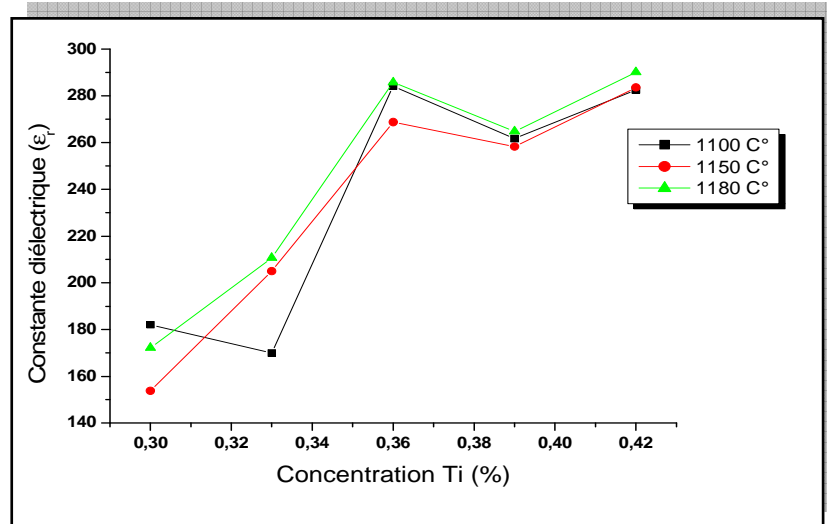
Figure III. 13 : Evolution de la température de curie en fonction de la composition en Ti %

### ❖ Evolution de la constante diélectrique en fonction de la composition en Ti

Le rapport  $Zr/Ti$  joue un rôle important sur les propriétés diélectrique des céramiques de type PZT, car au voisinage de la frontière morphotropique de phase, la constante diélectrique devient de plus en plus élevée [21]. La figure III. 14 présente la variation de la constante



diélectrique en fonction de la composition en Ti aux températures de frittage 1100 °C, 1150 °C et 1180 °C.



**Figure III. 14 : Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la composition en Ti aux différentes températures de frittage.**

Pour les température de frittage 1100 °C, 1150 °C et 1180 °C, la constante diélectrique augmente progressivement avec l'augmentation de la composition et prend un maximum de 290,15 pour l'échantillon N° 5 (20/42/38) incluse dans la FMP à la température 1180 °C. ce maximum d'activité diélectrique peut être expliqué par la présence de plusieurs directions de polarisation spontanée relative à l'existence des deux structures rhomboédrique et tétragonale [22,24].

### ❖ Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence

Les courbes de la figure III. 15(a.b.c) montrent la variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes températures de frittage (1100°C, 1150 et 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.

Certains auteurs [25,26] expliquent la valeur maximale de la constante diélectrique à température ambiante et à des valeurs faibles de fréquence des différents types de polarisations.

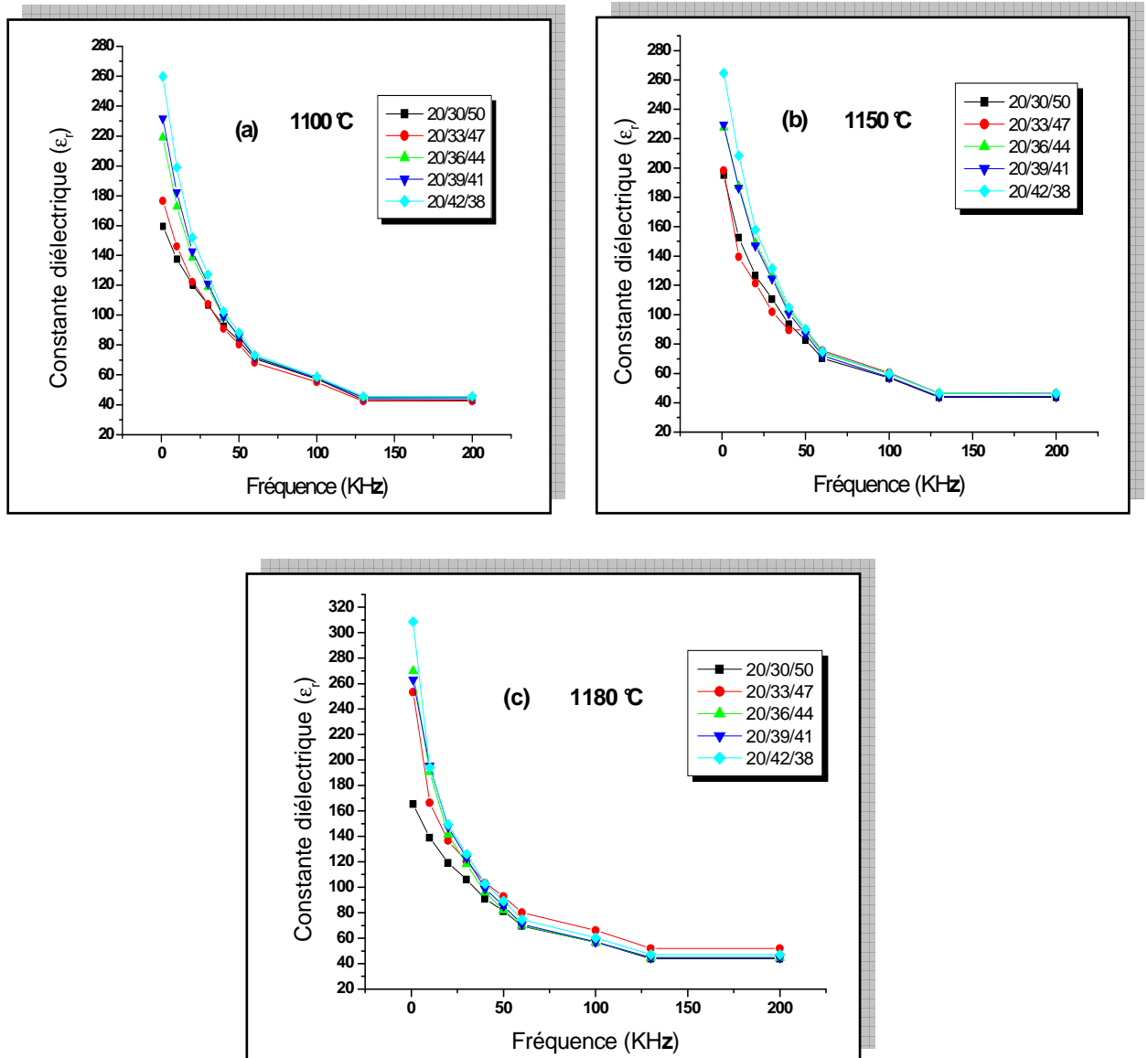


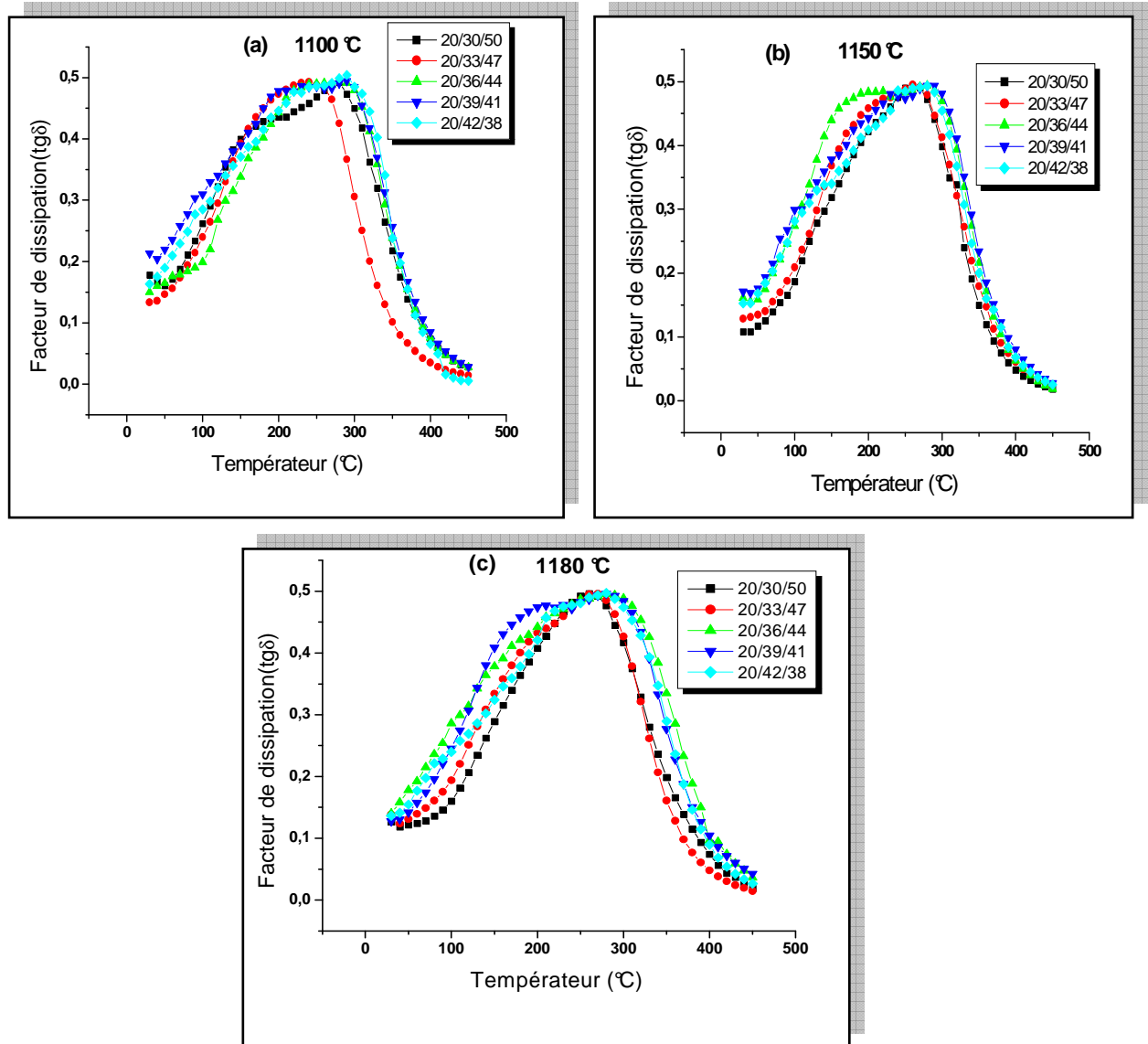
Figure III. 15: Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence aux différentes températures de frittage :a) 1100, b) 1150, c) 1180 °C

### III.3-4-2 Facteur de dissipation (pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ )

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

## ❖ Evolution de $\text{tg}\delta$ en fonction de la température

Ce facteur qui varie selon la température et la fréquence, joue un rôle important particulièrement dans les circuits à hautes fréquences. Les courbes de la figure III. 16 (a, b, c) présente la variation du facteur de dissipation en fonction de la température pour tous les échantillons frittés aux différentes températures (1100, 1150 et 1180 °C) et à une fréquence de mesure constante de 1KHz.



**Figure III. 16: Variation du facteur de dissipation en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons frittés à : a)1100 °C, b)1150 °C, c)1180 °C**

Les courbes donnent les variations de  $\text{tg}\delta$  gardent la même forme (allure) quand on fait varier la température de frittage. L'existence d'une transition de phase F-P se traduit sur ces

courbes par une variation plus ou moins brutale des pertes diélectriques.

L'angle des pertes croît avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur maximale à la température de transition, qui traduit un maximum des pertes diélectrique du mélange, puis il diminue. Cette diminution causée par l'augmentation de la température entraîne une détérioration des propriétés du matériau qui sont liées au mouvement des murs de domaines [27,28].

### ❖ Etude du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage

La figure III. 17 représente la variation de l'angle des pertes en fonction de la température de frittage (1100°C, 1150 et 1180 °C). On constate que le facteur de dissipation décroît avec l'augmentation de la température de frittage jusqu'à atteindre des valeurs minimales à la température 1180 °C pour l'ensemble des échantillons. A cette température, l'angle des pertes est presque négligeable pour l'échantillon N° 5 (de l'ordre 0,1162) comparable avec les autres valeurs de différents échantillons.

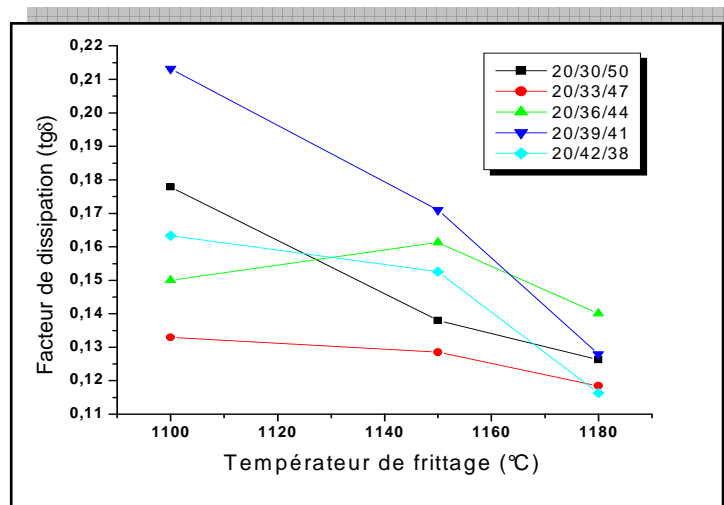
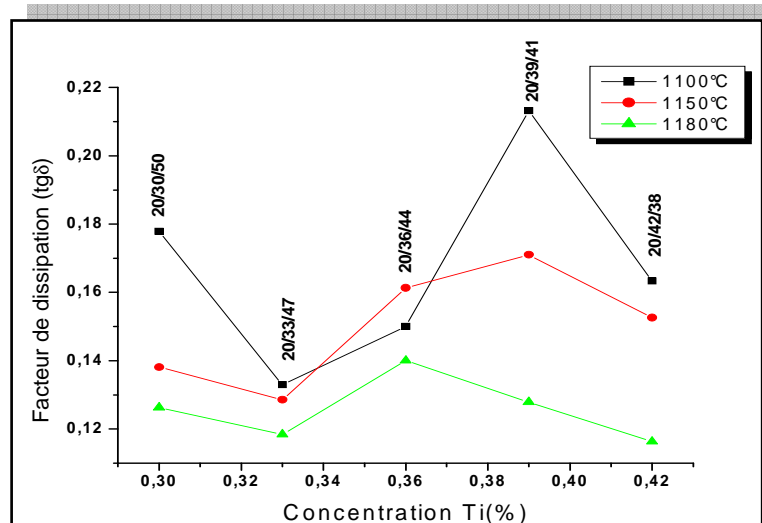


Figure III. 17 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la température de frittage.

### ❖ Etude du facteur de dissipation en fonction de la composition en Ti

La figure III. 18 montre l'évolution des pertes diélectrique en fonction du taux de Ti pour l'ensemble des échantillons frittés aux différentes températures (1100, 1150, 1180 °C).



**Figure III. 18: Variation du facteur de dissipation en fonction de la composition Ti %**

On remarque qu'il y a sur la figure III. 18 une diminution des pertes diélectrique avec l'augmentation de la composition , de l'échantillon N° 1 à l'échantillon N°2, puis une augmentation des pertes diélectrique de l'échantillon N°2 à l'échantillon N° 4, à partir de la composition 20/39/41 (échantillon N°4) pour la température de frittage 1100,1150 °C et à partir de la composition 20/36/44 (échantillon N°3) pour la température de frittage 1180 °C, on note une diminution de ces pertes jusqu'à atteindre des valeurs minimales au voisinage de la frontière morphotropique de phase (échantillon N°5) . Cette constatation a été observée pour les échantillons frittés à 1180 °C.

### ❖ 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 aux différentes températures est illustrée par les courbes de la figure III. 19 (a), (b), et (c).

Sur ces figures, on peut observer très clairement que les valeurs du facteur de dissipation diminue au fur et à mesure que la fréquence augmente, ceci caractérise un comportement normale pour les ferroélectrique en générale [29,30].

Le résultat tiré à partir de ces courbes est : aux basses fréquences (1 à 100 KHz) les pertes diélectrique sont très importantes qu'aux hautes fréquences, elles deviennent presque négligeables à 200 KHz.

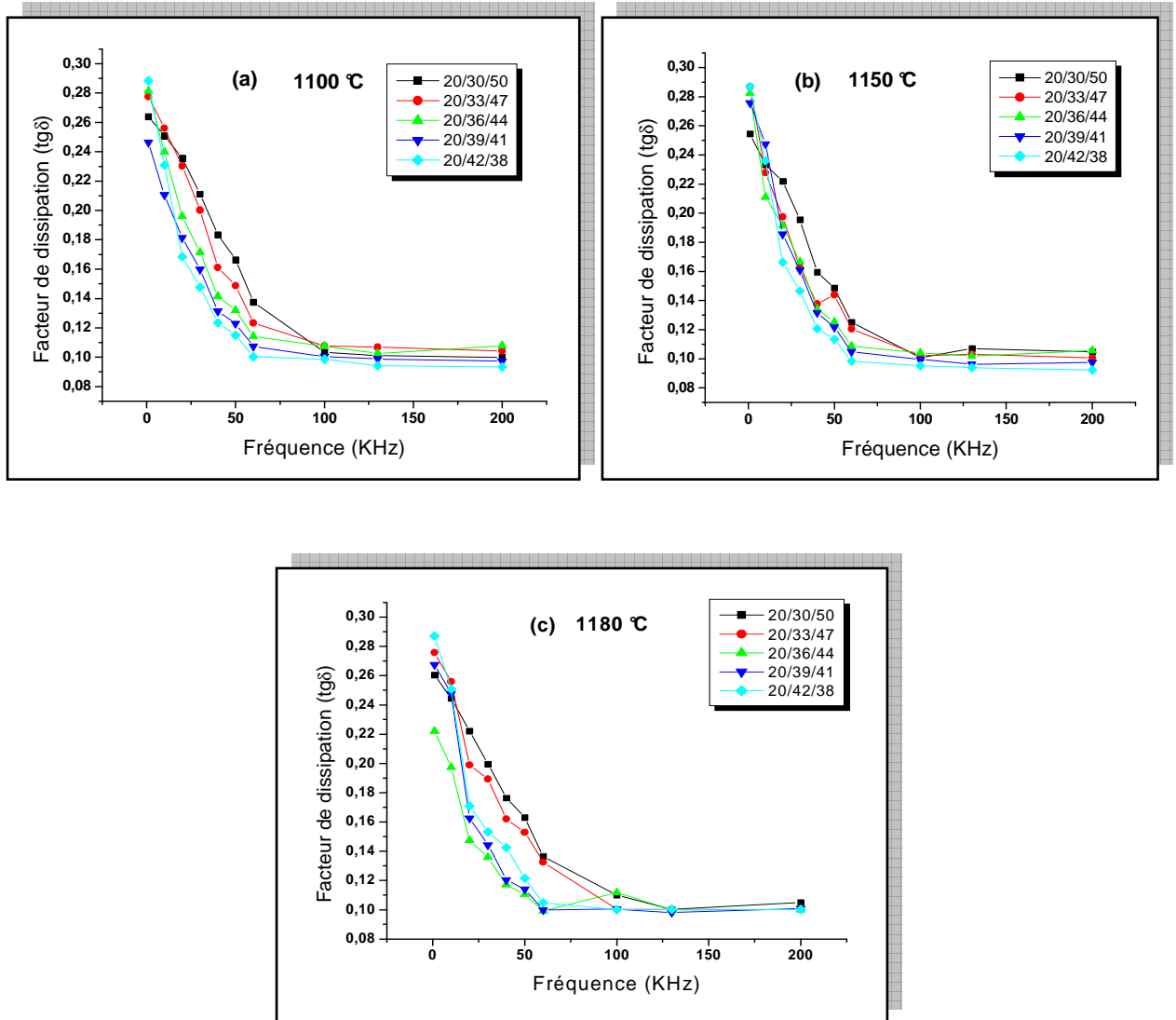
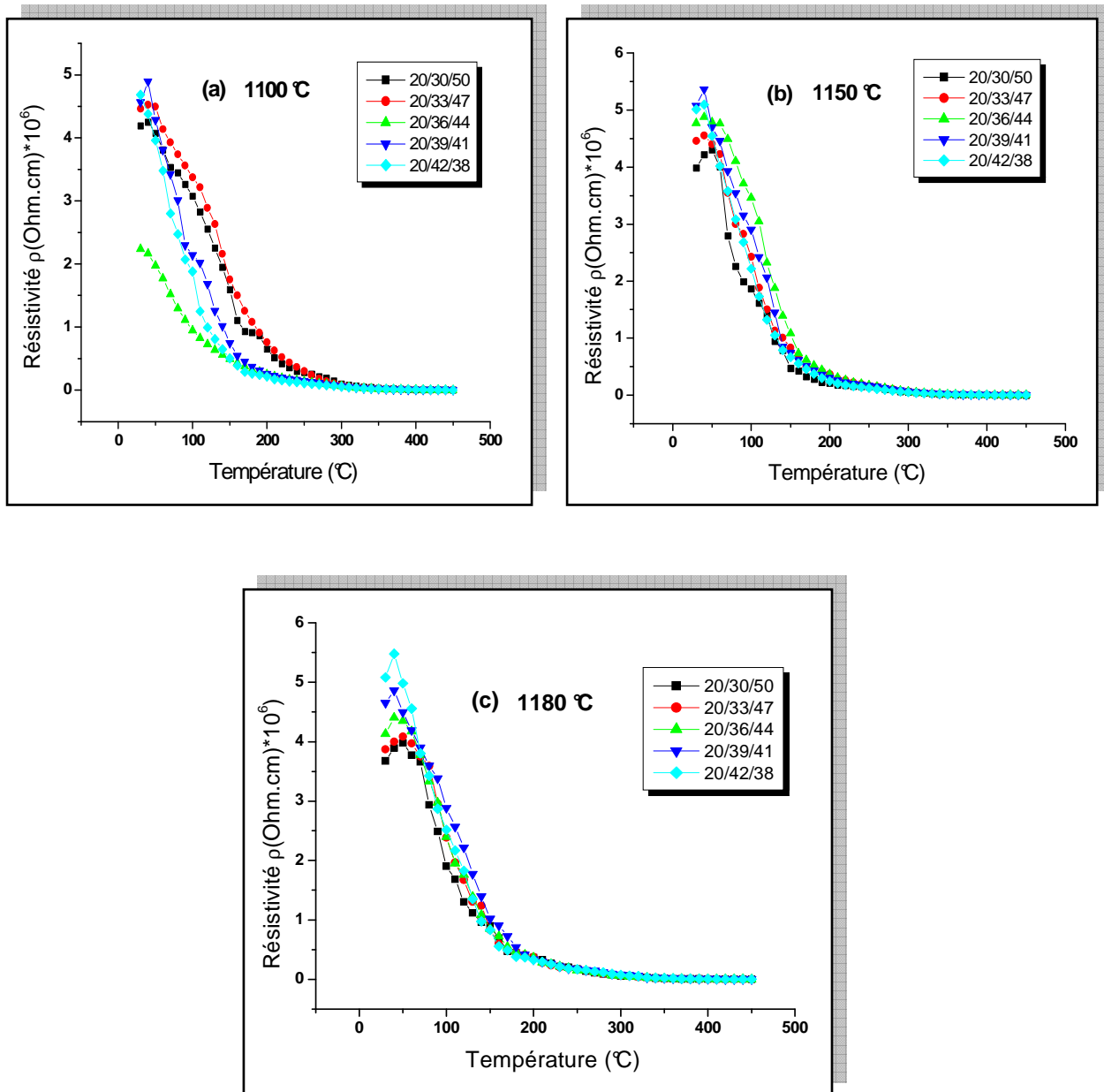


Figure III. 19 : Evolution de l'angle des pertes diélectrique en fonction de la fréquence pour tous les échantillons.

### III.3-4-3 La résistivité ( $\rho$ ) et la conductibilité électrique ( $\gamma$ )

#### ❖ Etude de la résistivité et la conductibilité en fonction de la température

L'étude de la variation de la résistivité et de la conductibilité en fonction de la température pour l'ensemble des échantillons frittés à différentes températures (1100°C, 1150 et 1180 °C) est représentée sur les figures III. 20 et III. 21.



**Figure III. 20 : Variation de la résistivité en fonction de la température : a) 1100  $^{\circ}\text{C}$ , b) 1150  $^{\circ}\text{C}$ , c) 1180  $^{\circ}\text{C}$ .**

Sur les courbes  $\rho = f(T)$ , on constate que la résistivité des matériaux de type PZT diminue avec l'augmentation de la température, car à haute température l'énergie thermique peut être suffisante pour rompre quelques liaisons ioniques ou covalentes et entraîne une certaine mobilité des ions. Par exemple, la résistivité décroît de plus en plus pour l'échantillon N° 5 (20/42/38) à la température de frittage 1180  $^{\circ}\text{C}$  (à 30  $^{\circ}\text{C}$ ,  $\rho = 5.079 \times 10^6 \text{ Ohm.cm}$ , à 450  $^{\circ}\text{C}$ ,  $\rho = 0.00139 \times 10^6 \text{ Ohm.cm}$ ).

La présence des dopants ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) entraîne des effets sur la diminution de la résistivité du matériau et par conséquent augmente sa conductibilité. Ceci est dû à la non stœchiométrie du matériau après le dopage qui engendre l'apparition des sites vacants (en Pb ou en O). Ces sites vacants augmentent le nombre de charges dans le matériau ce qui décroît la résistivité du matériau.

En revanche, La conductibilité électrique varie en sens inverse de la résistivité, elle croît avec l'augmentation de la température, par exemple l'échantillon N°5 (20/42/38) à la température de frittage  $1180\text{ °C}$  à  $30\text{ °C}$   $\gamma = 0,1968 \cdot 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , à  $450\text{ °C}$   $\gamma = 714,3367 \cdot 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .

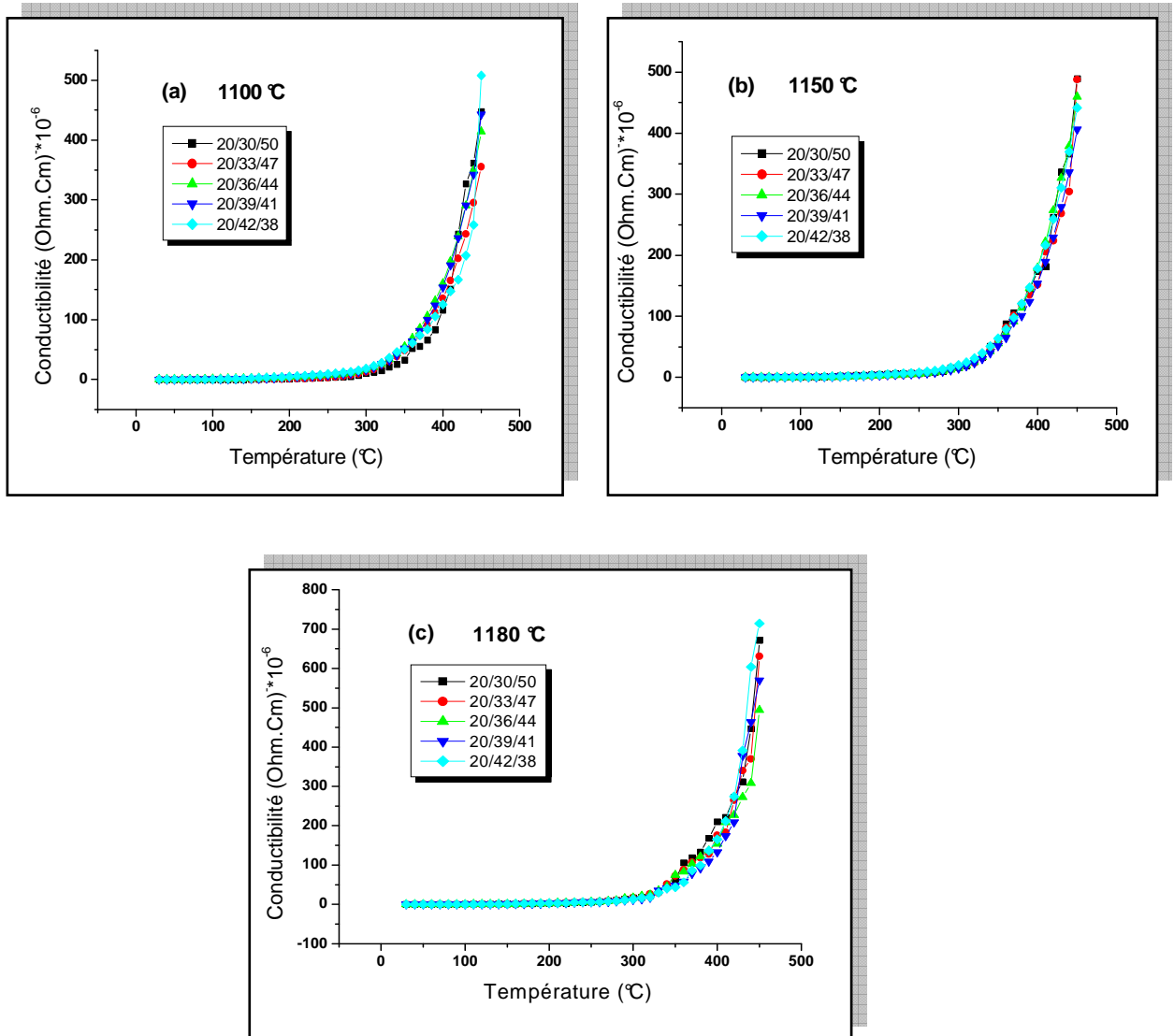


Figure III. 21 : Variation de la conductibilité en fonction de la température :

a)  $1100\text{ °C}$ , b)  $1150\text{ °C}$ , c)  $1180\text{ °C}$ .



### ❖ Etude de la résistivité en fonction de la température de frittage

La figure III. 22 donne l'effet de température de frittage sur la variation de la résistivité pour l'ensemble des échantillons. Ces courbes montrent une augmentation de la résistivité en fonction de la température de frittage de 1100 °C à 1150 °C, puis elle diminue à 1180 °C. Sauf l'échantillon N° 5(20/42/38) montre un caractère réversible du phénomène.

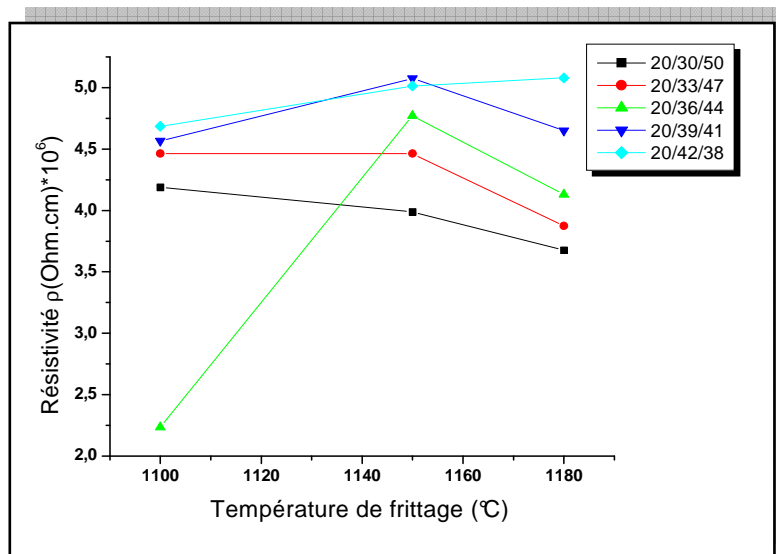


Figure III. 22 : Variation de la résistivité en fonction de la température de frittage.

### ❖ Etude de la résistivité en fonction du taux de titane

La figure III. 23 présente l'évolution de la résistivité en fonction de la concentration de Ti, cette mesure a été réalisée sur l'ensemble des échantillons frittés aux différentes températures (1100, 1150, 1180 °C). Ces courbes montrent que la résistivité augmente avec l'augmentation de la composition en Ti, sauf les échantillons frittés à 1100 °C montrent une variation de la résistivité d'une façon aléatoire avec l'augmentation de la composition en Ti.

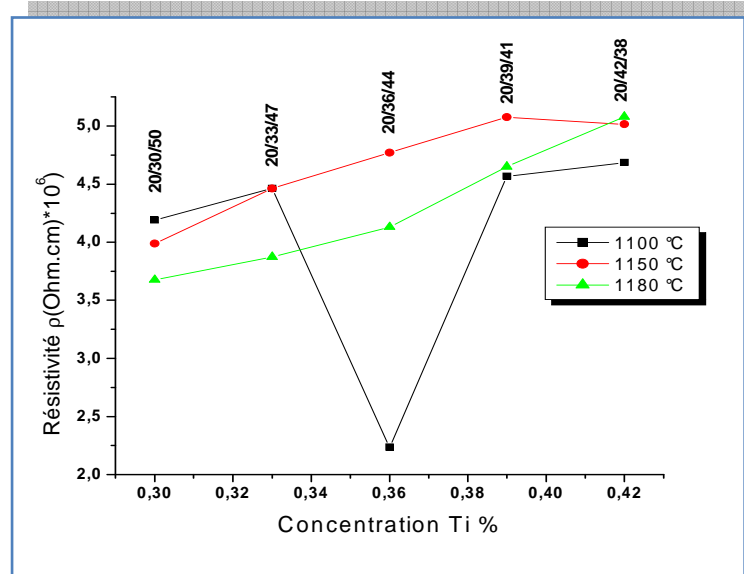


Figure III. 23 : Variation de la résistivité en fonction de la composition en Ti %

### III.3-5 La rigidité électrique

La mesure de la rigidité électrique a été faite pour tous nos échantillons frittés aux différentes températures, par application d'une haute tension qui augmentent progressivement (de 0 à 6 KV) jusqu'au claquage.

L'ensemble des résultats qui concerne la rigidité électrique des différents échantillons sont présentés dans le tableau III.3.

Tableau III.4 : Valeurs de la rigidité électrique des différents échantillons frittés aux différentes températures

| N° D'échantillon | La tension de claquage (KV/mm)  | La tension de claquage (KV/mm)  | La tension de claquage (KV/mm)  |
|------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|                  | T <sub>Frittage</sub> = 1100 °C | T <sub>Frittage</sub> = 1150 °C | T <sub>Frittage</sub> = 1180 °C |
| N° 1 (20/30/50)  | 2.5                             | 3.4                             | 4.2                             |
| N° 2 (20/33/47)  | 2.8                             | 4.2                             | 4.2                             |
| N° 3 (20/36/44)  | 3                               | 4.5                             | 5.1                             |
| N° 4 (20/39/41)  | > 6                             | 3.1                             | > 6                             |
| N° 5 (20/42/38)  | 3.1                             | 4.9                             | 5.2                             |

### III.3-6 Etude des propriétés piézoélectriques

A fin de confirmer les résultats obtenus par l'étude morphologique des céramiques PZT-CNS, l'analyse par diffraction des rayons X et l'étude des propriétés diélectriques, nous avons étudié les propriétés piézoélectriques des céramiques PZT-CNS pour nos échantillons.

Après 24 heures de l'opération de la polarisation, les coefficients piézoélectriques sont déterminés par la méthode de résonance- antirésonance pour une fréquence de mesure 1KHz.

#### III.3-6-1 Le facteur de couplage électromécanique planaire $K_p$

##### ❖ Evolution de $K_p$ en fonction de la température de frittage

La figure III. 24, montre l'évolution du facteur de couplage  $K_p$  pour nos échantillons en fonction de la température de frittage.

Ce facteur augmente de manière presque linéaire avec l'augmentation de la température de frittage, elle atteint un maximum de 0.756 pour l'échantillon N°3, 0.781 pour l'échantillon N°4 et 0.882 pour l'échantillon N°5 à la température de frittage 1180 °C, ce qui confirme que 1180 °C est la température de frittage optimale.

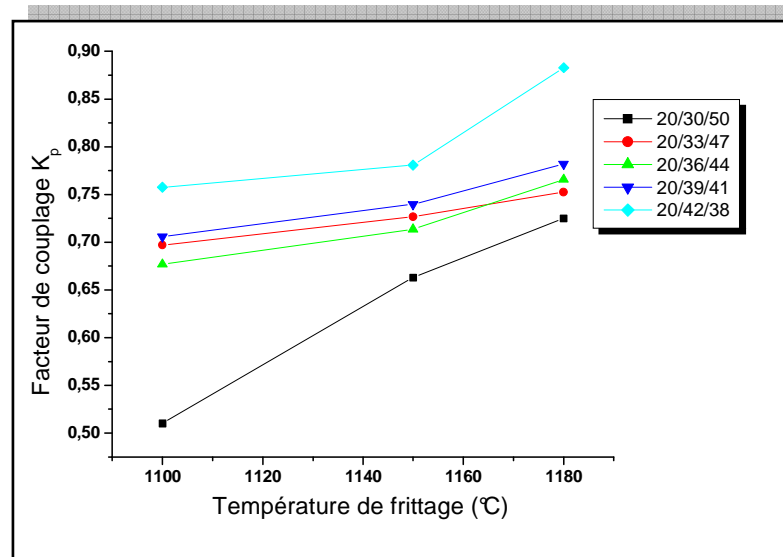


Figure III. 24 : Variation du facteur de couplage en fonction de la température de frittage.

### ❖ Evolution de $K_p$ en fonction du taux de Titane

La variation du facteur de couplage électromécanique  $K_p$  est très sensible à la variation de la composition (changement de phase T, R, T+R), la figure III. 25 représente l'évolution de  $K_p$  en fonction du Zr/Ti à  $T_F = 1180$  °C.

On constate une augmentation du facteur de couplage avec l'augmentation du taux de Ti jusqu'à atteindre une valeur maximale à Ti = 42% ( $K_p = 0.882$ )

Heywang [31] et Isupov [32] ont expliqué l'augmentation de  $K_p$  par la prétention suivante :

Pendant la polarisation du matériau, le degré d'alignement des domaines augmente ( $K_p$  augmente) et devient plus élevé dans la région de coexistence des phases tétragonale et rhomboédrique. Cette prétention a été soulignée et confirmée par Dantsiger et Fesenko [33].

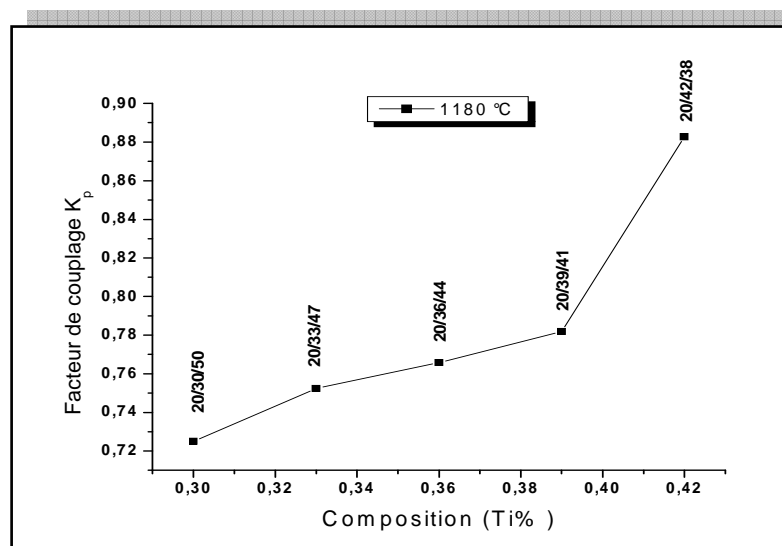


Figure III. 25 : Variation du facteur de couplage en fonction de la composition en Ti%

### ❖ Evolution de $K_p$ en fonction de la température

La variation de  $K_p$  en fonction de la température pour la composition N° 5 (20/42/38) est illustrée par la figure III. 26. On observe une diminution progressive du facteur de couplage  $K_p$  jusqu'à atteindre une valeur minimale à 300 °C ( $K_p = 0,554$ ).

La diminution de  $K_p$  est due au fait que l'augmentation de la température favorise la mobilité des ions, ceci engendre un bouleversement progressif des dipolaires qui s'orientent au hasard.

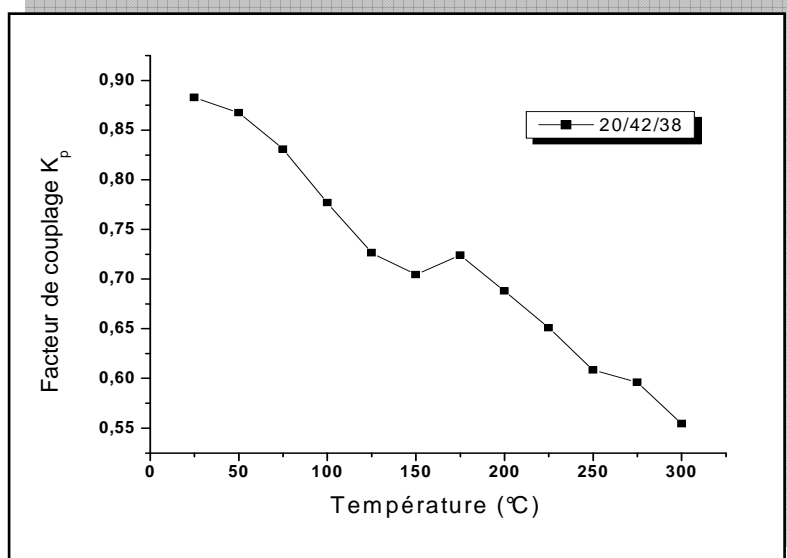


Figure III. 26 : Variation du facteur de couplage en fonction de la température.

### III.3-6-2 Le coefficient piézoélectrique de charge $d_{31}$

#### ❖ Variation de $d_{31}$ en fonction de la composition en Ti

La figure III. 27. montre la variation du coefficient piézoélectrique de charge  $d_{31}$  en fonction de la composition en Ti à la température de frittage 1180 °C. On remarque clairement que ce coefficient croit avec l'augmentation du taux de Ti et prend des valeurs maximales aux compositions incluses dans la FMP (échantillon N°4 et N°5).

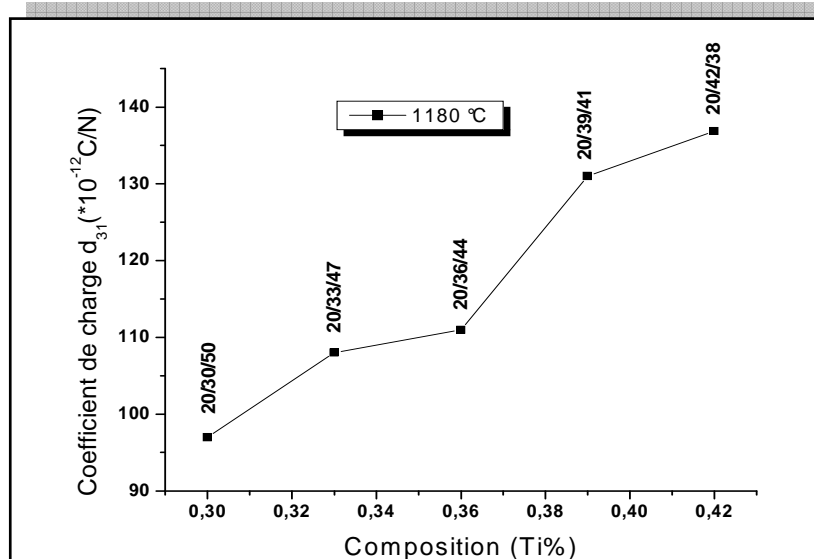
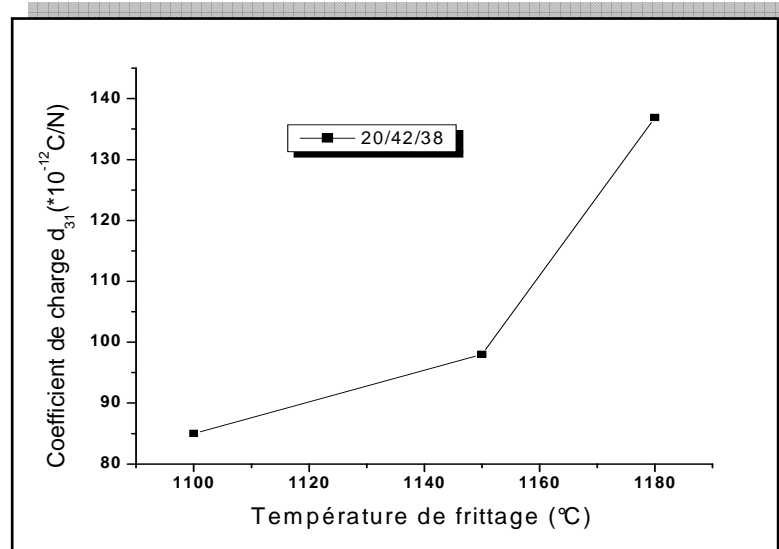


Figure III. 27 : Variation du coefficient de charge en fonction de la composition en Ti.

A la région de transition (T+R), la piézoélectricité atteint sa valeur maximale. Ceci est dû aux interactions piézoélectriques des cinq domaines existants ( $71^\circ$ ,  $109^\circ$ ,  $180^\circ$  pour la phase rhomboédrique et  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  pour la phase tétragonale).

### ❖ Variation de $d_{31}$ en fonction de la température de frittage

L'effet de la température de frittage sur la variation de  $d_{31}$  pour l'échantillon (20/42/38) est représenté sur la figure III. 28.



**Figure III. 28 : Variation du coefficient de charge en fonction de la température de frittage.**

Cette courbe montre une augmentation du coefficient de charge  $d_{31}$  avec l'augmentation de la température de frittage jusqu'à atteindre une valeur maximale à la température de frittage optimale. Cette augmentation du coefficient  $d_{31}$  est expliquée par l'augmentation de la taille des grains durant le frittage à haute température [34].

### ❖ Variation de $d_{31}$ en fonction de la température

Si l'on trace l'évolution du coefficient de charge ( $d_{31}$ ) de la composition (20/42/38) en fonction de la température (fig. III. 29), on constate que ce coefficient diminue légèrement au début avec l'augmentation de la température jusqu'à  $75^\circ\text{C}$ , puis la valeur du coefficient  $d_{31}$  diminue brutalement. Cette diminution est due aux agitations thermiques qui sont responsables du désordre dans le matériau.

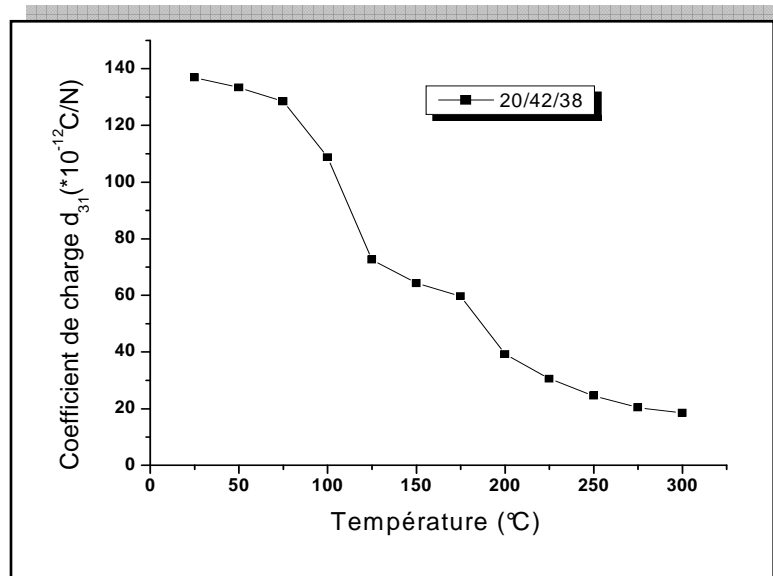


Figure III. 29 : Variation du coefficient de charge en fonction de la température

### III.3-6-3 La variation du coefficient piézoélectrique de tension $g_{31}$

#### ❖ En fonction de la température de frittage et du taux de Titane

Les courbes de la figure III. 30 (a), (b) présentent respectivement l'évolution du coefficient de tension  $g_{31}$  en fonction de la température de frittage et en fonction de la composition en Ti.

On note sur la figure III. 30 (a), que le coefficient  $g_{31}$  augmente avec l'augmentation de la température de frittage, cette augmentation peut être expliquée par l'augmentation de la taille des grains [35].

Sur la courbe  $g_{31} = f$  (la composition en Ti) de la figure III. 30 (b), on constate qu'en s'approchant de la frontière de phase, le coefficient de tension devient de plus en plus grand. A titre d'exemple  $g_{31} = 20,6\text{m.V/N}$  pour la composition N° 4 (20/39/41) et de  $23,51\text{m.V/N}$  pour la composition N° 5 (20/42/38).

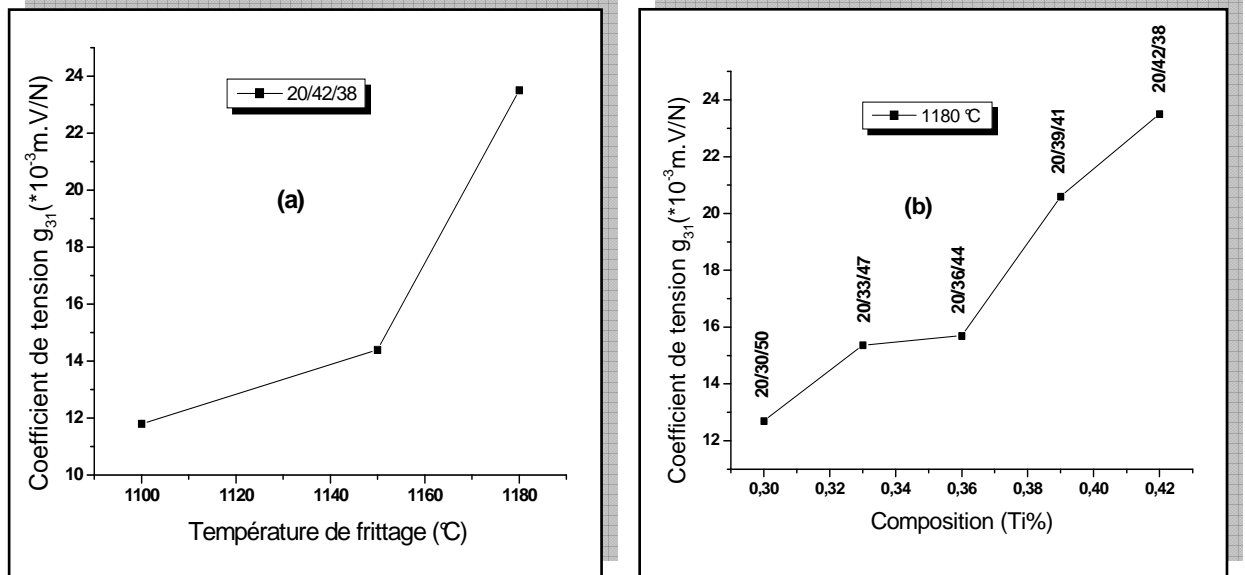


Figure III. 30 : Evolution du coefficient de tension en fonction de :

a) La température de frittage, b) la composition en Ti (%).

### ❖ En fonction de la température

L'étude de l'évolution du coefficient de tension  $g_{31}$  en fonction de la température pour la composition (20/42/38), à une température de frittage égale 1180 °C, est représentée sur la figure III. 31. On constate que ce coefficient diminue quand la température augmente. De manière générale les coefficients piézoélectriques évoluent contrairement en fonction de la température. Ce qui aurait pour conséquence une diminution des propriétés piézoélectriques des compositions.

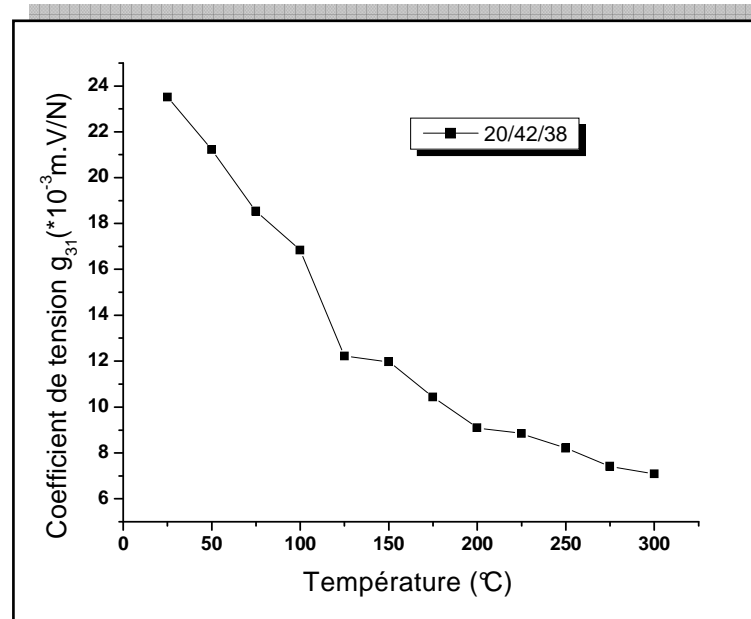


Figure III. 31 : Evolution du coefficient de tension en fonction de la température.



### III.3-7 Etude des propriétés mécaniques

#### III.3-7.1 Le facteur de qualité mécanique $Q_m$

##### ❖ Evolution de $Q_m$ en fonction de la température de frittage et du taux de Titane

L'évolution de facteur de qualité mécanique en fonction de la température de frittage ou en fonction de la composition en Ti est la même que celle pour  $d_{31}$  et  $g_{31}$ . C'est-à-dire, on observe une augmentation du facteur  $Q_m$  avec l'augmentation de la température de frittage pour prendre une valeur maximale à la température de frittage optimale 1180 °C (fig. III. 32-a) et une augmentation aussi avec le taux de Ti jusqu'à atteindre une valeur maximale pour l'échantillon N° 5 (20/42/38) près de la FMP (fig. III. 32-b).

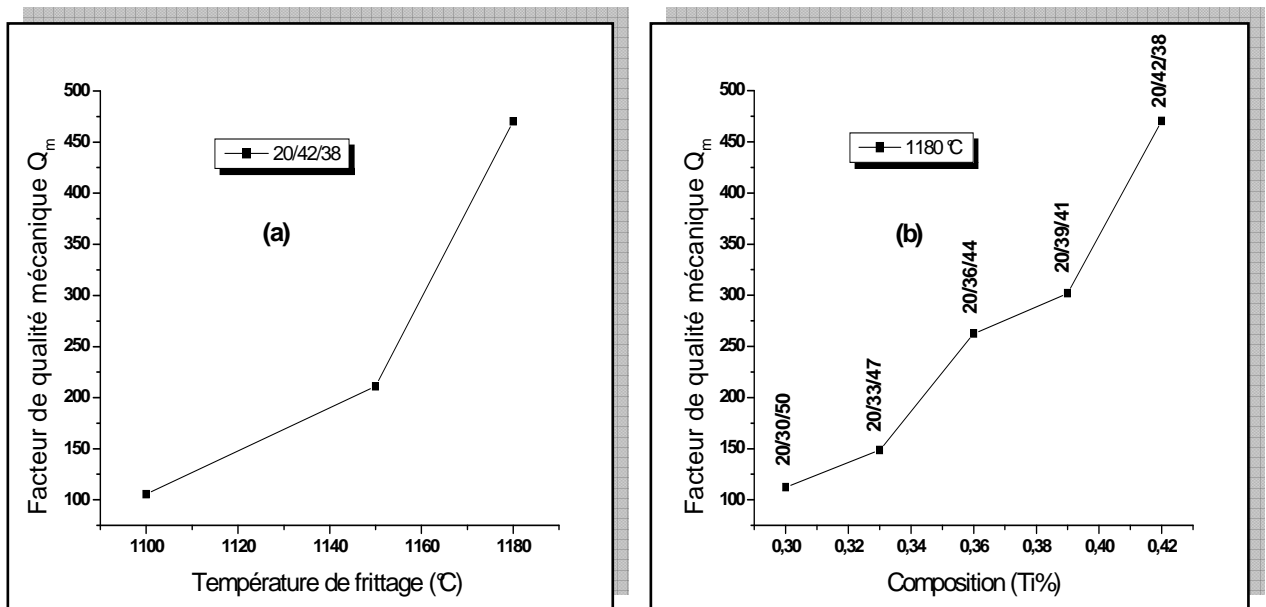


Figure III. 32 : Evolution du facteur de qualité mécanique en fonction de :

a) La température de frittage, b) la composition en Ti (%).

##### ❖ Evolution de $Q_m$ en fonction de la température

L'influence de la température sur le facteur de qualité mécanique  $Q_m$  est présentée sur la figure III. 33 pour la composition (20/42/38) à la température de frittage 1180 °C.

Cette courbe montre une diminution continue du facteur de qualité mécanique  $Q_m$  lorsque la température augmente.

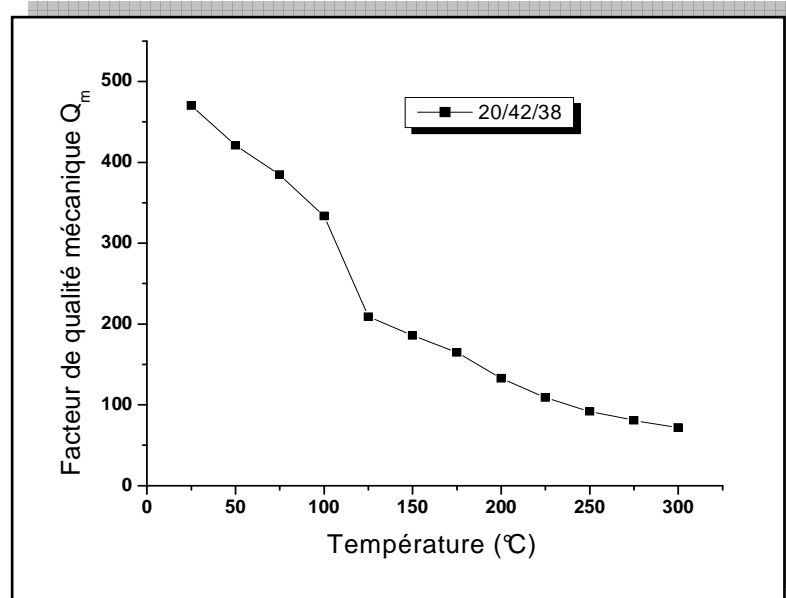


Figure III. 33 : Evolution du facteur de qualité mécanique en fonction de la température.

### III.3-7.2 Le module de Young E

#### ❖ Variation de E en fonction de la température de frittage

La figure III. 34, montre l'évolution du module du Young E en fonction de la température de frittage, les valeurs du module de Young E de l'échantillon diminuent au fur et à mesure que la température de frittage augmente et il atteint une valeur minimale à la température de frittage 1180 °C.

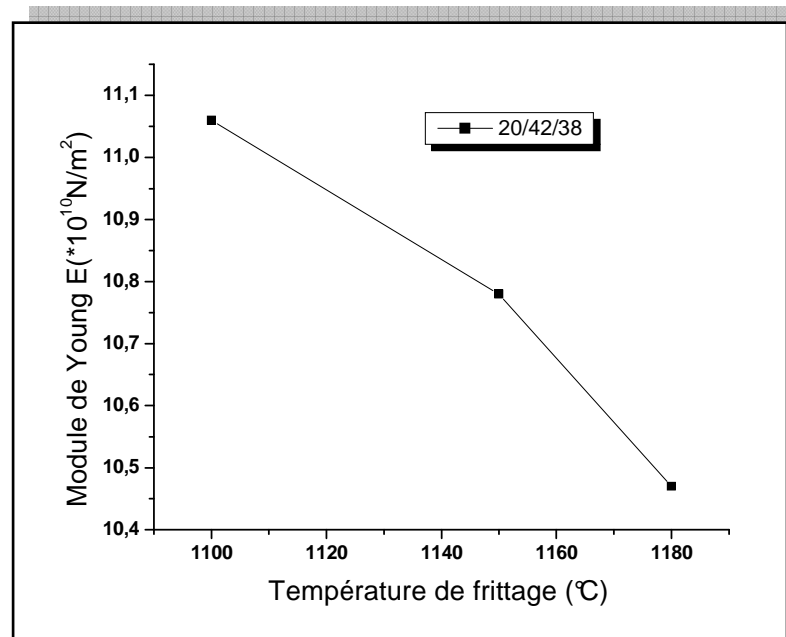


Figure III. 34: Variation du module de Young en fonction de la température de frittage

### ❖ Variation de E en fonction de la composition en Ti

L'évolution de module de Young E pour les échantillons frittés à 1180 °C, est représentée sur la figure III. 35, en fonction de la composition en Ti.

Cette courbe montre une diminution progressive du module de Young E avec l'augmentation de la composition en Ti jusqu'à atteindre une valeur minimale (pour l'échantillon N° 5 (20/42/38) au voisinage de la frontière morphotropique de phase.

La diminution de ce facteur pourrait être expliquée par l'augmentation progressive de la tétragonalité (augmentation du taux de Ti) et les forces d'attraction qui empêchent la vibration des dipôles [36].

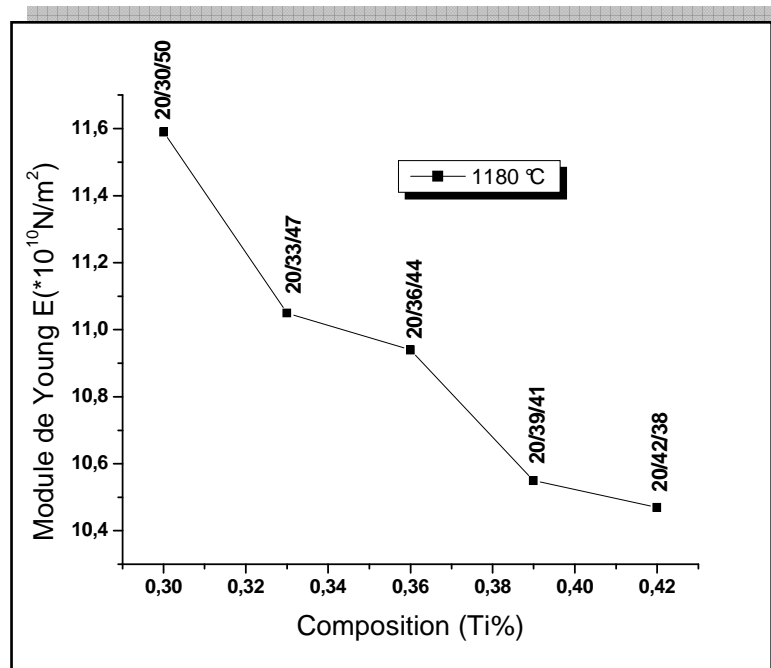


Figure III. 35: Variation du module de Young en fonction de la composition en Ti

### ❖ Variation de E en fonction de la température

La figure III. 36 montre la variation du module de Young en fonction de la température. Sur la courbe  $E = f(T)$ , on constate qu'il y a une diminution de ce module avec l'augmentation de la température.

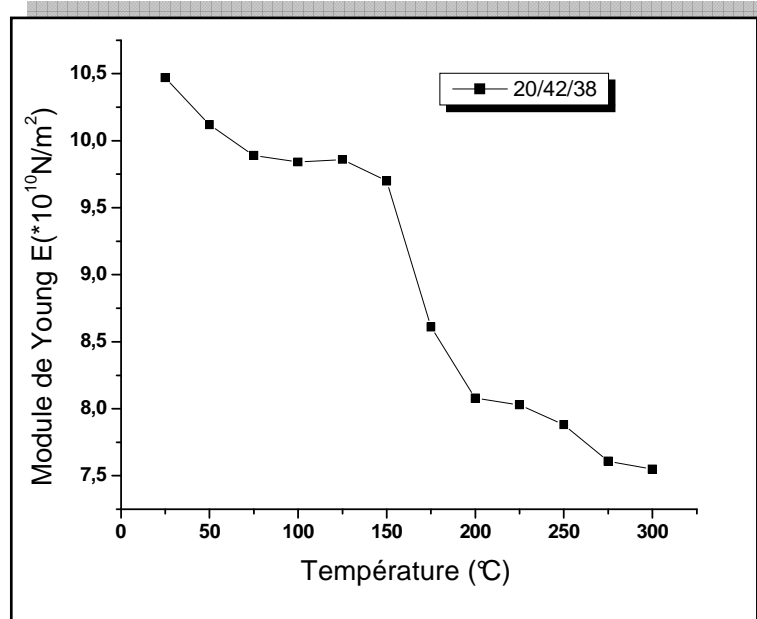


Figure III. 36: Variation du module de Young en fonction de la température.

### III.4- Conclusion

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

- La morphologie des céramiques
- La méthode DRX (analyse d'addition géométrique)
- Les caractérisations physiques (propriétés diélectrique, piézoélectriques et mécaniques).

Pour localiser les compositions des céramiques PZT correspondantes à la zone de coexistence des phases tétragonale-rhomboédrique (T+R) dans le système ternaire de formule générale :  $(80-x)\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-20\text{PbZrO}_3$ , où  $30 \leq x \leq 42$

Les structures cristallographiques des céramiques PZT ont été caractérisées par la méthode habituelle DRX. A partir de cette méthode nous avons montré la coexistence de la phase tétragonale-rhomboédrique (T+R) qui se trouve approximativement à  $x=39, 42$  à la température de frittage 1180 °C.

L'effet de la température de frittage sur la densité et la porosité a été étudié afin d'optimiser la température de frittage optimale qui correspond à la température 1180 °C.

L'étude de différents coefficients diélectriques, piézoélectriques et mécanique 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, le coefficient piézoélectrique de charge et le coefficient de couplage planaire, le facteur piézoélectrique de tension, le facteur de qualité mécanique et le module de Young.

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

Le facteur de dissipation diminué de façon continue avec l'augmentation de la composition de Ti.

La constante diélectrique, le facteur de qualité mécanique, le coefficient piézoélectrique de charge, le coefficient piézoélectrique de tension et le facteur de couplage électromécanique planaire présentent des valeurs maximales à  $x = 0,42$ . En revanche, le module de Young à une valeur maximale pour  $x = 0,42$ .

## *Références bibliographiques*

- [1] **B. V. HIREMATH, A. I. KINGON, J.V. BIGGERS**, *J. Am. Ceram, Soc.* 66, p790-793, (1983) .
- [2] **S. S. CHANDRATREYA ; R. M. FULTRATH AND J. A. PASK**, *J. Am. Ceram,Soc.* 64, p422-425, (1981).
- [3] **B. JAFF ; W. R. COOK, H. JAFF**, *piezoelectric ceramics. Academic Press London, U.K and N. Y*, (1971).
- [4] **K. KAKEGQWA, J. MOH, H. TAKAHASHI**. *Compositional fluctuation and Properties of Pb (Zr, Ti)O<sub>3</sub>. Solid State Commun. Vol [24] N° 11 (1977)769-772.*
- [5] **A. SINGH, S K. MISHRA, R LAL AND D. PANDEY**. *Coexistence of tetragonal and rhombohedral phases at the morphotropic phase boundary in PZT powders I. X-ray diffraction studies.Ferroelectrics, Vol.163. (1995) 103-113*
- [6] **P. ARI-GUR AND L. BENGUIGUI**, *X-ray study of the PZT solid solution near the morphotropic phase transition. Sol. Stat. Communn., 15 (1974) 1077- 1079.*
- [7] **O. TOMEJI , ET al**, *perovskite formation process in Pb(Ti, Zr)O<sub>3</sub>ceramics containing SiO<sub>2</sub>, Japan. (1973).*
- [8] **A .RICHARD ET al** , *J. Am Ceram, Sos.* 56 [9] , p486-488, (1973).
- [9] **L .BENGUIGUI**,*Solid state common, 11[6] , p825, (1972).*
- [10] **A. ISUPPOV**, *Sov. Phys Solid State 12, p 1084, (1970).*
- [11] **N. UCHIDA AND T. IKEDA**, *J. Appl. Phys, Japan 4, p 867, (1965).*
- [12] **A. I. KINGON, P. J. TERBLANCHEANDJ. B. CLARK**, *ceramics international 8, p 108,(1982).*

- [13] **KELLY, M. LEONARD, C. TANTIGATE AND A. SAFARI**, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 80 N° 4, P957, (1997).
- [14] **R. B. ATKIN AND R. M. FULRATH**, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 80 N° 5, P265, (1971).
- [15] **Z. KIGHELMAN**, *Films minces relaxeur-ferroélectriques à base de  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})$*   
*Élaboration, propriétés diélectriques et électromécaniques*, Thèse de doctorat  
*école polytechnique de Lausanne*, P 156, (2001).
- [16] **O. OHTAKA, R. VON DER MUHL, J. RAVEZ**, *Journal of the American ceramic Society*, Vol 78, N°3, P 805-808, (1995).
- [17] **A. I. KINGON, P. J. TERBLANCHE ET J. B. CLARK**, *ceramics intn*, 8 (1982) 108.
- [18] **L. CHUC**, *ouvrage Scien. Phys. Techn. L'IPH*, 62 (1986).
- [19] **H. R. RUKMINI, R. N. P. CHOUDHARY, D. L. PRABHAKARA**, *J. Phys. Chemis, Soli*, 61 (2000).
- [20] **W. CHAISAN, R. YIMNIRUN, S. ANANTA, D. P. CANN**, *Phase development and Dielectric properties of  $(1-x)Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3 - xBaTiO_3$  ceramics*, *Materials Science And Engineering B* 132, P300-306.(2006).
- [21] **T. TAKAASHI, H. YAMAMURA AND S. SHIRASAKI**, *Solid state communication* 24, P771, (1977).
- [22] **B. GUIFFARD**, *Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluore*. Thèse de doctorat, Lyon (1999).
- [23] **E. BOUCHER**, *Elaboration et caractérisation de céramique PZT bi-substitués et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique*. Thèse de doctorat, Lyon (2002).

- [24] **A. TAWFIK, M. BARKET**, *counter current compensation of double doped Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> piezoelectric ceramics*, *intercerm*, Vol. 40 N°. 4, p231, (1991).
- [25] **Z. HE, J. MA, R. Z. T. LI**, *J. Eur. Ceram, Soc.* 23, p1943-1947, (2003).
- [26] **Y.XU**, *Ferroelectric materials and their applications*, North- Holland, Amsterdam, (1991).
- [27] **A.NORWICK, B. BERRY**, *anelastic relaxations in crystalline solids*, New York, Academic press, p1-3, (1972).
- [28] **D.DAMJANOVIC**, *Rep. Prog. Phys*, Vol61, p1267-1324, (1998).
- [29] **Z. HE, J.M. R.ZHANG, T. LI**, *Fabrication and characterization of bilayered Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Based ceramics*, *materials Letters* 56, (2002).
- [30] **Z. HE, J. M. R. ZHANG**, *Ceram. Int.* 30, p1353-1356, (2004).
- [31] **W. HEYWANG, Z. ANGEW**, *Phys.* 19, p473, (1965).
- [32] **V. A. ISUPOV**, *Soviet phys. Solid state* 10, p989, (1968).
- [33] **A. Y. DANTSIGER, E. G. FESENKO**, *J. Phys. Soc, Japan*, 28, p325, (1970).
- [34] **C. A. RANDALL, N. KIM, J. P. KUCERA, W. CAO, T. R. SHROUT**, *J. Am. Ceram. Soc.* 81, p683, (1998).
- [35] **K. OKAZAKI, N. NAGATA**, *J. Am. Ceram, Soc.* 56, p83, (1973).
- [36] **A. BOUTARFAIA, S. E. BOUAOUD**, *Ceram. Int.* 22, p281-286, (1996).



## **Conclusion générale**

Le travail effectué durant ce présent mémoire 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  $x$  et effectuant des substitutions en site B de la structure pérovskite par un mélange des dopants accepteurs et donneurs ( $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). Ainsi notre objectif est de synthétiser de nouveaux matériaux présentant des propriétés électriques intéressantes.

Cette étude traite donc, deux parties principales : la première partie concerne la synthèse des PZT-CNS 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 physique (propriétés diélectriques, piézoélectriques et mécaniques) de système ternaire de formule générale :  $(0.80-x)\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Sb}_{3/5})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3-0.20\text{PbZrO}_3$  où  $30\% \leq x \leq 42\%$ . L'objectif essentiel est la détermination de la frontière morphotrope de phase (FMP) où coexistent les deux phases tétragonale et rhomboédrique. Plusieurs analyses sont utilisées pour l'identification morphologique et structurale telles que : la microscopie électronique à balayage et la diffraction des rayons X. des mesures électriques en fonction de plusieurs paramètres ont été réalisées par des méthodes simples directes mais précises.

### **Principaux résultats obtenus**

#### **1. du point de vue morphologique et structurale**

A partir de l'analyse des spectres des RX, la frontière morphotrope de phase où coexistent les deux phases (T+R) se trouve approximativement à  $x = 39 - 42$ , la ligne de transition a tendu vers les régions riches en Titane.

L'effet de la température de frittage sur la densité et la porosité a été étudié afin d'atteindre la température de frittage optimale. Cette température ( $1180\text{ }^\circ\text{C}$ ) correspond à la valeur maximale de la densité, donc la valeur minimale de la porosité et correspond aussi au produit de meilleure qualité. Les paramètres de maille des deux structures tétragonale et rhomboédrique varient avec la température de frittage et la variation du rapport  $\text{Zr}/\text{Ti}$  dans la matrice.

## 2. du point de vue physique

La réponse diélectrique, piézoélectrique et mécanique en fonction des différents paramètres (taux de Ti, température, fréquence) des PZT-CNS près de la FMP est optimale pour les taux de titane  $Ti = 39\%$  (échantillon N°) et  $Ti = 42\%$  (échantillon N°5)

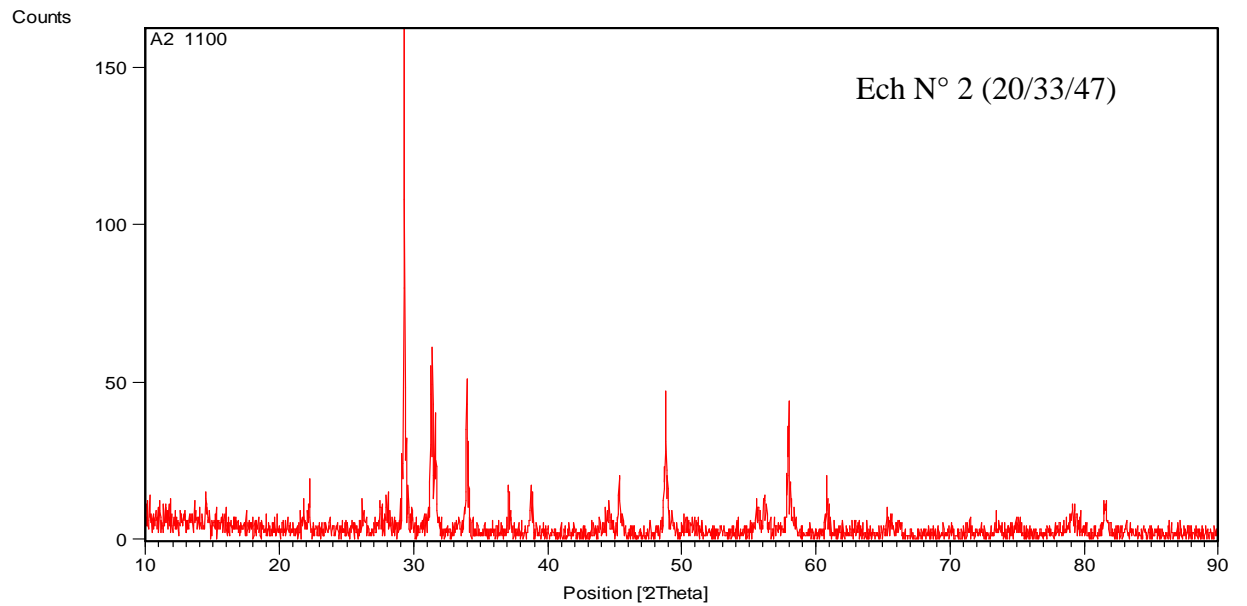
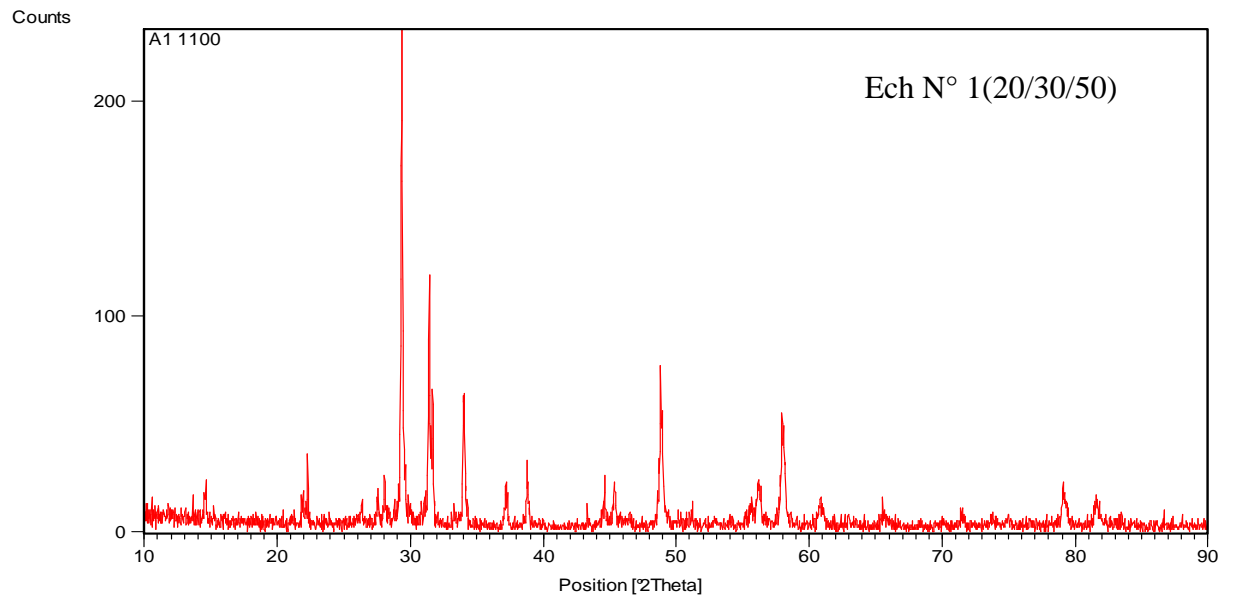
Les résultats de mesure à la température ambiante des différentes propriétés physique de la composition N° 5 frittés à la température optimale  $1180\text{ }^{\circ}\text{C}$  sont résumés dans le tableau ci-dessous

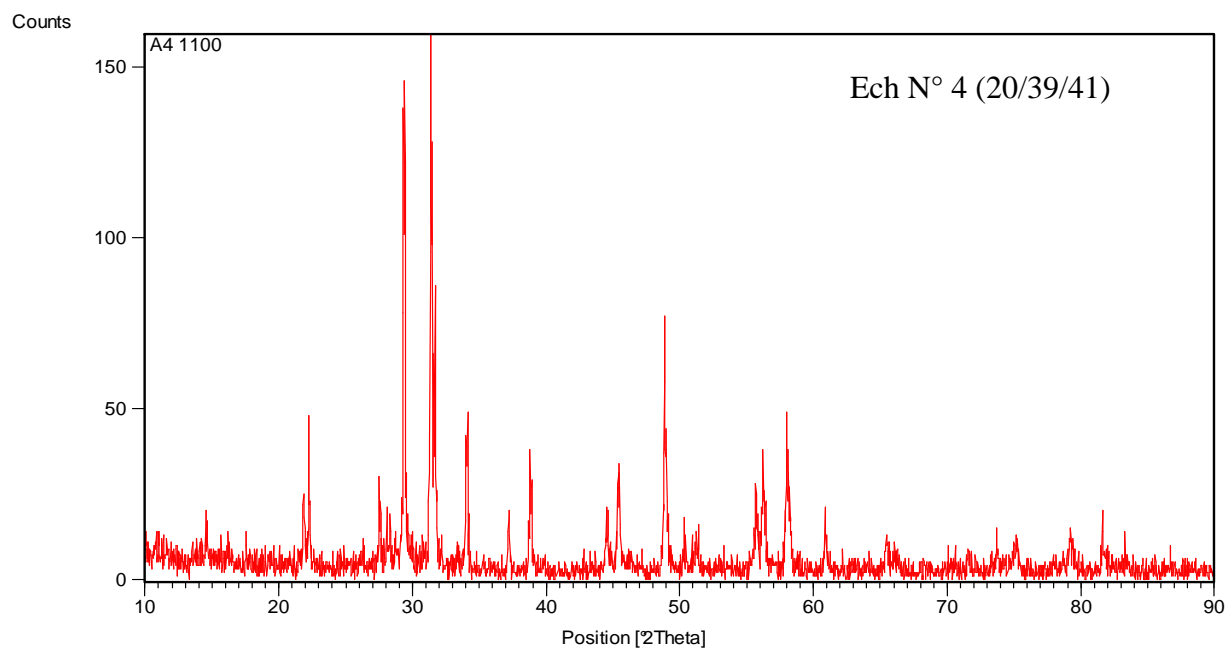
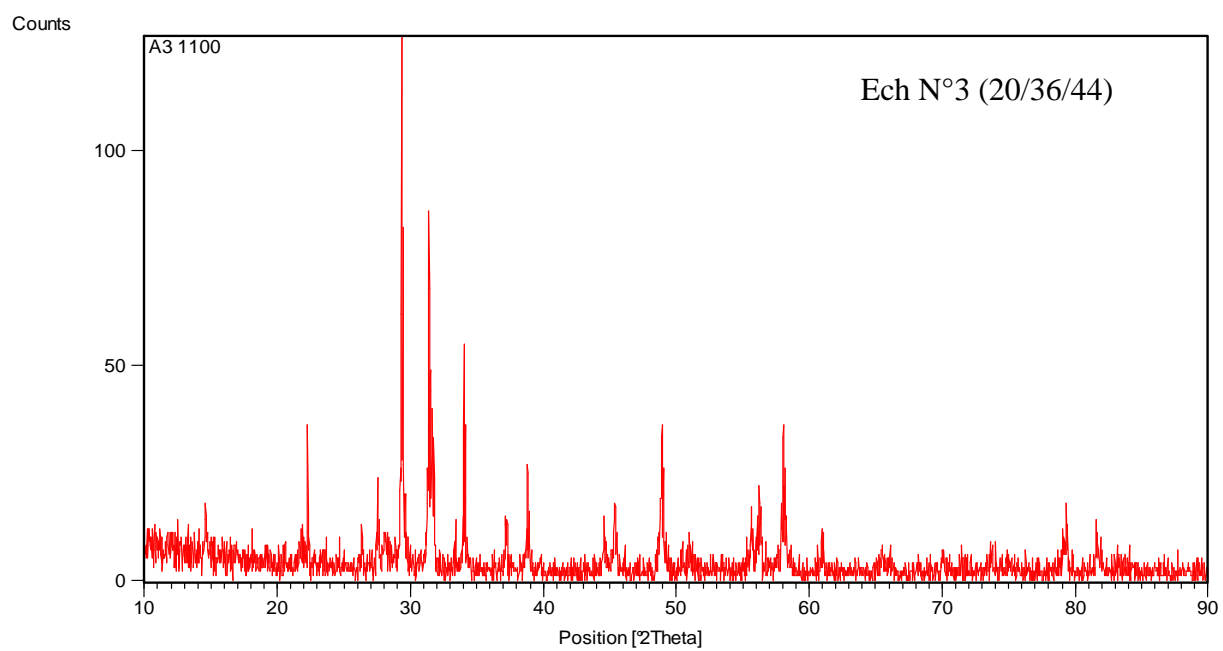
| Grandeurs physique                       | $0,20\text{PbZrO}_3\text{-}0,42\text{PbTiO}_3\text{-}0,38\text{Pb}(\text{Cr}_{1/5}\text{Ni}_{1/5}\text{Sb}_{3/5})\text{O}_3$ |
|--|--|
| $\epsilon_r$ à $T_{\text{amb}}$          | 290,15   |
| $\epsilon_r$ à $T_c$                     | 4262,48  |
| $T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )             | 340  |
| $\text{tg}\delta$                        | 0,1162   |
| $\rho$ ( $\cdot 10^6$ Ohm.cm)            | 5,079  |
| $d_{31}$ ( $\cdot 10^{-12}$ C/N)         | 136,86   |
| $g_{31}$ ( $10^{-3}$ m.V/N)              | 23.51  |
| $Q_m$                                    | 470,22   |
| $K_p$ (%)                                | 0,8827   |
| $E$ ( $\cdot 10^{10}$ N/m <sup>2</sup> ) | 10,47  |

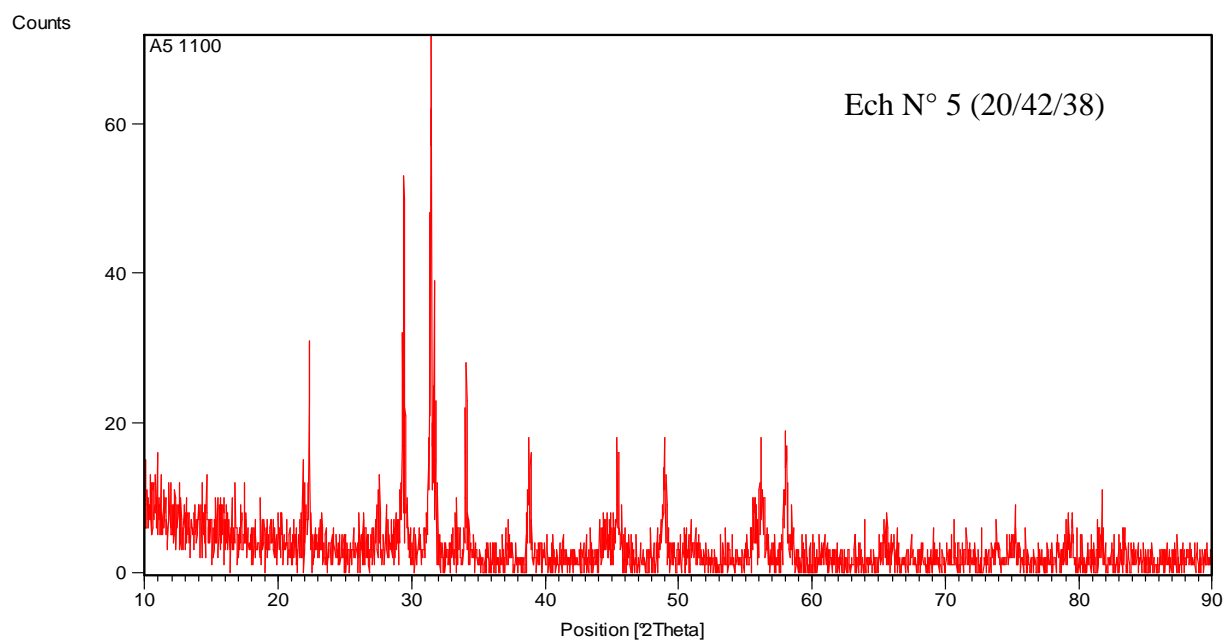
En conclusion, les résultats obtenus pour la composition PZT-CNS frittés à 1180 °C près de la FMP sont :

- ❖ Un faible facteur de distorsion de 1,014.
- ❖ Forte densité 7,435g/cm<sup>3</sup> (92.93% de la densité théorique).
- ❖ Faibles permittivité diélectrique  $\epsilon_r$  de 4262,48.
- ❖ Forte rigidité diélectrique (5,2V/mm).
- ❖ Faible pertes diélectrique 0,1162.
- ❖ Forte réponse piézoélectrique par exemple un facteur de couplage électromécanique ( $K_p$ ) de 0,8827.

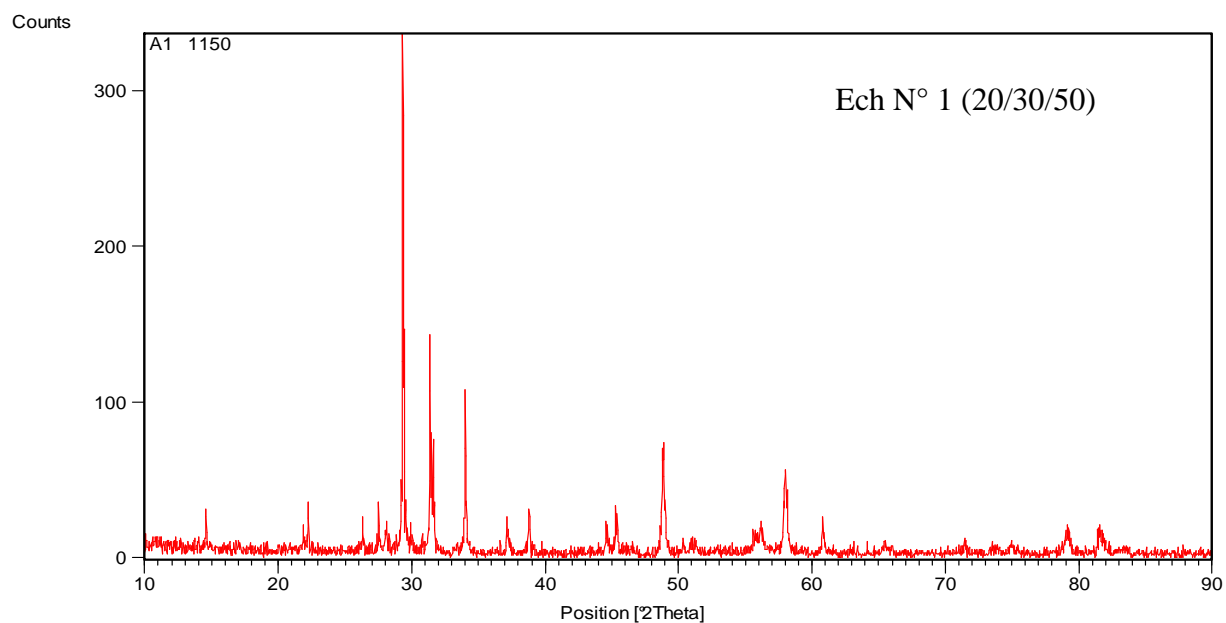
Les diagrammes de DRX de l'ensemble des échantillons frittés à 1100 °C

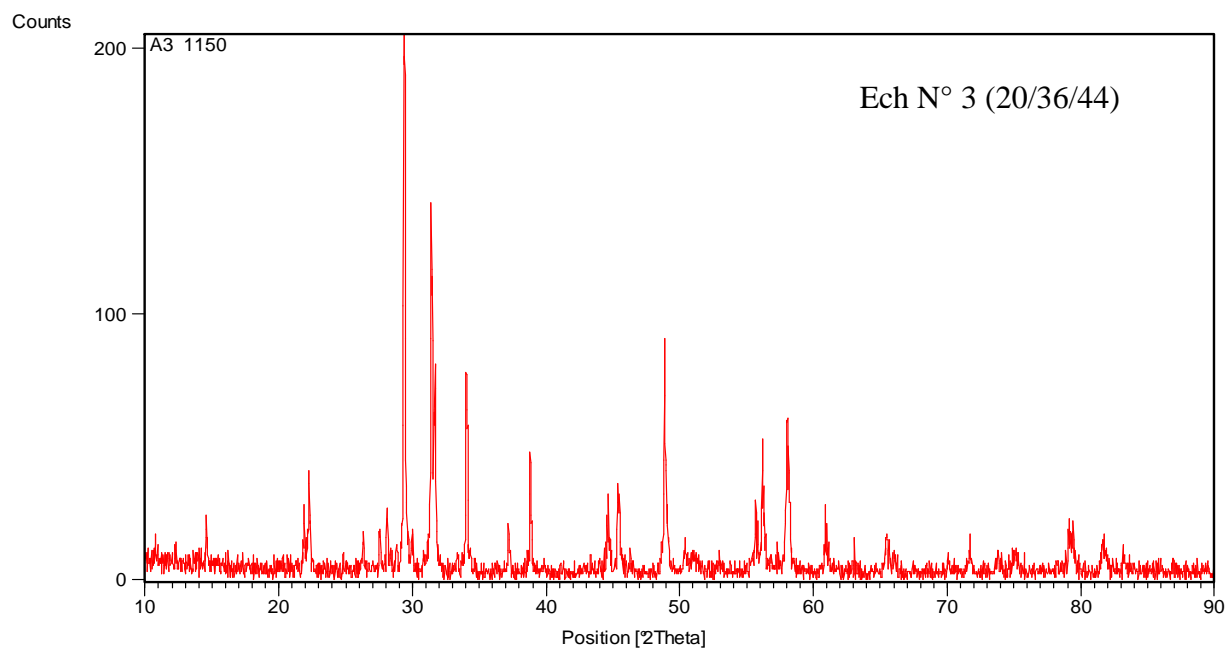
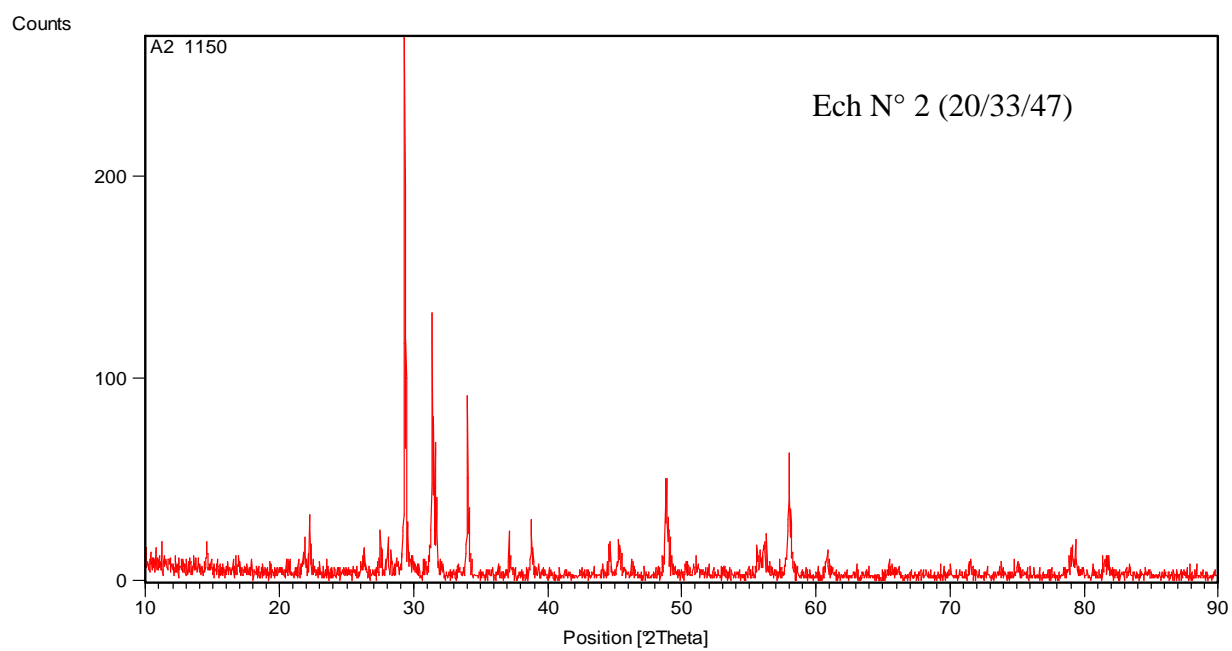


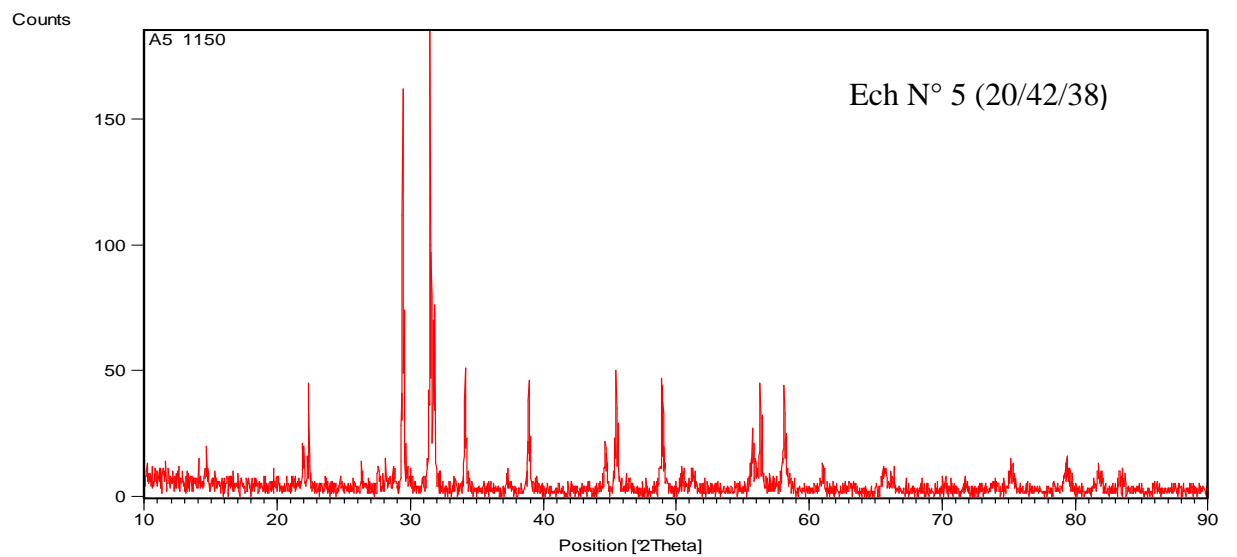
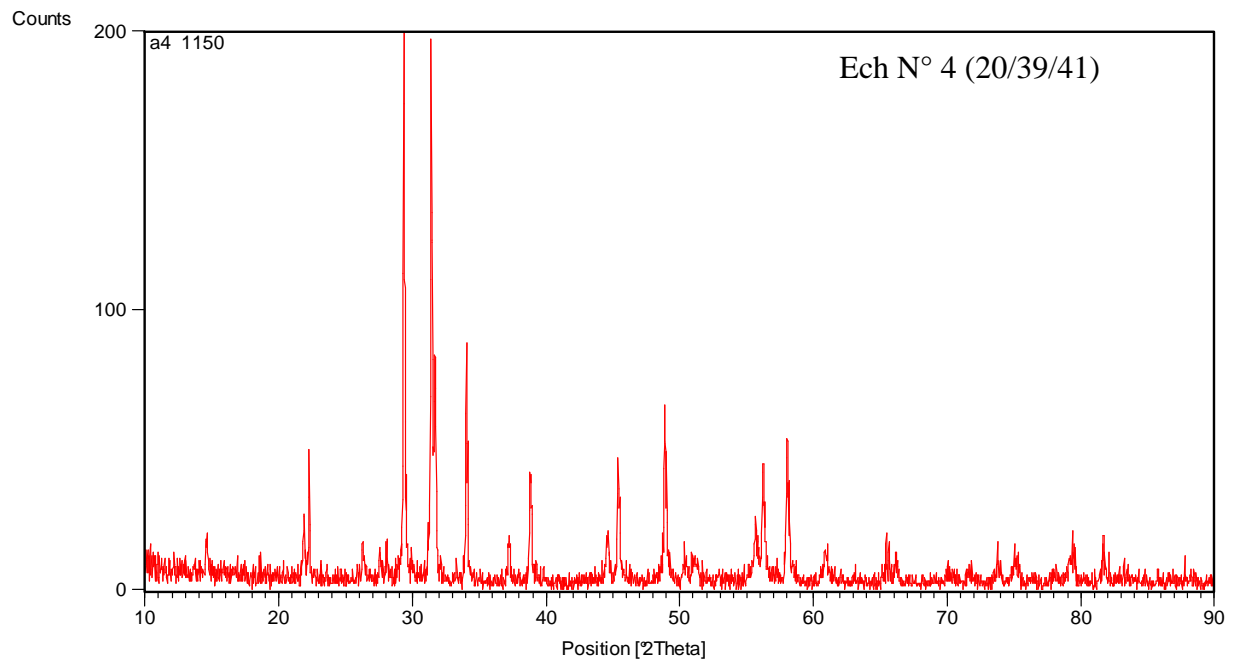




Les diagrammes de DRX de l'ensemble des échantillons frittés à 1150 °C

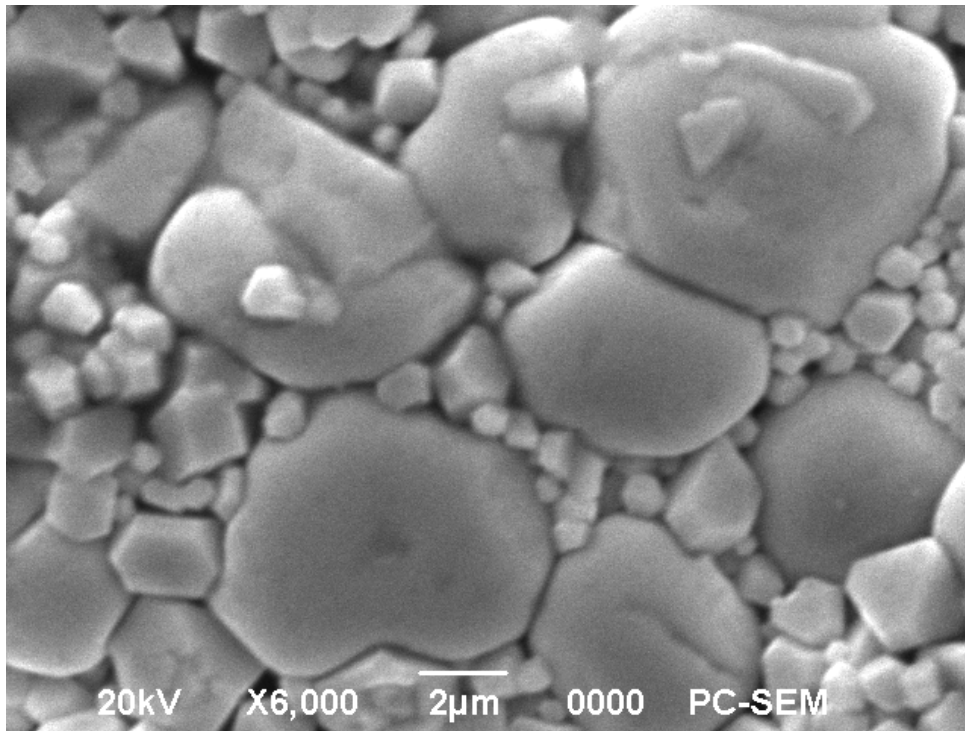




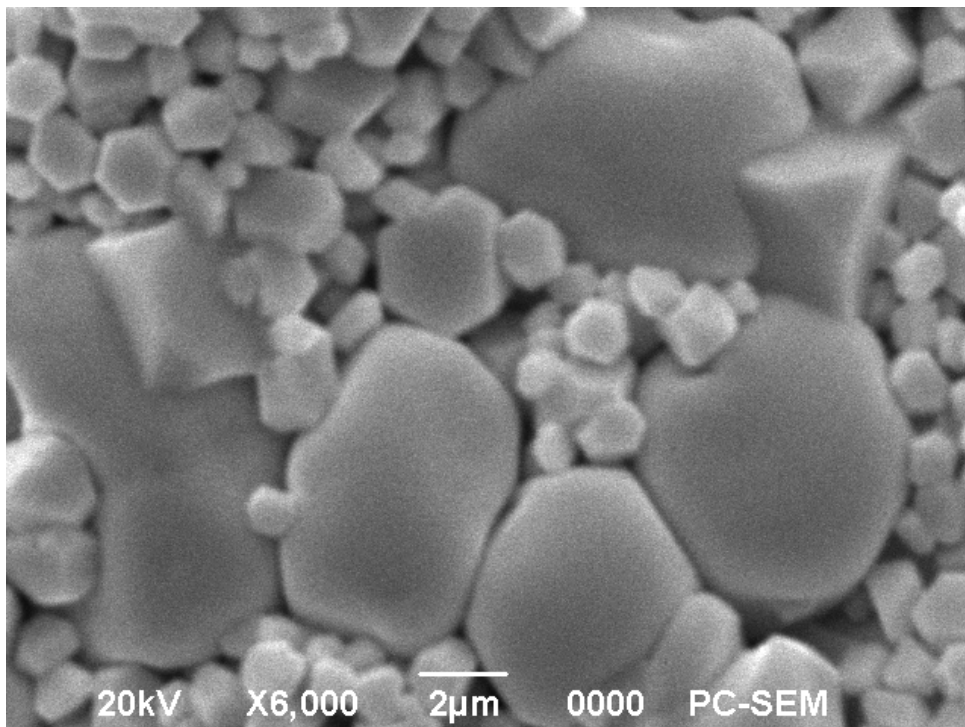




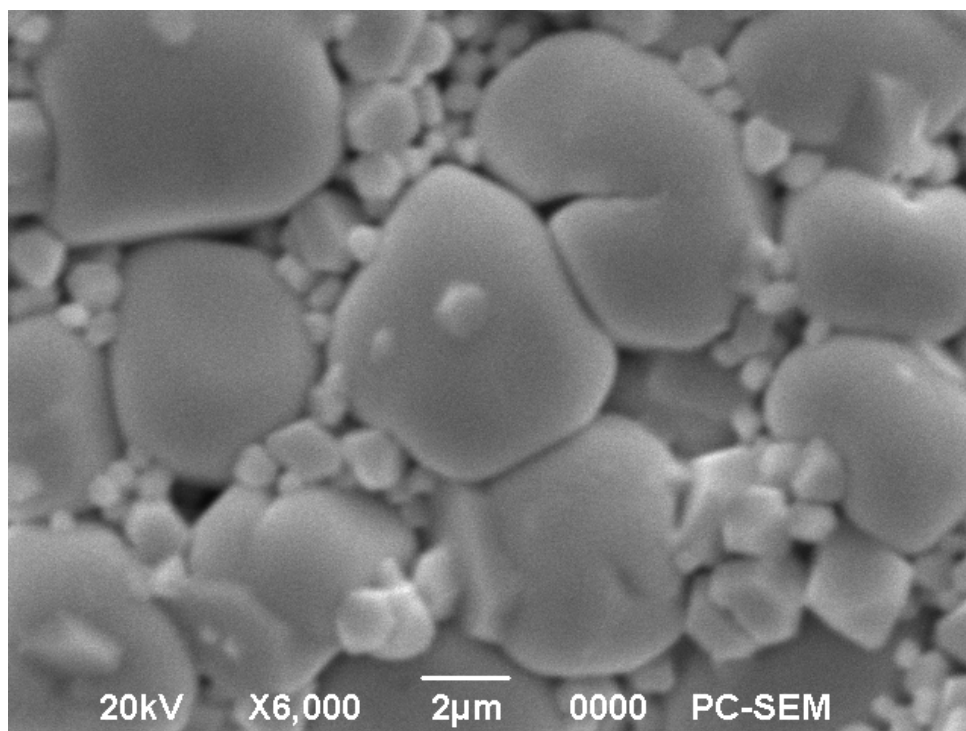
Représentation de la surface (MEB) de quelques échantillons de PZT-CNS frittés à 1100, 1150, et 1180 °C



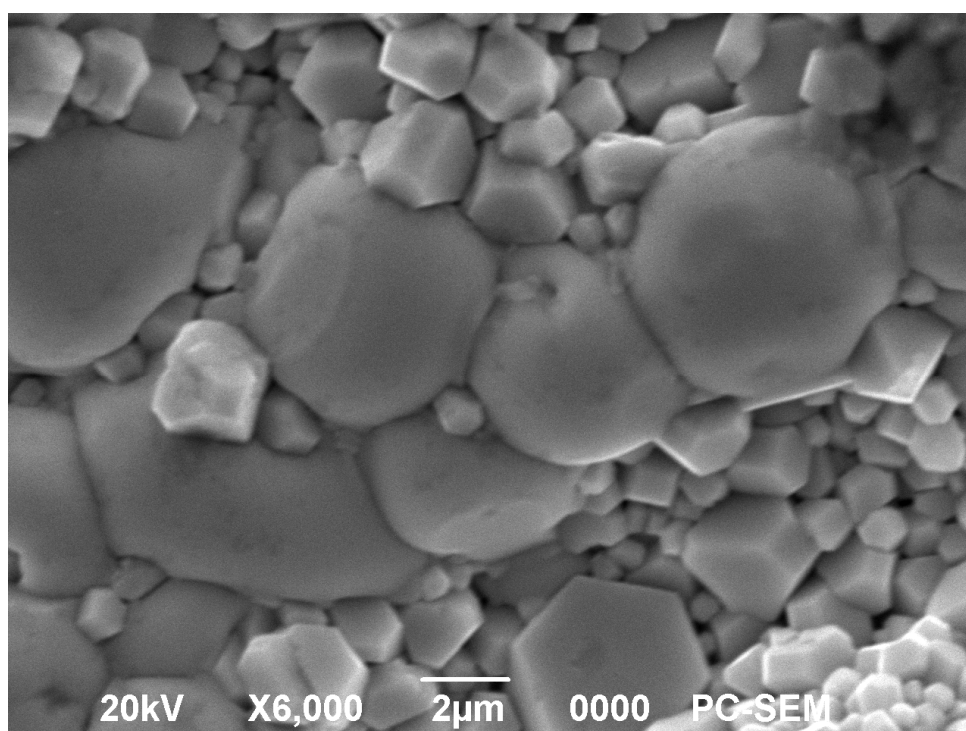
Ech N° 1 fritté à 1150 °C



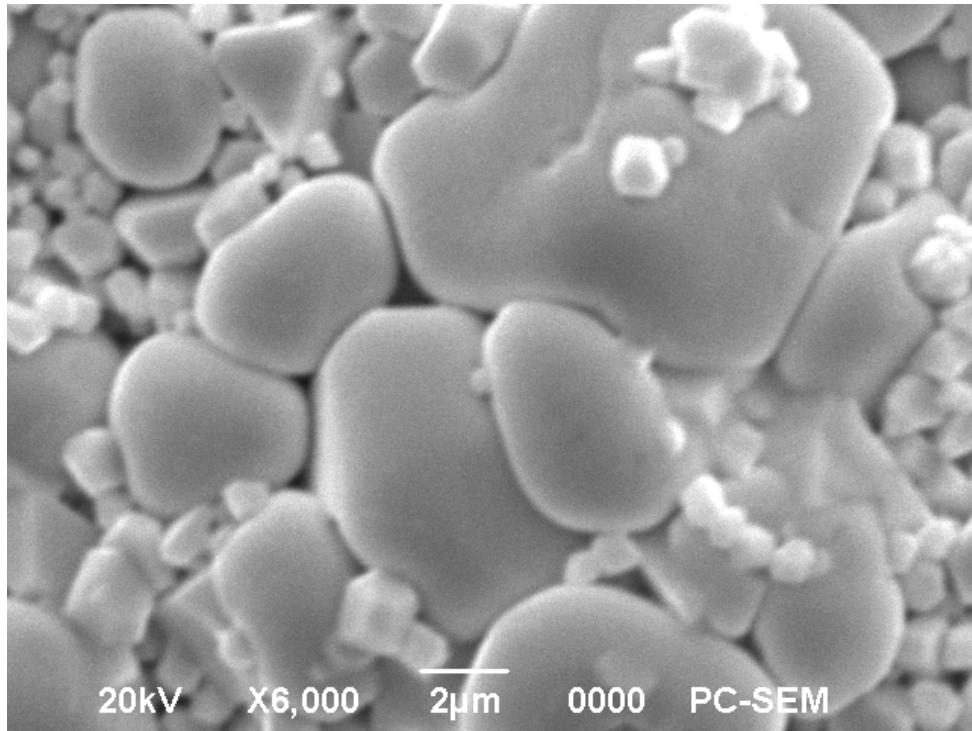
Ech N° 1 fritté à 1180 °C



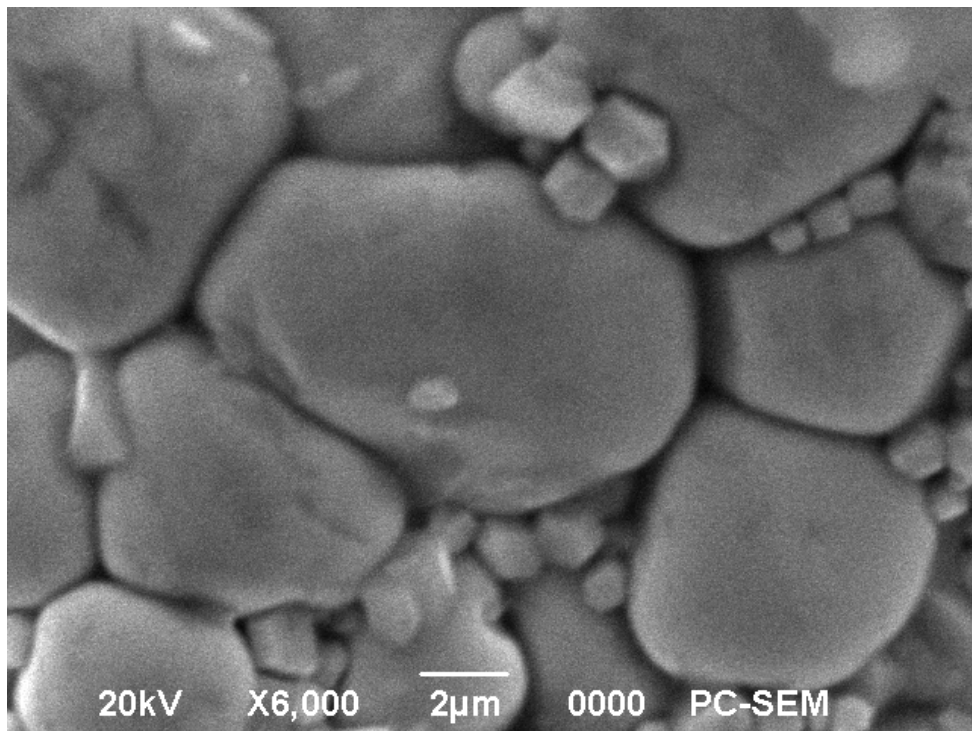
Ech N° 2 fritté à 1150 °C



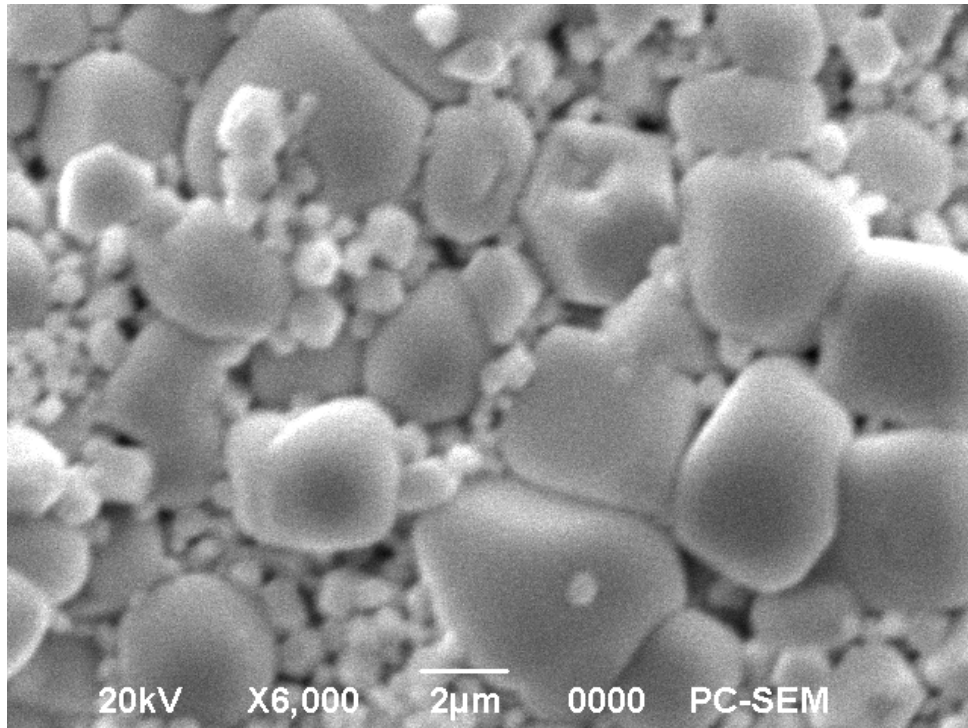
Ech N° 2 fritté à 1180 °C



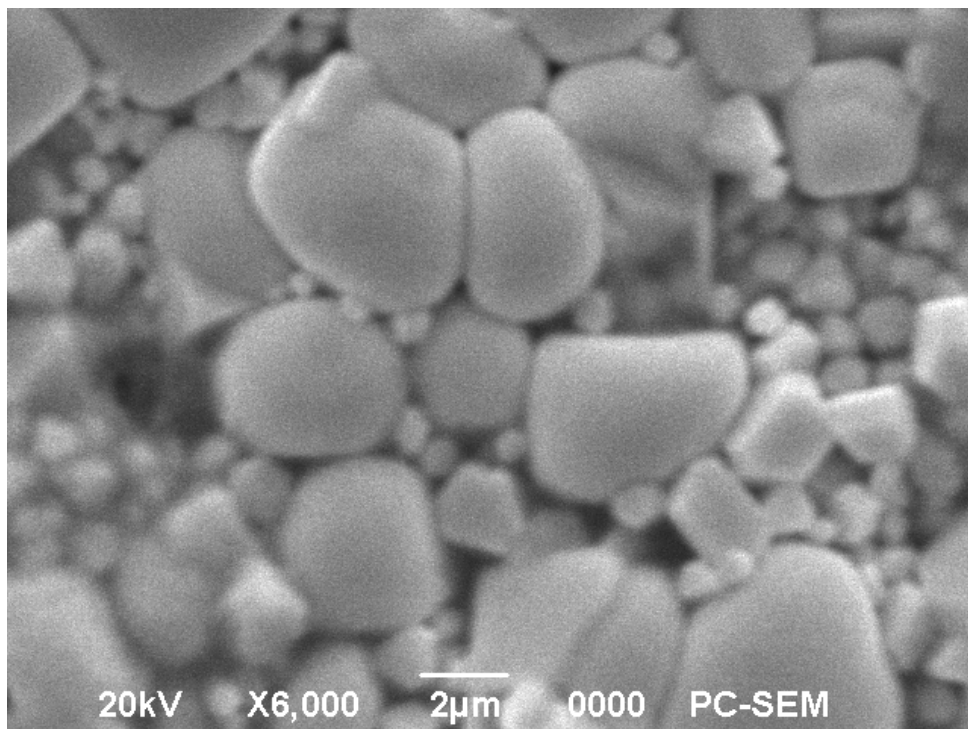
Ech N° 3 fritté à 1150 °C



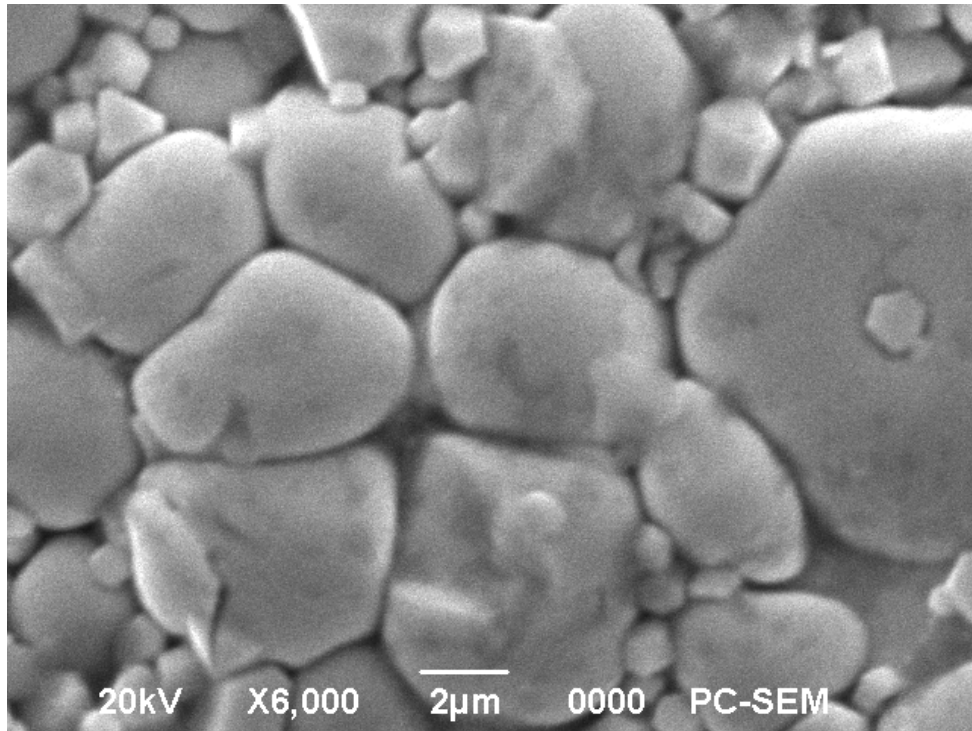
Ech N° 3 fritté à 1180 °C



Ech N° 4 fritté à 1100 °C



Ech N° 4 fritté à 1150 °C



Ech N° 4 fritté à 1180 °C